

MINISTÉRIO DA SAÚDE
FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ
ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA SERGIO AROUCA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM SAÚDE PÚBLICA

ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS: UMA ANÁLISE
DA CORRELAÇÃO ENTRE A AERAÇÃO E A EMISSÃO DE
ÓXIDO NITROSO

Andrezza de Souza Piccoli

Orientadora: Débora Cynamon Kligerman
Segundo Orientador: William Zamboni de Mello

RIO DE JANEIRO, 2010

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ
ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA SERGIO AROUCA

PROGRAMA DE MESTRADO EM SAÚDE PÚBLICA

Dissertação apresentada ao
Programa de Mestrado em Saúde
Pública com subárea em
Saneamento Ambiental como parte
dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Saúde Pública.

RIO DE JANEIRO - BRASIL

ANDREZZA DE SOUZA PICCOLI

**ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS: UMA ANÁLISE
DA CORRELAÇÃO ENTRE A AERAÇÃO E A EMISSÃO DE
ÓXIDO NITROSO**

Dissertação apresentada
ao Programa de Mestrado
em Saúde Pública com
subárea em Saneamento
Ambiental como parte dos
requisitos para obtenção do
título de Mestre em Saúde
Pública.

BANCA EXAMINADORA

Débora Cynamon Kligerman
ENSP / FIOCRUZ

William Zamboni de Mello
UFF

Odir Clécio da Cruz Roque
ENSP / FIOCRUZ

Maria Silvia Muylaert de Araújo
UFRJ / COPPE

**RIO DE JANEIRO
2010**

A todos que comigo lidaram nesta jornada.
Que conviveram ao meu redor e que de
alguma forma possuem um pouco de
responsabilidade por tudo que nas linhas
seguintes está escrito. Ao meu marido
Rodrigo, que me acompanhou nesta jornada e
que ainda me acompanhará em
inúmeras outras.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof. Dr. Débora Cynamon Kligerman que não só me orientou na pesquisa, mas permitiu que ao longo de nossa jornada me ensinasse muitas coisas também a respeito da vida com sua “energia”.

Ao meu também orientador Prof. Dr. William Zamboni de Mello, que aos poucos me fez rever como a química pode ser interessante e importante e pode caminhar junto com a biologia.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com a pesquisa: Jaime Lopes da Mota Oliveira, Marcelo Santos Sampaio, Sandra Ferreira de Oliveira e Letícia Alves da Silva, técnicos do laboratório do DSSA, pelo auxílio na realização das análises. Ao Renato Pereira Ribeiro (PIBIC / FIOCRUZ) não só pelas coletas e análises, mas por toda a sua paciência e disposição para a realização das atividades referentes à pesquisa.

Aos mestres que ao longo de minha vida, durante a minha formação, me tornaram a técnica -bióloga sobretudo professora que sou hoje, em especial aos mestres do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental (ENSP/FIOCRUZ). Ao Prof. Odir Clécio da Cruz Roque por ter orientado a escolha da ETE e ao Prof. Paulo Guimarães Barrocas, pelo estímulo na escolha da pesquisa mostrando-me capaz e por algumas vezes enfrentar o meu lado demasiado crítico.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior , pela concessão de bolsa para que a realização do Mestrado fosse possível e ao CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio para o desenvolvimento da pesquisa de campo.

À minha família principalmente Sylvio Eduardo de Souza e Neusa Pinto de Souza, meus avós e amigos, que sempre foram meu esteio e minha

referência. Aos meus irmãos Marco Aurélio de Souza Piccoli e Carlos Gustavo de Souza Piccoli, pelo amor que sempre nos uniu e por terem lutado comigo conseguindo quebrar paradigmas mostrando o quanto somos fortes e capazes.

Mas duas pessoas foram totalmente o meu estímulo e força para começar e continuar: minha mãe e meu marido.

À Silvia Maria Pinto de Souza, a mãe, por sempre ter sido referência para mim. Por ser a mulher que mostrou que não existe “se” ou “não consigo” na nossa vida, que me ensinou a ser uma mulher de garra com sua luta diária para criar seus filhos, apesar de tudo. Por mostrar que a mulher é capaz de tudo, que não existem fronteiras quando se deseja muito e quando se luta incansavelmente.

Ao Rodrigo Corrêa Carvalho, o amigo marido, que me mostrou que é possível ser feliz, por contribuir imensamente pela transformação da mulher que sou hoje. Com certeza por agüentar todo o meu sofrimento nas horas em que eu achava que não conseguiria dar conta de tudo que eu fazia ao mesmo tempo e pelo amor e carinho dedicados.

O meu carinho a todos vocês é imensurável, nunca vou esquecer tudo que aprendi com cada um.

Não posso me furtar a agradecer a Deus e a todos os espíritos e energias que confluíram ao meu favor, dando-me forças e estrutura física, mental e emocional para resistir a tudo. Agradeço a mim mesma por ter perseverado, por ter tido força de vontade, por ter me mostrado capaz quando todos acreditavam que não seria possível. Por ter tido paciência para lidar com todos, mesmo quando ela já se encontrava ao ponto do esgotamento.

Mais uma jornada termina... ou será que é mais uma que se inicia? Que venha a próxima batalha que eu estou pronta... sempre estarei!

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas,
alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se a derrota,
do que formar fila com os pobres de espírito
que nem gozam muito nem sofrem muito,
porque vivem nessa penumbra cinzenta
que não conhece vitória nem derrota.”

Theodore Roosevelt

“Há homens que lutam um dia, e são bons;
há outros que lutam um ano, e são melhores;
há aqueles que lutam muitos anos, e são muito bons;
porém há os que lutam toda a vida
estes são os imprescindíveis.”

Bertold Brecht

RESUMO

Em inúmeras ações humanas ocorrem emissões de gases que podem contribuir sobremaneira para o aumento na concentração dos gases estufa, dentre eles o óxido nitroso, acarretando danos ambientais locais e globais. Na busca de contribuir para o entendimento das causas para as mudanças climáticas globais há necessidade de compreender e conhecer os fluxos de óxido nitroso emitidos por diversos setores da atividade humana, inclusive em Estações de Tratamento de Esgoto.

Aliando à técnica aspectos ambientais importantes a serem considerados no planejamento para implantação de uma tecnologia de tratamento de esgotos e proporcionando uma integração de campos de conhecimento, o estudo tem como objetivo analisar a correlação entre a aeração e a emissão de óxido nitroso em sistema de tratamento de esgotos.

Tendo como metodologia o estudo de caso em Estação de Tratamento de Esgotos na Região Serrana do Estado do RJ, a pesquisa é caracterizada como pesquisa bibliográfica documental, exploratória e descritiva, com análises realizadas em laboratório. Este estudo é original em países tropicais, sendo o único estudo anterior feito na Universidade de New Hampshire / EUA em 1995. Visa, portanto, contribuir com a atualização de dados referentes às Mudanças Climáticas, possibilitando o aprofundamento futuro do tema.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de esgotos, óxido nitroso, emissões, países tropicais.

ABSTRACT

In many human actions occurring gas emissions that can contribute significantly to the increased concentration of greenhouse gases, among them the oxide, causing environmental damage locally and globally. In seeking to contribute to the understanding of the causes of global climate change need to know and understand the flow of nitrous oxide emitted by various sectors of human activity, including waste treatment stations.

Combining the technical environmental aspects to be considered in planning for deployment of a technology for treating wastewater and providing an integration of fields of knowledge, the study aims to analyze the correlation between the aeration and the emission of nitrous oxide system in wastewater treatment.

Since the methodology as a case study in Station Sewage Treatment in the mountainous region of the state of RJ, the search is characterized as documentary literature, exploratory and descriptive, with analysis performed in the laboratory. This study is unique in tropical countries, the only previous study of the University of New Hampshire / USA in 1995. Aim, therefore contribute to the updating of data to climate change, enabling the further development of the theme.

KEYWORDS: wastewater treatment, nitrous oxide emissions, tropical countries.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fixação do nitrogênio entre os ambientes e a atmosfera.....	12
Tabela 2 – Incidência / prevalência das principais doenças veiculadas por água e/ou insetos vetores – Distribuição por região brasileira.....	22
Tabela 3 – Rede de abastecimento de água, esgotamento sanitário e coleta de lixo – Perfil comparativo (2002 – 2006) a partir de dados da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios.....	23
Tabela 4 – Percentual da taxa de acesso ao esgotamento sanitário em rede no Brasil – Perfil comparativo por Estado (1992 – 2006) a partir de microdados da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios (IBGE).....	24
Tabela 5 – Idade do lodo em diferentes metodologias de tratamento por lodos ativados.....	29
Tabela 6 – Eficiência do tratamento: Concentrações típicas médias (mg/L).	54
Tabela 7– Valores Típicos de parâmetros de carga orgânica (mg/L) no esgoto.....	54
Tabela 8 – Dados obtidos quanto à DQO.....	55
Tabela 9 – Dados obtidos quanto aos sólidos sedimentáveis.....	56
Tabela 10 – Dados obtidos quanto à análise de fósforo.....	57
Tabela 11– Dados obtidos quanto à análise de compostos de nitrogênio....	59
Tabela 12 – Dados obtidos referentes às medições com a sonda.....	61
Tabela 13 – Média dos fluxos de N ₂ O no tanque de aeração durante a etapa de aeração (1 hora) do ciclo de aeração intermitente.....	73
Tabela 14 – Tamanho das bolhas por difusor e a eficiência na transferência de Oxigênio.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das perdas de nitrogênio em cadeia de produção vegetal.....	13
Figura 2 - Demonstração da influência antropogênica nas alterações da temperatura global	15
Figura 3 - Representação esquemática dos gases do efeito estufa e sua ação na atmosfera.....	17
Figura 4 - Evolução temporal (1979 – 2005) da concentração do ozônio estratosférico.....	19
Figura 5 - Projeção da produção de N ₂ O comparado a outras substâncias depletoras de ozônio.....	20
Figura 6 - Representação esquemática do sistema de tratamento por lodos ativados a partir da entrada do afluente até a liberação do efluente nos corpos hídricos.....	28
Figura 7 - Representação da cinética do crescimento bacteriano.....	33
Figura 8 - Entrada de ETE: Gradeamento, caixa de areia e calha Parshall.....	36
Figura 9 - Vista superior em ETE: Digestor de lodo, tanque de aeração (A, B e C), decantador e calha de retorno do lodo (Direita a esquerda).....	38
Figura 10 - Câmara estática em leito de secagem.....	39
Figura 11 - Visualização esquemática de câmara estática.....	40
Figura 12 - Funil emborcado.....	41
Figura 13 - Representação esquemática do funil emborcado.....	42
Figura 14 - Equilíbrio em headspace.....	43
Figura 15 - Esquema da metodologia Aplicada.....	44
Figura 16 - Sonda multiparâmetro HI9828.....	45
Figura 17 - Compostos de nitrogênio.....	58
Figura 18 - Representação esquemática da difusão de N ₂ O na interface esgoto-atmosfera	61

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Fluxos de N ₂ O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração: Dia 22 de agosto.....	63
Gráfico 2 – Fluxos de N ₂ O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração: Dia 23 de agosto.....	63
Gráfico 3 – Fluxos de N ₂ O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração: Dia 24 de agosto.....	64
Gráfico 4 – Fluxos de N ₂ O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração: Dia 25 de agosto.....	64
Gráfico 5 – Fluxos de N ₂ O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração: Dia 26 de agosto.....	65
Gráfico 6 – Fluxos de N ₂ O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração: Dia 27 de agosto.....	65
Gráfico 7 – Concentrações de N ₂ O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 23 de agosto.....	67
Gráfico 8 – Concentrações de N ₂ O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 24 de agosto.....	67
Gráfico 9 – Concentrações de N ₂ O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 25 de agosto.....	68
Gráfico 10 – Concentrações de N ₂ O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 26 de agosto.....	68

Gráfico 11 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 27 de agosto.....69

Gráfico 12 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B seguidos de 30 minutos sem aeração comparados com valores obtidos de OD: Dia 25 de agosto.....71

Gráfico 13 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B seguidos de 30 minutos sem aeração comparados com valores obtidos de OD: Dia 26 de agosto.....72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ONU - Organização das Nações Unidas
N₂O - Óxido nitroso
IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change
ETE - Estação de Tratamento de Esgotos
OD - Oxigênio Dissolvido
DQO - Demanda Química de Oxigênio
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
FUNASA - Fundação Nacional de Saúde
h - Altura
dC - Variação da concentração
dt - Variação do tempo
t - Tempo
PVC - Cloreto de Polivinila
TE - Taxa de Emissão
Q - Vazão
[N₂O] - Concentração de N₂O
Ni⁶³ - Níquel
N₂ - Nitrogênio gasoso
H₂SO₄ - Ácido sulfúrico
POP - Procedimento Operacional Padrão
NH_x - Nitrogênio amoniacal
NH₃ - Amônia
NH₄⁺ - Íon amônio
NO₂⁻ - Nitrito
NO₃⁻ - Nitrato
NID - Nitrogênio Inorgânico Dissolvido
NOD - Nitrogênio Orgânico Dissolvido
NTD - Nitrogênio Total Dissolvido
NO_x - Óxidos de nitrogênio
HNO₃ - Ácido nítrico

NO - Óxido nítrico
H₂O - Água
H - Hidrogênio
O₂ - Oxigênio
CH₂O - Simplificação de carboidratos
H⁺ - Íons hidrônio
CO₂ - Gás carbônico
NH₂OH - Hidroxilamina
NO - Óxido nítrico
N₂O₃ - Trióxido de nitrogênio
NO₂ - Dióxido de nitrogênio
N₂O₅ - Pentóxido nitrogênio
CH₄ - Metano
ppb - Partes por bilhão
O₃ - Ozônio
UV - Ultravioleta
NASA - National Aeronautics and Space Administration
CFC - Clorofluorcarboneto
ODS - Substâncias Depletoras de Ozônio
C_xH_yO_z - Simplificação de carboidrato
DATASUS - Base de dados do SUS
SINAN - Sistema de Informação de Agravos de Notificação
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PNAD - Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílio
NKT - Nitrogênio Total de Kjeldahl
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
nMol/L - Nanomolar por litro
PAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

GLOSSÁRIO

Ciclos Biogeoquímicos - Ciclo dos elementos químicos encontrados nos meios onde organismos vivos interagem através de síntese orgânica e decomposição, trocando e circulando a matéria entre si e entre os componentes físico-químicos da biosfera (Odum, 1986).

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) – É a quantidade de oxigênio utilizada na oxidação bioquímica de matéria orgânica (INEA, DZ-215. R4, 2007).

Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Quantidade de oxigênio necessária para oxidar a fração orgânica de uma amostra (Jordão e Pessôa, 2005).

Efeito Estufa - É um processo natural produzido quando a radiação solar atravessa a atmosfera, impactando a superfície terrestre. Parte da radiação retorna ao espaço, parte é assimilada pelos gases estufa, permitindo que uma quantidade de energia seja mantida na atmosfera provocando elevações na temperatura e possibilitando a vida no planeta (Préndez e Gonzáles, 2008).

Estação de Tratamento de Esgotos - Estrutura projetada com o objetivo de permitir que as águas residuais oriundas de atividades domésticas e/ou industrial possam ser devolvidas aos corpos hídricos atendendo à qualidade desejada ou aos padrões de qualidade vigentes (Von Sperling, 2005).

Fatores Antrópicos – Fatores relacionados às atividades humanas que são aceleram as alterações climáticas. Poluição por queima de combustíveis fósseis, queimadas ou desmatamento, atividades muitas vezes acarretadas pelo crescimento da industrialização desde 1900 a 2000 (Sampaio *et al.*, 2008).

Gases do Efeito Estufa (GEE) - Mais de trinta gases presentes na atmosfera efeito estufa que absorvem calor em diferentes comprimentos de onda, tendo como mais significativos o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O). O aumento nas concentrações destes gases é apontado como a principal causa das mudanças climáticas (Flannery, 2007).

Lodos Ativados - É um sistema de tratamento onde as águas residuárias são aeradas permitindo o desenvolvimento rápido de microorganismos que consomem a matéria orgânica poluente. Esses microorganismos se multiplicam e se aglomeram em flocos em um tanque alimentado de esgotos continuamente, com a finalidade de manter uma concentração suficiente de material ativo de forma a acelerar a depuração da água e fornecendo o oxigênio necessário para a proliferação bacteriana (Roque, 2008).

Ozônio Estratosférico (O_3) - Gás que compõe a estratosfera, na faixa de 20 – 35 km de altitude, tendo como principal função, absorver parte da energia na forma de radiação UV que vem do sol, também contribuindo para o aquecimento da estratosfera (Novais, 1998).

Protocolo de Montreal – Acordo firmado em 16 de setembro de 1987 que identifica os clorofluorcarbonetos (CFC) como principais substâncias depletoras de ozônio, estabelece um cronograma para a redução 20% em 1994 e 30% em 1999, e eliminação do seu uso (Bursztyn e Persegona, 2008).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução.....	01
1.2. Estruturação da Dissertação.....	05

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral.....	07
2.2. Objetivos Específicos.....	07
2.3. Hipóteses da Pesquisa.....	08

CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. O Meio Ambiente e o Óxido Nitroso	
3.1.1. Ciclo Biogeoquímico do Nitrogênio.....	09
3.1.2. Possibilidade de Impacto do Ciclo do Nitrogênio na Atmosfera.....	12
3.1.3. As mudanças Climáticas e o Ciclo do Nitrogênio.....	15
3.2. Esgotamento Sanitário	
3.2.1. Características Gerais.....	22
3.2.2. Principais Processos de Tratamento de Esgotos.....	25
3.2.3. Lodos Ativados.....	27
3.2.4. O Óxido Nitroso nas Águas Residuárias.....	30

CAPÍTULO 4. METODOLOGIA

4.1. Metodologia da pesquisa	
4.1.1. Caracterização da ETE.....	35
4.2. Metodologia Analítica	
4.2.1. Método da Câmara Estática.....	39
4.2.2. Método do Funil Emborcado.....	40
4.2.3. Método do Equilíbrio em <i>Headspace</i>	42
4.2.4. Análise de Óxido Nitroso.....	43
4.2.5. Medições com Sonda Multiparâmetro.....	44
4.2.6. Sólidos Sedimentáveis.....	45
4.2.7. Análises Realizadas em Laboratório.....	45

4.3. Estudo de caso	
4.3.1. Metodologia Padrão Utilizada.....	49
4.3.2. Detalhamento das Atividades por Dia de Campanha no Tanque de Aeração.....	51

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Eficiência da ETE	
5.1.1. Demanda Química de Oxigênio.....	55
5.1.2. Sólidos sedimentáveis.....	56
5.1.3. Fósforo.....	57
5.1.4. Nitrogênio.....	58
5.2. Dados obtidos com a sonda	
5.2.1. Tanque de aeração com bomba ligada.....	61
5.3. Óxido Nitroso	
5.3.1. Fluxo de N ₂ O x Tempo	62
5.3.2. Concentração de N ₂ O x Oxigênio Dissolvido.....	66
5.3.3. Concentração de N ₂ O x Oxigênio Dissolvido - Com aeração e sem aeração.....	71
5.4. Discussão	
5.4.1. Correlação entre aeração e emissão de N ₂ O.....	73
5.4.1.1. Eficiência do sistema.....	74
5.4.1.2. Produção de óxido nitroso.....	77

CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

A problemática dos resíduos gerados pelos rejeitos das atividades humanas vem acompanhando a história da humanidade. Há grandes contrastes entre o desenvolvimento humano e a solução dada ao descarte de rejeitos, visto que a população humana atinge valores de 6,7 bilhões de pessoas, com projeções de que as grandes metrópoles abrigarão cerca de 5 bilhões de pessoas até 2030 (ONU, 2007). A grande produção de rejeitos sólidos juntamente com as tentativas e soluções encontradas para o esgotamento sanitário, dentre outros, podem ter como consequência a liberação de gases que alteram os ciclos em equilíbrio, evidenciando como as atividades antropogênicas podem causar impactos globais no Planeta Terra.

Nômade, e em menor número, o homem consumia o que retirava do ambiente para a sua subsistência produzindo uma pequena quantidade de rejeitos orgânicos que o próprio ambiente decompunha. Com a migração da população, o ambiente tinha tempo de se recuperar sem maiores interferências, e com isso a espécie humana interagiu equilibradamente com o ecossistema (Scarre, 1995).

Tornando - se sedentário, o homem rompeu o fator limitante ao seu desenvolvimento; a necessidade de mudar de área devido ao esgotamento dos recursos. Pôde com isso aumentar a sua prole, iniciando a formação de grupos populacionais cada vez maiores, precursores das cidades possibilitadas pela urbanização. Com a formação das grandes civilizações da antiguidade, iniciava-se a época das grandes invenções disponibilizando cada vez mais a quantidade de objetos tidos como indispensáveis à necessidade humana, iniciando com isso as disparidades sociais. Assim, o ambiente ocupado pelo homem sofre danos diretos em consequência do lançamento de seus rejeitos, que passaram através dos tempos de compostos orgânicos simples a sintéticos e a substâncias químicas complexas (Arruda & Piletti, 1997).

A partir de inúmeros compostos sintéticos produzidos, juntamente com o consumo exagerado, o homem atravessa os tempos tentando encontrar uma solução para o descarte de seus rejeitos. Tal busca tem como principal consequência o impacto ao meio ambiente, visto que o aporte ambiental não sustenta a demanda de rejeitos gerados pelas atividades humanas, fazendo com que o ambiente à muito também seja alvo de reflexões.

Desde antes de Cristo quando Platão categoricamente criticava o desmatamento e a erosão do solo provocados nas colinas de Ática pelo excesso de pastagem e pelo corte de árvores para lenha (Bursztyn e Persegona, 2008), passando pela criação de normas como na Roma antiga para armazenamento de água e sua utilização em período de seca, permitindo seu uso para limpeza de ruas e esgotos desde 500 a.C. (Radford University, 2008), até os dias de hoje quando o olhar está voltado às mudanças climáticas e suas consequências em escala global.

Nos últimos anos, muito se tem discutido em relação aos aspectos ambientais mundiais, podendo ser apontados como problemas, levando a espécie humana a refletir a tal respeito. De acordo com Braga *et al* (2005) a crise ambiental se dá pelo desequilíbrio de três elementos: população, recursos naturais e poluição. O crescimento populacional nos países desenvolvidos, a utilização dos recursos naturais de modo que supere a capacidade de autodepuração dos sistemas naturais e a poluição como produto final da utilização dos recursos pela população; tais fatores podem ser caracterizados como impactos antropogênicos.

Conforme há o aumento da população humana, outras consequências podem ser apontadas como problemas ambientais como degradação de fauna e flora levando à extinção de inúmeras espécies, uso não sustentável dos recursos hídricos, ocupação desordenada do solo e carência de políticas habitacionais, crescimento populacional e consumismo valorizado pela cultura do desperdício gerando cada vez uma quantidade maior de resíduos, carência de sistemas eficazes e abrangentes de tratamento para tais resíduos, bem como mudanças nas condições climáticas (Gioda, 2002). Podem ser apontados neste íterim a poluição por formas diversificadas, interferências na camada de ozônio e o aumento dos gases estufa. Todos os exemplos supracitados podem acarretar danos não só ao ambiente e seus

seres vivos, mas torna a população do mundo cada vez mais responsável pelas consequências que já vem sendo observadas local, regional e globalmente.

No caso das águas residuárias, Campos (1999) descreve que a natureza tem condições de promover seu “tratamento”, desde que não ocorra sobrecarga. Em Estações de Tratamento de Esgotos procura-se otimizar o processo protegendo o corpo receptor e respeitando as limitações dos recursos naturais disponíveis. Tal aspecto pode ser registrado em:

“Em estações de tratamento procura-se, geralmente, reduzir o tempo de detenção hidráulica e aumentar a eficiência das reações bioquímicas, de maneira que se atinja determinado nível de redução de carga orgânica, em tempo e espaço muito inferiores em relação ao que se espera que ocorra no ambiente natural.” (Campos, 1999)

Se tal ambiente for compreendido como um ecossistema aberto, onde os organismos vivos e os fatores abióticos se encontram intimamente relacionados e interagindo entre si, tais águas residuárias ao serem lançadas sem tratamento prévio no corpo receptor, interferiria diretamente nos ciclos biogeoquímicos naturais, devido à sua composição diversa. Odum (1986) os caracteriza como ciclo dos elementos químicos encontrados nos meios onde organismos vivos interagem através de síntese orgânica e decomposição, trocando e circulando a matéria entre si e entre os componentes físico-químicos da biosfera. Como elementos mais significativos, por participarem em quantidades superiores a 0,2% do peso orgânico seco do ser vivo (Braga *et al.*, 2005) podem ser citados o carbono, o hidrogênio, o oxigênio e o nitrogênio. De tais ciclos, maior enfoque será dado aos aspectos referentes ao ciclo do nitrogênio, por ser o foco da pesquisa.

O nitrogênio está presente na hidrosfera, biosfera, atmosfera e litosfera e em todos estes compartimentos há um número grande de processos biogeoquímicos e químicos ocorrendo, interagindo entre os diferentes compartimentos, que integrados forma o ciclo do nitrogênio. Braga *et al.* (2005) enumera que o nitrogênio gasoso é abundante a atmosfera na escala de 78%. De acordo com Lopes (2005) e Ricklefs (2003), bactérias decompositoras promovem a mineralização da matéria orgânica, e cianobactérias transformam o nitrogênio orgânico em amônia, ou seja, amonificação. Uma parte desta amônia é utilizada pelos vegetais para síntese de moléculas

(aminoácidos e nucleotídeos), a outra parte sofre ação das bactérias no mecanismo de nitrificação, gerando nitrito e nitrato, que podem ser assimilados pelos organismos vegetais e seguir na cadeia alimentar para consumidores e decompositores. O nitrogênio gasoso retorna à atmosfera pela ação de bactérias desnitrificantes e entra novamente no ciclo.

A relação entre a geração de resíduos pelos organismos humanos bem como os aspectos ambientais relacionados com esta problemática, fazem com que este estudo seja de fundamental importância. Portanto, esta dissertação oferece subsídios que dejetos humanos emitem gases que desempenham importante papel nos processos físicos e químicos da atmosfera, contribuindo para o efeito estufa e para o consumo de ozônio estratosférico, como por exemplo, sendo potencial fonte de emissão de N_2O - óxido nitroso - gás foco deste estudo. Com esta pesquisa, pretende-se aliar à técnica aspectos ambientais importantes a serem considerados no planejamento para implantação de uma tecnologia de tratamento de esgotos e proporcionar uma integração de campos de conhecimento com o objetivo de contribuir para a discussão sobre a contribuição das águas residuárias às mudanças climáticas.

Poucos estudos inferem medidas de fluxos de N_2O em sistemas de tratamento de esgoto em escala real sendo a maior parte realizada em escala laboratorial (Kampschreur *et al.*, 2009). O estudo realizado que é tido como referência para o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) é o de Czepiel *et al.* (1995) que foi realizado em ETE com processos de nitrificação e desnitrificação controlados na cidade de Durham, atendendo a uma população de 12500 habitantes e tendo uma vazão afluyente de esgoto de $166,7 \text{ m}^3 \text{ hora}^{-1}$ ($4,0 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$). Tal ETE é localizada em região de clima temperado, no nordeste dos Estados Unidos e o IPCC, com base neste estudo, propõe como fator de emissão $3,2 (2-8) \times 10^{-6} \text{ g } N_2O \text{ pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

Por não haver pesquisas relativas às emissões de N_2O em ETEs localizadas em países de clima tropical, em 2007 deu-se início a um estudo com o objetivo de medir fluxos de N_2O em diferentes unidades do processo de tratamento e linhas de transferência de lodo de uma ETE de lodos ativados por aeração prolongada

localizada em uma instituição de pesquisa na cidade do Rio de Janeiro que atende a aproximadamente 2500 usuários com vazão afluyente de esgoto de $41 \text{ m}^3 \text{ hora}^{-1}$ ($9,8 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$) (Brotto *et al.*, 2010). Tal estudo mostrou um fator de emissão 4 vezes superior àquele apresentado pelo IPCC. Observou-se também que 90% das emissões de N_2O originaram-se do tanque de aeração, assim como encontrado por Czepiel *et al.* (1995).

O estudo realizado Brotto *et al.* (2010) apontou a necessidade do aprofundamento das pesquisas no tanque de aeração assim como em outros sistemas de tratamento de esgotos de grande porte com característica domiciliar, de modo a observar e comparar medidas de fluxo de N_2O estabelecendo fatores de emissão em países tropicais. Portanto este estudo visa contribuir com a atualização de dados e oferecer subsídios para o IPCC, possibilitando o aprofundamento futuro do tema.

1.2. Estruturação da Dissertação

A dissertação está estruturada e dividida em seis capítulos:

No capítulo 1 há uma apresentação referente à temática relacionando à relevância e justificativa para a realização do estudo, além da estruturação da dissertação.

No capítulo 2 são apresentados os objetivos gerais e específicos da pesquisa, juntamente com as hipóteses que nortearam as observações em campo.

O capítulo 3 traz a fundamentação teórica do trabalho, que é subdividida em dois subitens. No primeiro ocorre o detalhamento no processo pelo qual ocorre a geração do gás foco do estudo - o óxido nitroso (N_2O). É apresentado o ciclo biogeoquímico do nitrogênio bem como os impactos decorrentes do desequilíbrio deste sistema tanto na saúde quanto no meio ambiente. O segundo apresenta sucintamente uma revisão bibliográfica sobre as técnicas de tratamento de esgotos com enfoque no tratamento por lodo ativado com aeração intermitente utilizada no *locos* do estudo de caso.

No capítulo 4 a metodologia é apresentada em três subitens. Para a realização da pesquisa e fundamentação teórica seguida da caracterização da ETE. Métodos e técnicas objetivando analisar a correlação entre fluxos de N₂O (óxido nitroso) e a aeração, a metodologia analítica. A metodologia aplicada ao campo e utilizada durante os dias de campanha.

O Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos por meio de gráficos comparativos por dia de campanha em tanque de aeração, relacionando fluxo de N₂O e tempo, além de concentração N₂O e oxigênio dissolvido. São observados neste capítulo resultados obtidos quanto às análises realizadas em entrada e saída de ETE pertinentes à Demanda Química de Oxigênio, estimativa da Demanda Bioquímica de Oxigênio, fósforo, nitrato, nitrito, nitrogênio total e amônia e os dados obtidos com a sonda em todos os dias de campanha. São estabelecidas relações entre os resultados obtidos quanto às análises do afluente e efluente e a eficiência do sistema de tratamento utilizado. Também são discutidos os resultados apresentados, tendo como parâmetros os principais fatores físicos e operacionais interferentes nos fluxos e taxas de emissão de N₂O.

No Capítulo 6 são oferecidas as conclusões gerais do estudo e recomendações, além de apresentar as principais limitações e perspectivas da pesquisa.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Verificar a relação entre aeração e emissão de N_2O (óxido nitroso) em sistema de tratamento de esgotos.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar estudo de caso em ETE compacta localizada em município da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro;
- Realizar análise do fluxo de N_2O no tanque de aeração relacionando à vazão de injeção de ar no sistema através de medições com funil emborcado;
- Realizar análise de taxa de emissão de N_2O no tanque de aeração, em ausência de injeção de ar no sistema através de medições com a câmara estática;
- Realizar análises para determinação da concentração de N_2O no meio líquido no tanque de aeração e na entrada e saída de ETE, através de medições pela técnica do equilíbrio em *headspace*;
- Realizar medições de Oxigênio Dissolvido, pH, temperatura, salinidade, condutividade e sólidos totais dissolvidos, por meio de sonda submersa no esgoto, continuamente e no mesmo ponto;
- Estabelecer relações entre fluxo, taxa de emissão e concentração de N_2O medidos no sistema, com as concentrações de O_2 dissolvido e tempo de análise;
- Verificar a eficiência do sistema através de análises DQO, estimativa de DBO, sólidos sedimentáveis e fósforo em entrada e saída de ETE;
- Efetuar medidas de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato na entrada e saída da ETE para estabelecer relações com fluxo, taxa de emissão e concentração de N_2O ;

- Inferir aspectos ambientais envolvidos na emissão de N_2O neste sistema estabelecendo relações ao efeito estufa e aquecimento global.

2.3. Hipóteses da Pesquisa

- A emissão de N_2O tem relação direta com a concentração de oxigênio dissolvido no esgoto;
- Os fluxos de N_2O aumentam com a aeração;
- Temperatura, pH e oxigênio dissolvido são fatores condicionantes para a emissão de N_2O .

CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. O Meio Ambiente e o Óxido Nitroso

3.1.1. Ciclo Biogeoquímico do Nitrogênio

A atmosfera é composta por vários gases, tendo o gás nitrogênio (79%), oxigênio (21%), dióxido de carbono (0,03%), metano ($10^{-4}\%$), óxido nitroso ($10^{-5}\%$), amônia ($10^{-6}\%$), sulfeto de dimetila ($10^{-8}\%$), cloreto de metila ($10^{-7}\%$) e iodeto metílico ($10^{-10}\%$) como quimicamente reativos no ar (Lovelock, 2006).

Galloway (2004) caracteriza o ciclo global de nitrogênio a partir das formas nitrogenadas que participam do processo. O autor as descreve como formas inorgânicas reduzidas (NH_3 – amônia e NH_4^+ – amônio), inorgânicas oxidadas (NO_x – NO_3^- – nitrato, HNO_3 – ácido nítrico, NO_2^- – nitrito, NO_2 – dióxido de nitrogênio, NO – óxido nítrico, e N_2O – óxido nitroso), orgânicas reduzidas (matéria orgânica particulada, componentes de biomassa bacteriana e espécies solúveis) e formas orgânicas oxidadas (produto final da reação de hidrocarbonetos com NO_x). Destes compostos, concentra-se na atmosfera 79,5% de Nitrogênio de reservatórios globais, sendo que N_2O , NO_x , NH_x e N orgânico, representam quantidades traços, sendo o N_2 (nitrogênio gasoso) o mais abundante na atmosfera.

O N_2 mesmo estando presente na atmosfera em maior proporção, grande parte dos organismos vivos não consegue usá-lo em seu metabolismo, o ciclo se inicia com a fixação do N_2 . Autores como Braga *et al.* (2005), Guimarães e de Mello (2008), Amabis e Martho (2004), Lopes (2005) apontam que a fixação do N_2 ocorre naturalmente por radiação e descargas elétricas na atmosfera, por biofixação realizada por bactérias e cianobactérias livres no solo ou presentes em raízes de leguminosas, na decomposição após a morte dos organismos por ação de fungos e bactérias ou pela disponibilização de uréia e ácido úrico das excretas que posteriormente são convertidas em amônia. Esta etapa é caracterizada como amonificação. Após esta etapa, se inicia o processo de nitrificação, que segundo Guimarães e de Mello (2006) é a oxidação do NH_4^+ (amônio) a NO_3^- (nitrato), por bactérias quimioautotróficas.

Os organismos podem utilizar os nitratos e nitritos em seu metabolismo, formando moléculas maiores nitrogenadas como aminoácidos, nucleotídeos, proteínas, que entrarão na composição dos organismos, ou os utilizam na síntese de moléculas complexas. Tais substâncias orgânicas complexas fornecedoras de energia, sofrem oxidação utilizando nitrato e nitrito, reduzindo às formas gasosas N_2O ou N_2 , devolvendo-os à atmosfera. Esta etapa é caracterizada como desnitrificação, ocorrendo em anaerobiose.

O ciclo é influenciado fortemente, até mesmo controlado por processos microbiológicos, tanto nos ambientes aquáticos como terrestres (Galloway, 2004). As etapas podem ser descritas como segue abaixo:

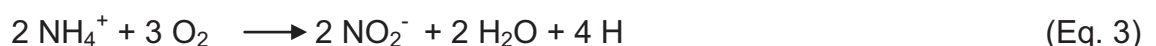
- Fixação – É a conversão de N_2 a qualquer forma de nitrogênio em estado diferente de oxidação. Tal etapa é reforçada pela ação antropogênica.



- Assimilação – É a captação da amônia e/ou amônio por plantas, algas e microalgas, microorganismos para composição da biomassa.



- Nitrificação – É o processo aeróbico pelo qual os microorganismos oxidam o amônio a nitrato por dois processos: oxidação do amônio a nitrito por bactérias do gênero *Nitrosomonas*, oxidação do nitrito a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter*.



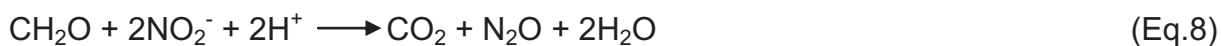
- Amonificação – É a conversão da forma orgânica reduzida para a forma reduzida inorgânica pela ação dos microorganismos, através da decomposição da matéria orgânica como forma de energia por bactérias heterotróficas.



- Desnitrificação – Redução de nitrato a outras espécies gasosas, normalmente N_2 . É nesta etapa que é gerado como subproduto da reação N_2O .



O N_2O é gerado na primeira etapa da nitrificação com a oxidação do amônio e a formação da hidroxilamina (NH_2OH) sendo decomposto em N_2O (Eq.7), e na desnitrificação quando o nitrato ou o nitrito são reduzidos a N_2O (Eq.8) participando da reação para a formação de N_2 (Eq.9) (Guimarães e de Mello, 2008).



O gás ao ser produzido por processos naturais, não causaria tantos impactos se a concentração não viesse aumentando ao longo dos anos, como apontam os estudos referentes à temática. Com o crescimento da população mundial associado ao desenvolvimento tecnológico, há a possibilidade de impactos ambientais devido a este aumento.

3.1.2. Possibilidades de Impacto do Ciclo do Nitrogênio na Atmosfera

Em inúmeras ações humanas ocorrem emissões de gases que podem contribuir sobremaneira, acarretando danos ambientais locais e globais. Na busca para o entendimento das causas para as mudanças climáticas globais há necessidade de compreender e conhecer os fluxos de tais gases, especificamente de N₂O, foco deste estudo.

Os óxidos de nitrogênio podem ser caracterizados pelo óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), trióxido de nitrogênio (N₂O₃), pentóxido de nitrogênio (N₂O₅) e óxido nitroso (N₂O). Alguns óxidos de nitrogênio, tais como NO e N₂O, são produzidos por processos naturais como os relâmpagos, erupções vulcânicas e ações bacteriológicas nos solos e oceanos (Loureiro, 2005). O N₂O especificamente, na natureza é produzido por processos microbiológicos de nitrificação e desnitrificação em sistemas continentais e marinhos (solos, água e sedimentos) (Guimarães e de Mello, 2008).

Além dos processos naturais, as atividades humanas vêm acelerando ao longo do tempo os processo de emissão dos NO_x, influenciando fortemente os ciclos biogeoquímicos. A tabela 1 demonstra o balanço moderno do nitrogênio entre os ambientes terrestres e a atmosfera:

Tabela 1 – Fixação do nitrogênio entre os ambientes e a atmosfera

FONTES	QUANTIDADE (10 ¹² g. ano ⁻¹)
Fertilizantes	85
Cultivo de plantas leguminosas	30
Queima de combustíveis fósseis	30
Outros processos industriais	15
Fixação pela vegetação nativa	110
TOTAL DO APORTE DE NITROGÊNIO	270

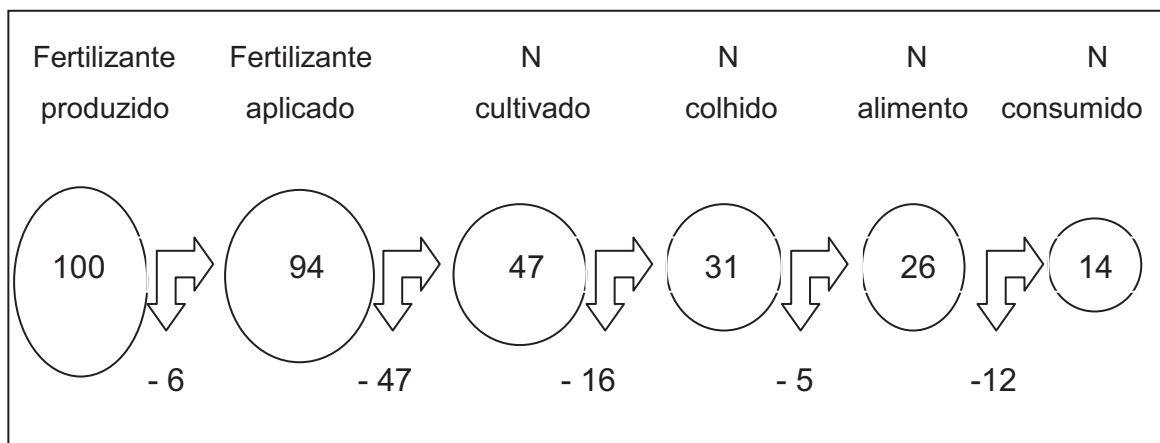
Fonte: Ometto e Martinelli, 2008

A fixação de N₂ atribuída às atividades antrópicas se dá principalmente a partir de três processos, conforme descrito por Galloway (2004): O desenvolvimento do processo de Haber-Bosch, pelo cultivo de plantas fixadoras de N₂ como soja e arroz, e a queima de combustíveis fósseis.

O processo de Haber-Bosch produz amônia a partir da reação do nitrogênio gasoso à alta pressão (200 atm) e altas temperaturas (450°C), acelerando o processo de incorporação de formas reativas de nitrogênio na atmosfera. Os alemães, com o objetivo de reduzir a importação de nitrato para munição do Chile, utilizavam para tal o amônio produzido como resultado do processo (Ometto e Martinelli, 2008). Tal processo foi fundamental para que se desse início à produção de fertilizantes nitrogenados, visando atender o desenvolvimento e a produção máxima da agricultura e satisfazendo a necessidade de alimento de uma população cada vez mais em crescimento. Como a vegetação consegue reter apenas parte do material incorporado ao solo, o restante é perdido para o ambiente por processos de erosão, ou através da emissão para a atmosfera (Felix e Cardoso, 2004).

Como conseqüência do avanço da agricultura, também pode ser apontado o cultivo de plantas fixadoras de nitrogênio de forma indiscriminada, como extensos plantios de soja e arroz. Ometto e Martinelli (2008) apontam sobre as perdas de nitrogênio ao longo de uma cadeia destinada à produção vegetal (Figura 1):

Figura 1 – Representação esquemática das perdas de nitrogênio em cadeia de produção vegetal



Fonte: Ometto e Martinelli, 2008

De 100 unidades de fertilizante utilizado no plantio, apenas 14 são consumidas pela população, pode ser percebido que 86 unidades são perdidas ao longo do processo e incorporado ao ambiente.

A queima de combustíveis fósseis para produção de energia tem como principal consequência a geração de gases residuais incluindo os óxidos de nitrogênio NO_x (NO e NO_2), mas principalmente NO . O nitrogênio que foi fixado durante anos pela planta, quando é queimado junta-se à oferta global de N na atmosfera na forma de NO_x (Galloway, 2004).

Neste contexto podem ser citados ainda o desenvolvimento de pastos para criação de gado, e a emissão em disposição e tratamentos de esgotos (IPCC, 1999).

O N_2O é o segundo composto de nitrogênio (N) mais abundante na atmosfera e origina-se, processos biológicos de nitrificação e desnitrificação, de fontes naturais (80%) e antrópicas (20%) (Olivier *et al.*, 1998). Exerce importante papel no controle do ozônio (O_3) estratosférico pois o N_2O gerado é retirado da atmosfera por fotólise a partir da luz solar na estratosfera. Esta reação é a principal fonte de NO na estratosfera, que desempenha um papel fundamental no controle da quantidade e da distribuição do ozônio estratosférico, por reagir com o mesmo (Report of DGXI, 1998). Além da ação na camada de ozônio, é responsável por 6% do efeito estufa, gerando cerca de 300 vezes mais calor que o dióxido de carbono (CO_2) (Hansen *et al.*, 1997).

Tais aspectos, juntamente com o aumento da população, fazem com que o aumento das emissões dos óxidos de nitrogênio, seja de fundamental importância e fator determinante para os efeitos ambientais globais. Muitas pesquisas vêm avançando no que tange a ação do N_2O , para que em um futuro próximo o gás seja visto como potencial fator de dano ambiental, assim como o CO_2 .

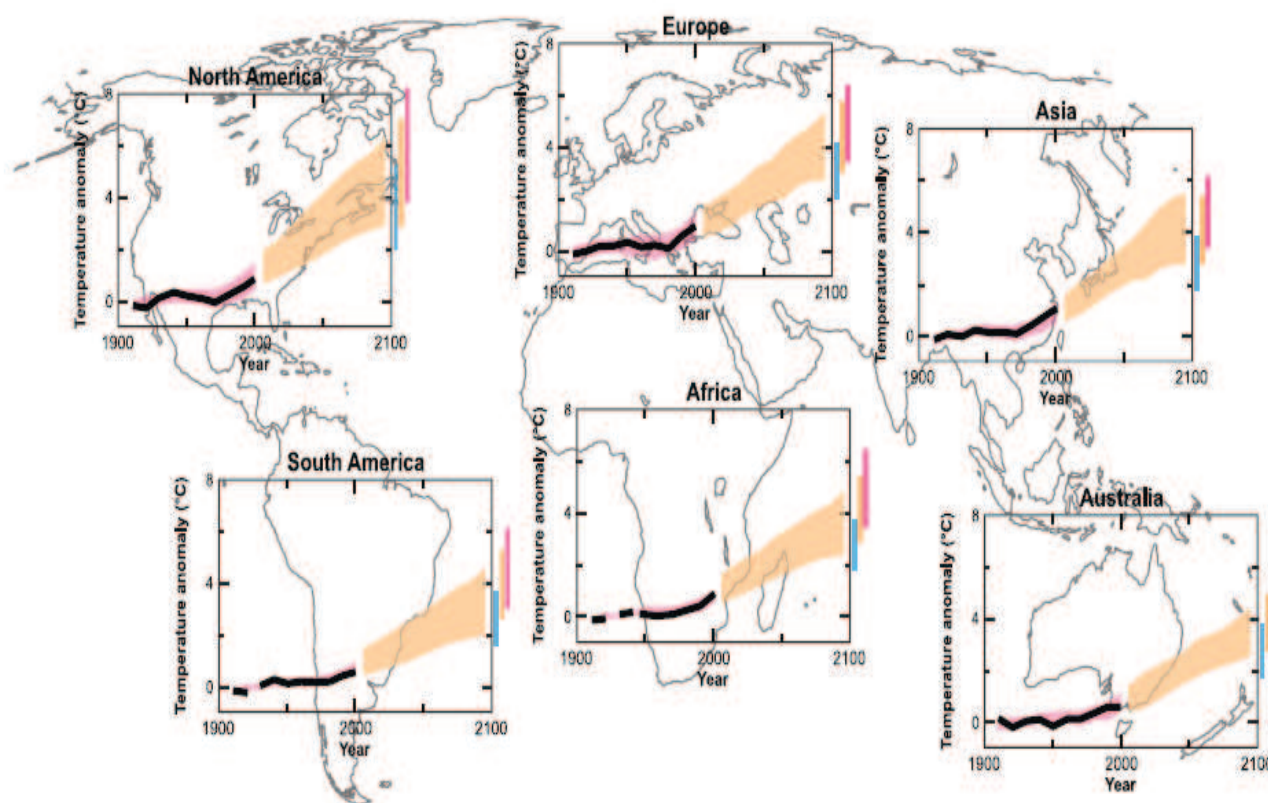
3.1.3. As Mudanças Climáticas e o Ciclo do Nitrogênio

Este tema, em voga nos últimos anos, vem sendo cada vez mais explorado. A partir de vários estudos observa-se que o clima está realmente mudando local, regional e mundialmente.

Na tentativa de oferecer subsídios concretos e discutir ações globais a serem tomadas, em 1988 foi criado o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC).

Ao longo de bilhões de anos de existência na Terra ocorreram mudanças no clima como, por exemplo, as eras glaciais, mas o que caracteriza a mudança climática atual é que devido à ação antrópica estão ocorrendo variações climáticas intensas em curtíssimo espaço de tempo. Pode ser observada na figura 2 esta influência nas alterações na temperatura global de 1900 a 2100, conforme descreve o Relatório I do Grupo de Trabalho do IPCC em 2007:

Figura 2 – Demonstração da influência antropogênica nas alterações da temperatura global



Fonte: The Physical Science Basis / IPCC, 2007

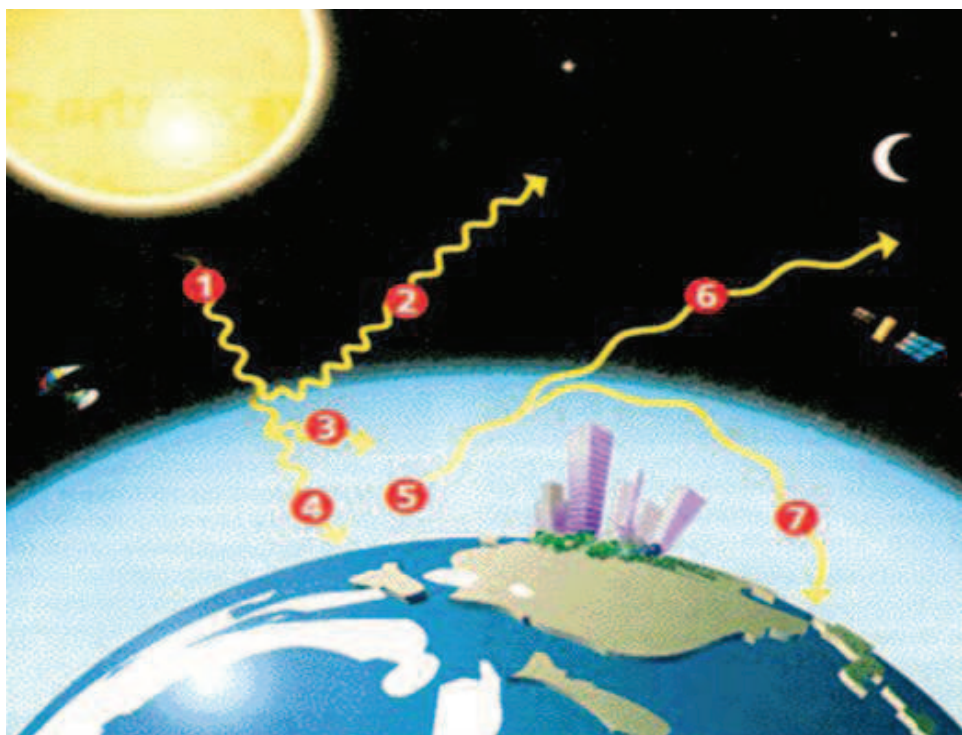
A figura 2, apresentada no relatório "The Physical Science Basis" divulgado pelo IPCC em 2007, mostra resultados simulados por modelos climáticos, a partir de forçantes naturais e antrópicas. A linha preta representa as médias das temperaturas de 1901 a 2000, além de projeções até o ano de 2100. A faixa rosa representa as alterações na temperatura a partir de modelos que usam apenas os fatores naturais e a faixa bege a partir de modelos que usam os fatores naturais e antrópicos. Pode ser percebido no gráfico uma tendência de aumento nas temperaturas em cerca de 1 a 2 °C em todos os continentes de 1900 a 2000. Quando as projeções são realizadas de 2000 a 2100, adicionando a ação antrópica, pode ser percebido um aumento ultrapassando 4°C em todos os continentes. O gráfico mostra que a ação antrópica acentua os aumentos nas temperaturas globais de 2 a 4 °C, sendo um indicativo de que não se podem associar às mudanças climáticas exclusivamente as variabilidades naturais do clima.

Sampaio *et al.* (2008) também aponta o aumento na temperatura média global subindo nos últimos 120 anos, aumentando cerca de 0,74°C de 1906 a 2005 sendo que a maior parte deste aumento se estabeleceu nos últimos 50 anos:

"O ano de 1988 foi o mais quente já registrado, com +0,54°C acima da média histórica, que é a média que vai de janeiro de 1961 a dezembro de 1990 (...). A última década foi a mais quente da história recente da Terra, sendo 1990, 1991, 1995, e de 1997 a 2007 os anos mais quentes em relação à média histórica, sendo que os 14 anos mais quentes são posteriores a 1990." (Sampaio *et al.*, 2008)

Tais mudanças são conseqüências de causas naturais ou antrópicas. Ao analisar dados oferecidos pelo IPCC, Sampaio *et al.* (2008) concluem que as mudanças climáticas estão diretamente relacionadas com atividades humanas a partir de poluição por queima de combustíveis fósseis, queimadas ou desmatamento, formando ilhas de calor, muitas vezes acarretado pelo crescimento da industrialização desde 1900 a 2000. Os relatórios do IPCC apontam que uma das principais causas para o aumento evidenciado desde meados do século XX deve-se ao aumento da geração dos gases do efeito estufa. Monteiro (2007) apresenta na figura 3 um esquema didático da dinâmica natural dos gases do efeito estufa na atmosfera:

Figura 3 – Representação esquemática dos gases do efeito estufa e sua ação na atmosfera



Fonte: Monteiro, 2007.

A autora descreve que grande parte da energia da Terra vem do sol (1). Parte da energia do sol que alcança a atmosfera terrestre é refletida de volta ao espaço (2), enquanto que alguns comprimentos de onda são absorvidos pela camada de ozônio (3). A energia do sol que alcança a superfície da Terra a aquece (4), e por sua vez, a Terra irradia energia – mas em comprimentos de onda maiores que as do sol (5). Se toda esta energia escapasse de volta para o espaço (6), a temperatura Terra seria de 17°C abaixo de zero em vez de 15°C como é em média. Isto ocorre graças à presença de gases de efeito estufa na atmosfera que aprisionam parte desta energia de maior comprimento de ondas, contribuindo para manter a Terra aquecida (7).

Como pode ser observada na figura 3 apresentada por Monteiro (2007), na descrição do efeito estufa por Préndez e Gonzáles (2008), é um processo natural produzido quando a radiação solar atravessa a atmosfera modificando suas ondas, impactando a superfície terrestre novamente modificando suas ondas e retornando ao espaço. Neste processo, parte da radiação infravermelha vinda da Terra é retida nas nuvens e nos gases estufa, e retornam à Terra. Com isso uma quantidade de

energia é mantida na atmosfera devido ao calor refletido provocando elevações na temperatura e possibilitando a vida no planeta.

Segundo Flannery (2007), existem mais de trinta gases do efeito estufa - GEE - na atmosfera, sendo que a maioria é tão rara que parece desprezível, mas como absorvem calor em diferentes comprimentos de onda, qualquer aumento nestes gases é considerado significativo. Dentre eles, podem ser caracterizados como mais significativos o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O):

“As concentrações atmosféricas globais de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso aumentaram bastante em consequência das atividades humanas desde 1750 e agora ultrapassam em muito os valores pré-industriais determinados com base em testemunhos de gelo de milhares de anos. Os aumentos globais da concentração de dióxido de carbono se devem principalmente ao uso de combustíveis fósseis e à mudança no uso da terra. Já os aumentos da concentração de metano e óxido nitroso são devidos principalmente à agricultura.” (IPCC, 2007)

O IPCC (2007) observa que o dióxido de carbono entra na atmosfera através da queima de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão), resíduos sólidos, árvores e os produtos de madeira, e também como resultado de outras reações químicas em consequência de ações antropogênicas e proporcionando o aumento das concentrações do gás na atmosfera. O metano é emitido durante a produção e transporte de carvão, gás natural e petróleo. As emissões de metano também resultam da criação de gado e outras práticas agrícolas e pela decomposição dos resíduos orgânicos em aterros de resíduos sólidos.

O N_2O tem um poder de aquecimento global equivalente a 310-320 vezes que o CO_2 num cenário de 100 anos (Lexmond and Zeeman, 1995; IPCC, 1997) e é o segundo mais abundante componente nitrogenado na atmosfera, é uma das causas potenciais da mudança climática global (IPCC, 1997).

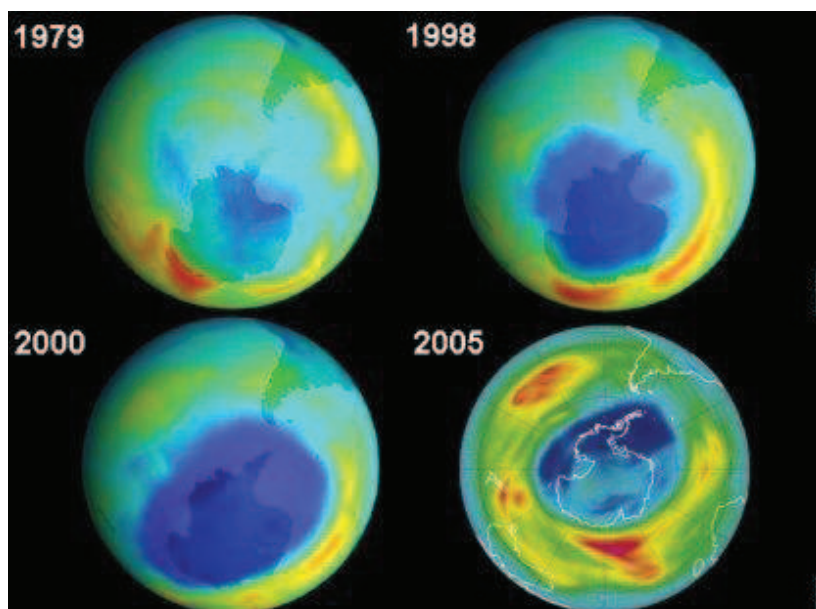
A concentração atmosférica global de óxido nitroso aumentou de um valor pré industrial de cerca de 270 ppb para 319 ppb em 2005. A taxa de aumento foi aproximadamente constante desde 1980. Mais de um terço de todas as emissões de óxido nitroso é antrópica (IPCC, 2007).

Além da importância como gás estufa, é sabida a sua relevância quanto ao poder de depleção do ozônio atmosférico. Dos gases que compõe a atmosfera, ozônio (O_3) tem como principal função, como citado anteriormente, absorver parte da energia na forma de radiação UV que vem do sol.

Compondo a estratosfera, na faixa de 20 – 35 km de altitude, onde a concentração do gás é mais alta, o processo de absorção libera O e O_2 a partir da absorção das radiações do espectro eletromagnético. Tais radiações correspondem ao UV-B na faixa de 280 a 300 nm e a parte do UV-C, que corresponde à fração mais energética do ultravioleta. Da mesma forma o ozônio também volta a se formar pela repetição do processo, pela reação em que o oxigênio atômico associa-se ao oxigênio atmosférico, contribuindo para o aquecimento da estratosfera, uma vez que retém cerca de 95% radiação UV emanada do sol (Novais, 1998). O processo pode ser representado pela reação abaixo:



Figura 4 – Evolução temporal (1979 – 2005) da concentração do ozônio estratosférico



Fonte: NASA, 2009.

Pode ser observado, em azul escuro representado no pólo sul das imagens da Terra na figura 4, a partir de dados da NASA (2009), que ocorreram diminuições das

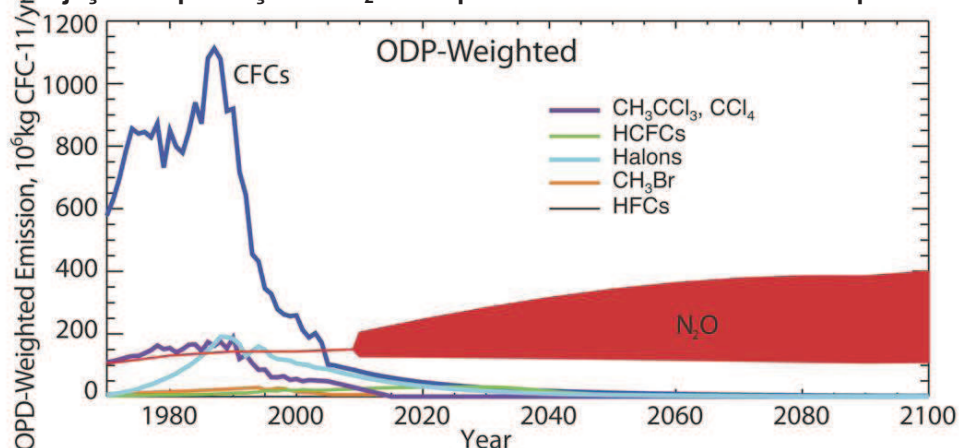
concentrações de ozônio de 1979 a 1997, a partir deste ano a 2008 tem sido observado um pequeno aumento (entre 0,8% e 1,4% por década) mas que estatisticamente é considerada uma tendência nula de crescimento. Pode ser observada uma recuperação significativa no ozônio na estratosfera superior devido à redução da concentração dos clorofluorcarbonetos (CFC) como resultado do protocolo de Montreal, tendo uma previsão de melhora para os próximos anos.

O N₂O, por sua vez, contribui na depleção de ozônio, do mesmo modo que os CFC reconhecidos como substâncias depletoras de ozônio (ODS) – por serem muito estáveis na troposfera, onde são emitidos. Logo após emissão o N₂O é transportado para a estratosfera, onde libera substâncias ativas que são catalíticas causando a destruição do ozônio estratosférico (Ravishankara *et al.*, 2009). A destruição catalítica do ozônio se dá através da reação:



Em projeções, pode ser apontado na figura 5, um aumento crescente na emissão de N₂O, se comparado com o aumento dos CFC's nas últimas décadas do século XX. Na previsão realizada a partir de cálculos por Ravishankara e Portman (2009) as emissões antropogênicas de N₂O tendem a continuar ininterruptamente até 2050 e representarão um montante 30% superior ao pico de emissões de CFC ocorrido em 1987.

Figura 5 – Projeção da produção de N₂O comparado a outras substâncias depletoras de ozônio



Fonte: Ravishankara *et al.*, 2009.

Visto que a principal fonte de óxidos de nitrogênio na estratosfera é o N_2O , sua geração aumentada pode não somente ter como conseqüências as mudanças climáticas, mas também a redução da concentração de ozônio atmosférico causando impactos na saúde humana pela maior absorção dos raios UV na superfície da Terra.

Percebe-se, portanto que os gases estufa, não só são fundamentais para a vida na Terra, como ao se encontrar em desequilíbrio podem causar impactos ao meio ambiente e para a saúde coletiva. Medidas e estratégias de adaptação e mitigação se fazem necessárias para que tais efeitos possam ser menos danosos, mas devem ser pensados não só tendo como objetivo principal a redução das fontes de emissão de CO_2 , mas em vistas à redução das emissões de todos os gases estufa, inclusive o N_2O .

3.2. Esgotamento Sanitário

3.2.1. Características Gerais

Os dejetos humanos, se inadequadas as condições de esgotamento, podem ser veículos de muitas doenças, desde infecto parasitárias como enteroprotosooses e helmintoses até doenças transmitidas por bactérias como febre tifóide e paratifóide. (FUNASA, 2006). Os protozoários *Entamoeba histolytica*, *Giardia duodenalis* causam diarreias agudas que levam a óbito organismos hospedeiros imunossuprimidos. Metazoários como *Ascaris lumbricoides*, ancilostomídeos, *Taenia solium* e *Taenia saginata* que além de acarretar síndromes desinteriformes podem causar disfunções teciduais crônicas e irreversíveis (Rey, 2001). Os organismos da família *Enterobacteriaceae* que constituem a principal causa de infecção intestinal apresentando fatores de virulência comprovados e potenciais sendo expressas principalmente pelas variedades *Escherichia coli*, *Shigella* e *Salmonella* (Trabulsi, 2008). Além destas, outras doenças podem ser citadas (Tabela 2) por serem veiculadas devido à presença de microrganismos em água contaminada, como é o caso da leptospirose e esquistossomose, bem como doenças como dengue e malária transmitidas por insetos vetores, sendo a água um fator condicionante para o ciclo de vida do invertebrado.

Tabela 2 – Incidência / prevalência das principais doenças veiculadas por água e/ou insetos vetores – Distribuição por região brasileira

Região	Incidência / prevalência média por 100.000 habitantes			
	Leptospirose	Esquistossomose	Dengue	Malária
Centro-Oeste	0,44	0,60	340,83	0,31
Norte	2,40	0,72	205,07	3,32
Nordeste	1,30	55,52	182,50	0,08
Sudeste	1,66	8,40	167,39	0,10
Sul	4,15	0,94	24,35	0,03

Fonte: DATASUS/SINAN, 2009

Na tentativa de solucionar os impactos à saúde causados pelo destino inadequado dos dejetos, evitar a poluição do solo e dos mananciais de abastecimento de água,

propiciar a promoção de novos hábitos higiênicos à população, evitar o contato dos vetores com as fezes e promover o conforto, além do senso estético, a Fundação Nacional de Saúde recomenda a construção de um sistema de esgotamento sanitário.

Em material divulgado pelo Ministério das Cidades intitulado Resultados Projeções e Ações que tem por objetivo de divulgar as ações realizadas de 2006 a 2008 e as projeções para os próximos anos, é apresentada uma comparação na tabela 3 dos resultados referentes ao Saneamento Ambiental da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios entre os dados obtidos em 2002 e 2006 (Fundação IBGE, 2007).

Tabela 3 – Rede de abastecimento de água, esgotamento sanitário e coleta de lixo – Perfil comparativo (2002 – 2006) a partir de dados da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios

Domicílios Particulares Permanentes no Brasil				
Características	2002		2006	
	Nº de domicílios	%	Nº de domicílios	%
Abastecimento de água	38.979.037	82	45.296.550	84,3
–				
Rede Geral				
Esgotamento Sanitário	22.086.698	46,4	26.468.011	49,3
–				
Rede Coletora				
Resíduos Sólidos – Coleta de Lixo	40.337.331	84,8	47.130.389	87,7
Número total de domicílios	47.558.659	100	53.711.886	100

Fonte: IBGE (PNAD 2002 e 2006)

O que pode ser observado na tabela 3 é o progresso nos indicadores de cobertura dos principais serviços de saneamento básico no Brasil em 2006. O acréscimo significativo do número de beneficiários dos serviços de saneamento no país elevou

os índices de cobertura dos serviços de saneamento de 82% para 84,3%, dos domicílios particulares permanentes, com rede de água; de 46,4% para 49,3%, com rede de esgotos; e de 84,8% para 87,7%, com coleta de resíduos sólidos. Mesmo havendo o aumento na coleta domiciliar de esgoto, no Brasil, ainda a coleta é realizada em menos de 50% dos domicílios, muito aquém das necessidades brasileiras.

Tabela 4 – Percentual da taxa de acesso ao esgotamento sanitário em rede no Brasil – Perfil comparativo por Estado (1992 – 2006) a partir de microdados da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios (IBGE)

Ranking da taxa de acesso a esgoto no Brasil (%)					
	1992	2006		1992	2006
São Paulo	75,93	84,24	Rio Grande do Norte	10,21	16,52
Distrito Federal	73,26	79,85	Rio Grande do Sul	12,25	14,77
Minas Gerais	55,44	73,43	Mato Grosso	13,21	12,43
Rio de Janeiro	52,07	60,24	Mato Grosso do Sul	4,55	11,78
Espírito Santo	39,92	55,33	Santa Catarina	6,13	10,54
Paraná	18,89	46,34	Maranhão	7,45	9,44
Bahia	14,98	38,5	Tocantins	-	9,14
Pernambuco	19,22	36,27	Alagoas	6,51	7,6
Paraíba	18,39	31,94	Amazonas	16,41	3,97
Goiás	27,75	31,5	Pará	1,96	3,95
Sergipe	19,89	31	Piauí	0	3,25
Acre	24,69	28,31	Rondônia	1,09	3,25
Ceará	4,83	23,16	Amapá	1,3	1,42
Roraima	0,66	17,43			

Fonte: Centro de Políticas Sociais / Fundação Getúlio Vargas, 2007

O Instituto Trata Brasil apresenta um detalhamento da evolução da cobertura da rede de esgoto nas Unidades da Federação de 1992 até 2006 (Tabela 4). Percebe-se que a região mais bem servida em termos de rede de esgoto é a região Sudeste, sendo o estado com maior taxa de atendimento o estado de São Paulo (84%). As regiões Norte e Nordeste apresentam as menores taxas. Observa-se que somente 5

estados apresentam taxas maiores que 50%, demonstrando a precária situação brasileira em relação a este serviço.

Os dados apontam que ainda se fazem necessários muitos esforços para a universalização do acesso ao tratamento de esgotos, pois ainda é possível observar as disparidades das condições de saneamento básico nos estados brasileiros. Faz-se necessário um maior incremento nos investimentos da área, com vistas às melhorias destas condições.

3.2.2. Principais Processos de Tratamento de Esgotos

Segundo Von Sperling (2005) o tratamento de águas residuárias é classificado a partir dos seguintes níveis:

- Preliminar
- Primário
- Secundário
- Terciário

O tratamento preliminar é caracterizado pela realização das etapas físicas do processo, tendo como principal objetivo separar sólidos grosseiros, sedimentáveis e flutuantes, gorduras e areia das águas residuárias. São utilizados neste processo grade e desarenador (caixa de areia) sendo também regulada por medidor Parshall a velocidade do afluente (Von Sperling, 2005). De acordo com Roque (2008) é uma etapa extremamente importante de um projeto de tratamento de águas residuárias podendo comprometer todo o processo subsequente.

O tratamento primário, caracterizado como um processo físico que tem como principal objetivo a retirada dos sólidos em suspensão por floculação e ação gravitacional, gerando o lodo como produto (Von Sperling, 2005). Segundo Roque (2008) podem ser realizados em decantador primário, onde ocorre a sedimentação de partículas de forma floculenta seguido de digestor para estabilização do lodo e a disposição em leito de secagem dos sólidos retirados.

O tratamento secundário é a etapa biológica do processo, ocorrendo inteiramente por mecanismos biológicos reproduzindo processos naturais que ocorrem no corpo receptor após lançamento dos despejos, convertendo a matéria orgânica em produtos mineralizados e inertes (Von Sperling, 2005). É apresentado, classificado e subdividido pelo mesmo autor conforme se segue:

a) Lagoas de Estabilização e Variantes

- Lagoas facultativas
- Sistemas de lagoas facultativas – Lagoas anaeróbias
- Lagoas aeradas facultativas
- Sistemas de lagoas aeradas de mistura completa – Lagoas de sedimentação
- Lagoas de alta taxa
- Lagoas de maturação
- Lagoas de polimento

b) Disposição dos Efluentes no Solo

- Infiltração lenta – Irrigação
- Infiltração rápida – Sistema de infiltração-percolação
- Infiltração subsuperficial
- Aplicação com escoamento superficial
- Terras úmidas construídas – Banhados artificiais
- Tratamento Anaeróbio
- Sistema tanque séptico – filtro anaeróbio
- Reator anaeróbio de manta de lodo

d) Reatores Aeróbios com Biofilmes

- Filtros biológicos percoladores de baixa carga
- Filtros biológicos percoladores de alta carga
- Biofiltros aerados submersos
- Biodiscos

e) Sistemas de Lodo Ativado e Variantes

- Lodos ativados convencional

- Aeração prolongada
- Fluxo intermitente – Batelada
- Lodos ativados como pós-tratamento de efluentes anaeróbios

O tratamento terciário é caracterizado por um processo físico-químico. Sistema pelo qual ocorre a retirada dos sólidos sedimentáveis e do material orgânico, bem como nutrientes, nitrogênio e fósforo (Von Sperling, 2005). É estabelecido a partir de estratégias e mecanismos de aprimoramento nas metodologias de tratamento secundário e /ou a partir da utilização de metodologias específicas como floculação química, nanofiltração e osmose reversa (Roque, 2008). Von Sperling (2005) caracteriza ainda a retirada de organismos patogênicos por desinfecção do efluente a partir de processos como cloração, ozonização, ultravioletas e/ou desinfetantes químicos.

Como essa pesquisa foi realizada em ETE que utiliza o tratamento de lodos ativados, no item a seguir este processo será mais detalhado.

3.2.3. Lodos Ativados

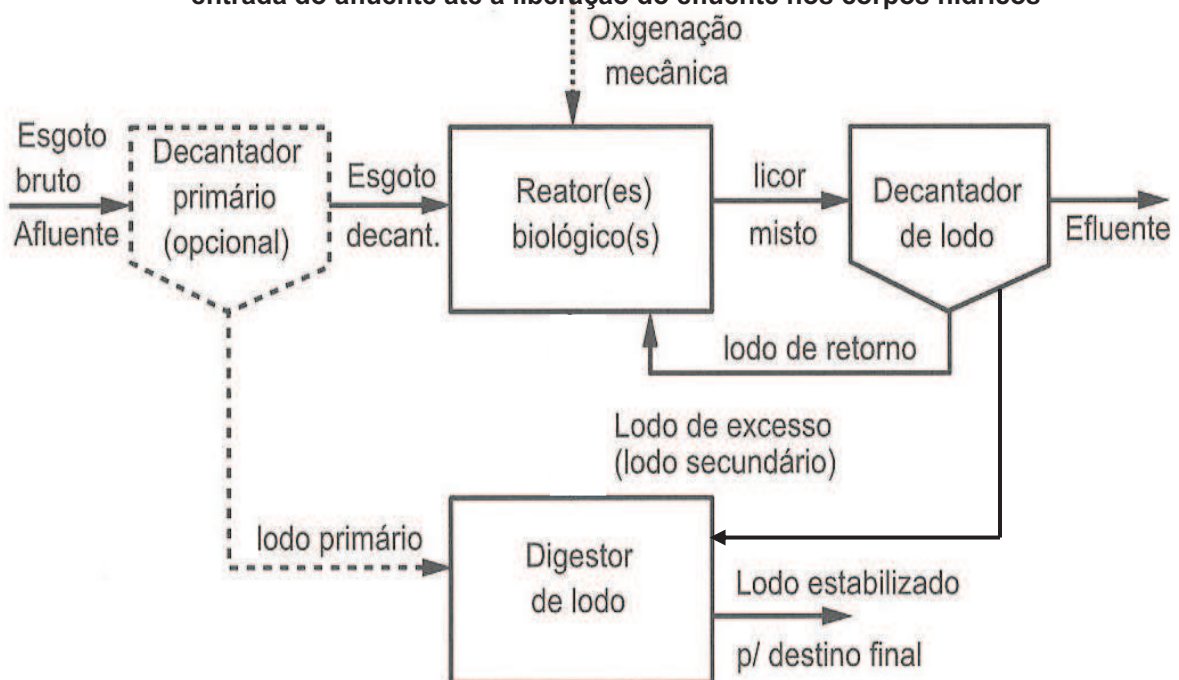
A descrição do sistema de lodos ativados se segue devido ao processo de tratamento utilizado em ETE estudada em estudo de caso da pesquisa ser caracterizado por lodo ativado com aeração intermitente.

O tratamento de esgotos por lodos ativados é um sistema de tratamento onde no reator biológico a biomassa formada por microorganismos permanece no sistema por um tempo determinado. Segundo Roque (2008), a água de esgoto aerada permite o desenvolvimento rápido de uma flora bacteriana havendo com isso o consumo de matérias orgânicas poluentes. Tais microrganismos se multiplicam e se aglomeram em flocos em um tanque alimentado de esgotos continuamente, com a finalidade de manter uma concentração suficiente de material ativo de forma a acelerar a depuração da água e fornecendo o oxigênio necessário para a proliferação bacteriana.

Tal metodologia é descrita por Jordão e Pessôa (1982) como um processo biológico onde o esgoto afluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados por injeção de ar em tanques de aeração, para logo após se separar os lodos ativados do esgoto tratado por sedimentação em decantadores. O lodo ativado separado retorna para o processo ou é retirado para tratamento específico e destino final, enquanto o esgoto já tratado passa para o vertedor do decantador no qual ocorreu a separação.

A figura 6 apresenta um fluxograma de tratamento por lodos ativados onde o esgoto bruto entra na ETE, passa em tratamento preliminar por gradeamento e caixa de areia onde são retirados os sólidos grosseiros. O esgoto é encaminhado para decantador primário, ou diretamente ao tanque de aeração (reator biológico), onde sofre aeração e mistura de modo que as bactérias (lodo ativado) degradem a matéria orgânica presente no meio. Em seguida, o esgoto segue para o decantador secundário sendo o líquido sobrenadante encaminhado para o corpo receptor e uma parte do lodo formado retorna ao reator enquanto outra parte segue para o digestor de lodo para estabilização. Quando o lodo se encontra estabilizado, é descartado em leito de secagem.

Figura 6 – Representação esquemática do sistema de tratamento por lodos ativados a partir da entrada do afluente até a liberação do efluente nos corpos hídricos



Fonte: Van Haandel e Marais, 1999 (Modificada)

O processo de tratamento por lodos ativados apresenta várias situações favoráveis à sua aplicação segundo Jordão e Pessôa (2005) como maior eficiência de tratamento, maior flexibilidade operacional, e menor área ocupada em relação à filtração biológica.

Von Sperling (2005) descreve que o tempo de residência dos microorganismos garante maior eficiência na remoção de DBO. É esta maior permanência dos sólidos no sistema que permite a elevada eficiência dos sistemas de lodos ativados, visto que a biomassa tem tempo suficiente para metabolizar praticamente toda a matéria orgânica dos esgotos (Von Sperling, 2005). Tal tempo de residência celular é caracterizado como idade do lodo, e em função deste tempo, o mesmo autor utiliza denominações para os diferentes sistemas de lodos ativados na tabela 5:

Tabela 5 – Idade do lodo em diferentes metodologias de tratamento por lodos ativados

DENOMINAÇÃO	IDADE DO LODO
Aeração modificada	Inferior a 3 dias
Lodos ativados convencional	De 4 a 10 dias
Aeração Prolongada	De 18 a 30 dias

Fonte: Von Sperling, 2005

Há dois tipos diferentes de sistemas de aeração em metodologia de tratamento por lodos ativados. Observa-se que é o processo de aeração que contribuirá para maior idade do lodo e maior remoção de DBO. Em sistemas de tratamento por aeração prolongada, pode ser percebida uma eficiência na remoção de DBO de 93 a 98% se comparado aos sistemas de tratamento convencionais de 85 a 93% (Von Sperling, 1996^a). Jordão e Pessôa (1982) classificam a metodologia de tratamento por lodos ativados caracterizando-os como aeração por sistemas convencionais de introdução de ar e podem ser classificados em sistemas de ar difuso, sistemas de agitação mecânica com aeradores superficiais ou a combinação de ambos. Os sistemas de ar difuso são aqueles em que se utilizam dispositivos que introduzem o ar no tanque de aeração sendo dispostos em vários pontos abaixo da superfície líquida, tal como em ETE estudada. Nos sistemas de agitação mecânica, o oxigênio é introduzido no

tanque de aeração pela ação de agitadores que promovem a exposição à atmosfera de pequenas partículas e filmes delgados do líquido, que é levantado em grande quantidade e sob forte agitação até uma altura acima do nível de água do tanque, permitindo assim a transferência de oxigênio e a dispersão e incorporação do ar no meio líquido.

Autores ainda descrevem o processo de aeração prolongada de fluxo intermitente como um sistema descontínuo no qual os processos e operações passam a ser simplesmente sequências no tempo e não em unidades separadas como ocorre nos processos convencionais de fluxo contínuo. O processo consiste de um reator de mistura completa onde ocorrem todas as etapas do tratamento através do estabelecimento de ciclos de operação com duração definidas (Van Haandel e Marais, 1999; Von Sperling, 1997). Pode ser realizada em ciclos de aeração, com bomba ligada e posteriormente desligada em tempos definidos tendo a duração de cada uma das etapas dependentes da natureza das águas residuárias e das condições operacionais do reator (Chernicharo, 1993).

O processo por aeração prolongada de fluxo intermitente possui vantagens em detrimento de outros sistemas contínuos pela sua simplicidade e boa sedimentabilidade do lodo (Van Haandel e Marais, 1999) sendo apontado em alguns estudos como a metodologia de escolha para a redução de emissões de N₂O em ciclos de aeração e anóxia estritamente controladas (Kimochi *et al.*, 1998; Park *et al.*, 2000; Itokawa *et al.*, 1996; Umehara e Yamamoto, 1986).

3.2.4. O Óxido Nitroso nas Águas Residuárias

Segundo Van Haandel e Marais (1999), nas águas residuárias são encontrados materiais nitrogenados como nitrogênio amoniacal – gasoso, NH₃, e salino, NH₄⁺ - e nitrogênio orgânico – uréia, aminoácidos e outras substâncias orgânicas com o grupamento amino – sendo que ocasionalmente ocorrem traços de formas oxidadas do nitrogênio, nitrito e nitrato. A soma da concentração de nitrogênio orgânico e o amoniacal é chamado de nitrogênio total de Kjeldahl (NKT).

A resolução CONAMA 357 / 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelece padrões de lançamento de efluentes, caracteriza o valor máximo permitido para concentração de N amoniacal como até 20 mg/L, não estabelece parâmetros para outros componentes nitrogenados. A mesma resolução, ao classificar os corpos d'água, apresenta padrões para as águas doces de classe 1, onde tais efluentes são lançados, como DBO 5 dias a 20°C até 3 mg / L O₂, OD não inferior a 6 mg /L O₂, pH de 6,0 a 9,0, nitrato até 10,0 mg/L N, nitrito até 1,0 mg/L N e nitrogênio amoniacal total de 0,5 a 3,7 mg/L N variando conforme o pH de 7,5 ≥ pH > 8,5.

O nitrogênio amoniacal encontrado nos corpos hídricos sofre influência dos fatores físicos e químicos no meio, como pH, temperatura, salinidade dentre outros. Tais condições proporcionam a produção de diferentes formas de nitrogênio que dependendo das concentrações encontradas, podem representar toxicidade aos corpos hídricos. A amônia em altas concentrações atravessa, por difusão, as membranas respiratórias dos peixes, causando danos ao epitélio branquial dificultando a obtenção do O₂, desestabilizando o sistema osmorregulador causando a morte (Arana, 1997).

O íon nitrato, quando encontrado na água, é um indicador de eutrofização dos corpos hídricos, evidenciando a existência de atividade bacteriana e de alterações orgânicas no manancial. Embora seja considerado como um composto de baixa toxicidade, caso ingerido em quantidades excessivas o nitrato pode ser reduzido a nitrito. O nitrito em altas concentrações provoca a oxidação do átomo de ferro da molécula da hemoglobina do sangue, convertendo-a em meta-hemoglobina, molécula incapaz de transportar oxigênio para os tecidos, estabelecendo-se um quadro de hipoxia e cianose (Duborow *et al.*, 1997). Os casos de metaemoglobinemia apresentam como sintomatologia uma tonalidade azulada na epiderme, que ocorrem quando as concentrações de nitratos na água são superiores a 20 mg /L em massa de nitrogênio (Braile, 1979).

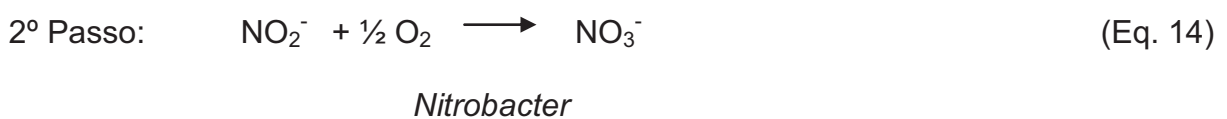
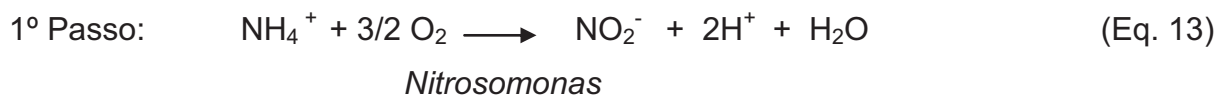
Neste contexto, os sistemas de tratamento devem ser estabelecidos tendo em vista não somente a redução de nitrogênio amoniacal que é tóxico ao ecossistema, mas a

redução das outras formas nitrogenadas, como nitrito e nitrato que causam a eutrofização dos corpos hídricos, devem também reduzir a emissão de N₂O.

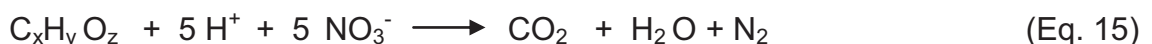
A emissão de N₂O é associada com a degradação dos componentes nitrogenados em tratamento de esgotos como uréia, amônia, nitrato e proteínas. Emissões de N₂O em estações de tratamento de esgotos podem ocorrer nas diversas unidades de uma ETE, como produto em processos de nitrificação ou desnitrificação. A nitrificação é um processo que ocorre em condições de aerobiose, e a desnitrificação em condições de anóxia, através da conversão biológica devido aos microorganismos presentes no esgoto (IPCC, 2006).

Como há o ciclo biológico do nitrogênio na natureza, a remoção biológica do nitrogênio em efluentes também pode ocorrer através da transformação do nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal, para posteriormente se oxidar a nitrito e nitrato e estes desnitrificados a nitrogênio molecular (N₂), reduzindo desta forma os níveis de N no esgoto tratado (Van Haandel e Marais, 1999).

NITRIFICAÇÃO:



DESNITRIFICAÇÃO:

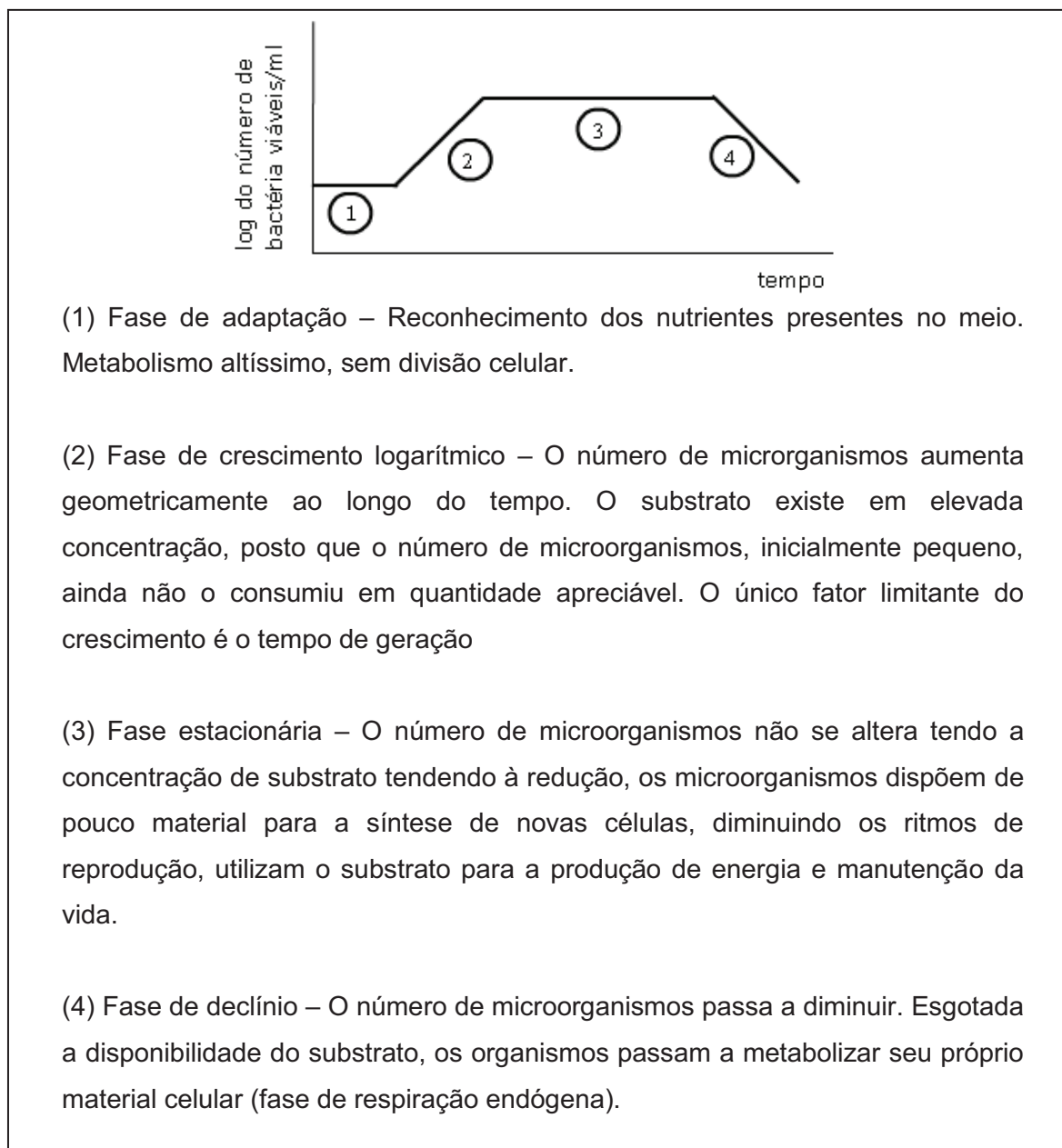


Pode-se perceber o O₂ como fator condicionante do processo de nitrificação, o oxigênio dissolvido no reator em sistemas de lodo ativados atua como pré-requisito sendo que a concentração de oxigênio disponível crítica – abaixo da qual a nitrificação não se processa – encontra-se em torno de 0,2 mg/L (Barnes & Bliss *apud* Von Sperling, 1997). A taxa de aeração faz com que haja no meio líquido uma

concentração de oxigênio dissolvido acima da concentração crítica. Por isso sempre houve o entendimento que o processo de aeração deveria ser contínuo, mas percebe-se que não é a continuidade, mas a eficácia da aeração que mantém a concentração de oxigênio dissolvido de maneira que ocorra a nitrificação.

A concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido permite o crescimento bacteriano, observado na figura 7, que é fator determinante para o consumo da matéria orgânica presente no esgoto.

Figura 7 – Representação da cinética do crescimento bacteriano



Fonte: Memorial descritivo de ETE de estudo de caso

A caracterização espécie específica dos microorganismos que fazem a decomposição dos compostos nitrogenados em esgotos, permitem o entendimento dos fluxos de emissão de N_2O em sistemas de tratamento de esgotos no que tange a atividade microbiana. As bactérias nitrificantes fazem parte dos grupos α , β , e γ - proteobactéria e são responsáveis pela nitrificação e desnitrificação, reduzindo os níveis de amônia no esgoto. As subclasses β , e γ -, da classe *Proteobacteria*, contém a maior parte das espécies de bactérias nitrificantes responsáveis pela oxidação da amônia, destacando-se os gêneros *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* e *Nitrospira* (Bothe *et al.*, 2000).

As metodologias empregadas para o tratamento de águas residuárias, são utilizadas tendo como objetivos principais a minimização de impactos nos corpos hídricos e a redução dos custos operacionais na implantação da ETE. Deve-se ter como perspectiva a redução da emissão de gases estufa quando da construção e implantação de ETE. Ter como objetivo também a opção por uma metodologia de tratamento que seja eficiente no que tange a remoção de matéria orgânica, mas com monitoramento e controle dos gases emitidos durante o processo.

CAPÍTULO 4. METODOLOGIA

4.1. Metodologia da Pesquisa

A dissertação é caracterizada por pesquisa bibliográfica documental, exploratória e descritiva. É uma pesquisa bibliográfica documental por ter sido realizado levantamento bibliográfico referente à temática ambiental além da descrição dos processos de tratamento de esgotos de modo a oferecer subsídios para a pesquisa exploratória. Também foram utilizados como referências importantes documentos publicados por esferas governamentais como IPCC, FUNASA dentre outros.

A pesquisa é exploratória devido à realização de estudo de caso em Estação de Tratamento de Esgotos na Região Serrana do Estado do RJ. A pesquisa é descritiva, pois detalha método de tratamento de esgoto, as unidades da ETE e as técnicas e análises realizadas em campo e no laboratório.

4.1.1. Caracterização da ETE

A pesquisa foi realizada em uma ETE compacta localizada em um município da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. A altitude do município é pouco superior a 600 m, o clima é tropical de altitude com precipitação média anual de 1.390 mm e médias mensais variando de 31 mm (julho) a 258 mm (dezembro), e com temperatura média anual de 19,5°C e médias mensais variando de 16,3°C (julho) a 22,6°C (fevereiro). Possui extensão geográfica de 854 km² onde vivem 10.409 habitantes com densidade de 13 habitantes / km² (IBGE, 2009).

Segundo memorial descritivo apresentado pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente, a ETE recebe 7 L/s de esgoto, a carga orgânica presente em afluente é caracterizada por 108 kg DBO/dia (337,5 mg/L) correspondente ao efluente doméstico de cerca de 500 casas num total de 2000 pessoas.

A determinação da ETE para estudo se deu por ser uma estação que atende uma parte do município com tratamento de esgoto com características exclusivamente

domésticas, e pelo fato de haver sido estabelecida uma parceria do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental (ENSP / FIOCRUZ) com a Secretaria de Meio Ambiente deste município.

O processo de aeração através de soprador tipo “roots” com capacidade total de fornecer 800 m³/h, sendo 80 % encaminhadas ao tanque de aeração realizada por meio de difusores de membrana, no fundo do tanque. Segundo memorial descritivo existem 75 membranas porosas com produção de bolhas médias, mas somente 35 encontravam-se em funcionamento durante a campanha, sendo observado *in loco* que as bolhas formadas no tanque eram heterogêneas, compostas de bolhas grossas, médias e finas.

O processo de tratamento observado é o de lodos ativados com aeração intermitente, a cada hora de funcionamento do insuflador seguida por 30 minutos de seu desligamento automático. O processo de tratamento estabelecido em projeto hidráulico é o de lodos ativados com aeração prolongada. Foi possível observar durante os dias de campanha que a bomba utilizada era operada em sua capacidade máxima (800 m³/h) de modo a suprir a deficiência de aeração causada pela quebra das membranas. Com isso, a operação da ETE era realizada com intervalos na aeração com perspectivas na maior eficiência do processo.

De acordo com o projeto hidráulico sanitário de ETE o pré-tratamento é realizado por gradeamento, seguido de caixa de areia e calha Parshall (Figura 8), sendo encaminhado a uma elevatória de esgoto bruto composta por bombas submersíveis onde o afluente é direcionado ao tratamento secundário no tanque de aeração sofrendo oxidação biológica. O tanque de aeração tem dimensão: 6,10 x 9,80 e altura total de 3,30m (altura útil de 3,00m), com uma área interna cerca de 60 m² e um volume útil de 120 m³.

Figura 8 – Entrada de ETE: Gradeamento, Caixa de areia e Calha Parshall



Fonte: Foto tirada no local, 2009

No decantador secundário as fases líquidas e sólidas são separadas do efluente seguindo ao corpo receptor e o lodo retorna ao tanque de aeração por calha.

Após o período de 15 a 21 dias o lodo é estabilizado em digestor aeróbio e posteriormente encaminhado ao leito de secagem. O digestor de lodo tem como dimensão 1,20 m de comprimento e altura total de 4,60 m (altura útil de 4,00 m).

São 4 leitos de secagem com dimensões de 2,32m x 4,97 e altura de 0,60 m cada.

Todas as medições foram realizadas *in loco* e confirmadas juntamente com a altura em planta de corte da ETE.

O tanque de aeração (Figura 9) é parcialmente fechado em sua parte superior contendo fendas de aproximadamente $0,64 \text{ m}^2$ através das quais foram efetuadas as medidas de fluxos de N_2O da superfície do esgoto e obtidas as amostras de esgoto para determinação das concentrações de N_2O no meio líquido, sendo denominadas A, B e C. A fenda C permite o acesso ao tanque de aeração e ao decantador.

Figura 9 – Vista superior em ETE: Digestor de lodo, Tanque de aeração (A, B e C), Decantador e Calha de retorno do lodo (Direita a Esquerda)



Fonte: Foto tirada no local, 2009

4.2. Metodologia Analítica

Foram utilizadas 3 metodologias para a coleta de amostras para as determinações de N_2O (Brotto *et al.*, 2010): O método do funil emborcado, para determinação da concentração de N_2O nas bolhas de ar emanadas da superfície do lodo nos sistemas aerados e posterior cálculo da taxa de emissão e fluxo de N_2O . O método da câmara estática, para determinação direta dos fluxos de N_2O na interface ar-água, adotada em uma unidade sem turbulência do meio líquido, como quando a bomba de insuflamento de ar está desligada. O método do equilíbrio em *headspace*, para determinação da concentração de N_2O no meio líquido.

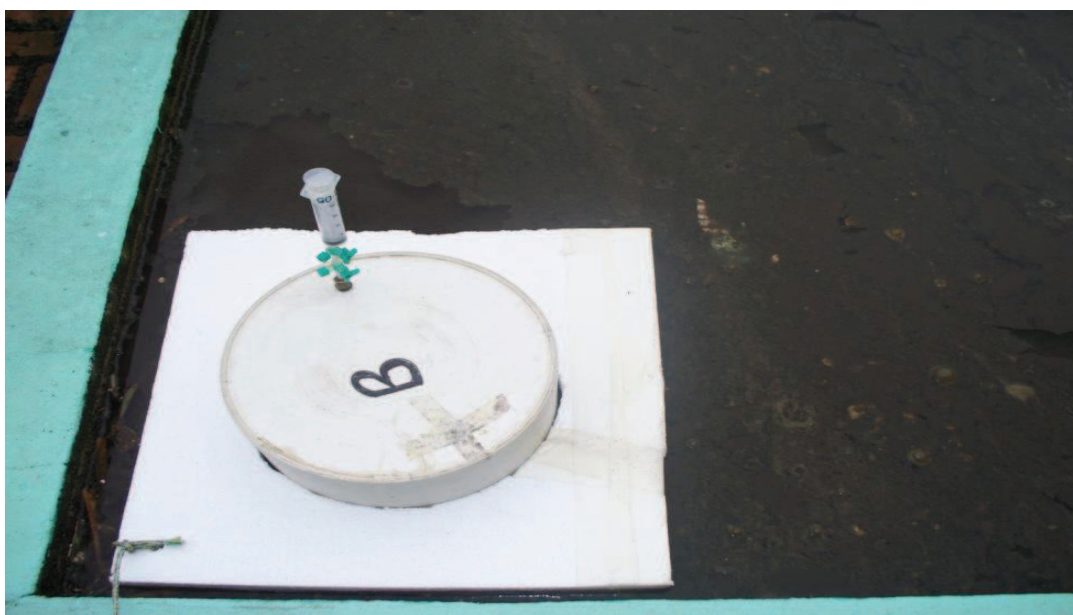
4.2.1. Método da Câmara Estática

O método da câmara estática (Figuras 10 e 11) consiste no uso de uma câmara de PVC (policloreto de vinila) em formato cilíndrico (diâmetro interno = 24 cm; altura = 20 cm), a qual é ajustada uma placa de isopor de 2,5 cm de espessura, para que permita sua flutuação. Uma vez a câmara assentada à superfície do esgoto, 4 amostras de ar (~15 mL) são coletadas de seu interior em intervalos de tempo iguais (5 min). Logo após o assentamento da câmara é coletada uma amostra de ar atmosférico (externo à câmara). Essas amostras são coletadas por meio de seringas de polipropileno de 20 mL. Com os resultados das concentrações de N₂O dessas 5 amostras o fluxo (F) de N₂O é calculado através da seguinte equação:

$$F = h \times dC/dt|_{t=0} \quad (\text{Eq. 16})$$

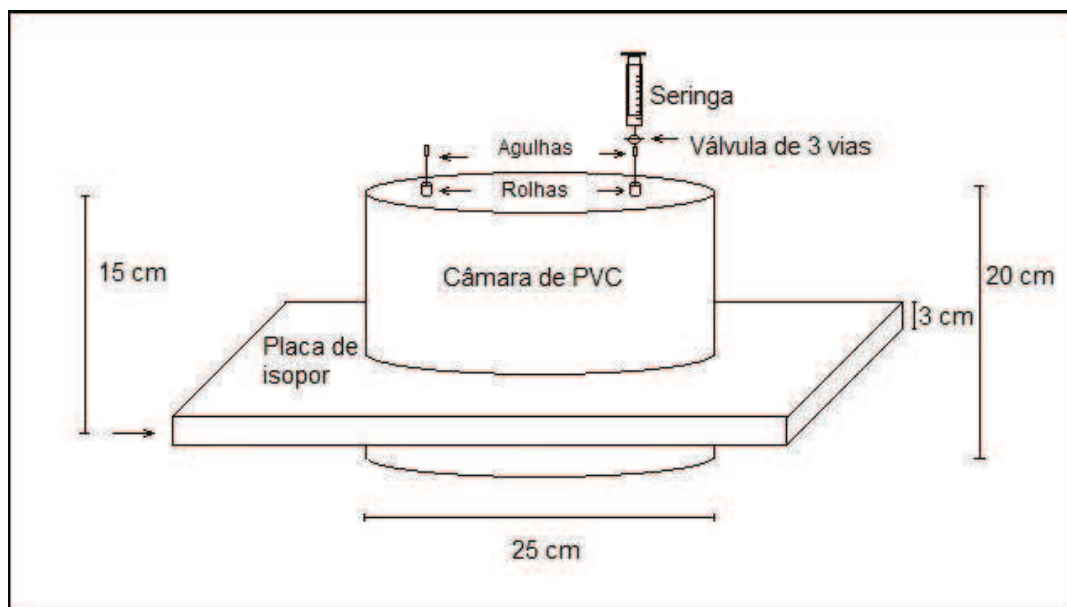
Onde h representa a altura entre a superfície do líquido e o topo da câmara (~8 cm) e $dC/dt|_{t=0}$ a variação da concentração de N₂O no interior da câmara, a partir da concentração atmosférica inicial, em função do tempo. O N₂O é quantificado no cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons, logo após o retorno do campo, para minimizar as perdas do gás na seringa.

Figura 10 - Câmara estática em leito de secagem



Fonte: Foto tirada no local, 2009

Figura 11 - Visualização esquemática de câmara estática



Fonte: Brotto *et al.*, 2010

4.2.2. Método do Funil Emborcado

Nos pontos da ETE onde são injetados ar, por difusores, para aeração do esgoto, foi utilizada uma técnica que permite a captação das bolhas de ar que se desprendem da superfície do esgoto aerado, para a determinação da concentração de N_2O e posterior cálculo da taxa de emissão do N_2O desses pontos. Essa técnica (Figuras 12 e 13) consiste do uso de um funil de polietileno de 30 cm de diâmetro (área = $0,071 \text{ m}^2$) a cujo gargalo foi externamente inserido um tubo de PVC (comprimento = 2 m; diâmetro = 5 cm). Por dentro do tubo de PVC se fixou um tubo plástico (diâmetro interno = 5 mm), que se estende do meio do gargalo do funil até a outra extremidade do tubo de PVC de onde então é retirada a amostra por meio de uma seringa de polipropileno de 20 mL (Becton Dickinson). Para coleta de amostras do ar resultante do rompimento das bolhas na superfície do lodo, imergia-se o funil até que o nível do líquido atingisse cerca de $2/3$ da altura (de sua boca em posição emborcada) de seu cone de captação. A taxa de emissão (TE) de N_2O da superfície do líquido é 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, $[N_2O]$.

Assim, tem-se:

$$TE = Q \times [N_2O] \quad (\text{Eq. 17})$$

$$[N_2O] = [N_2O]_{\text{bolhas}} - [N_2O]_{\text{ar}} \quad (\text{Eq. 18})$$

O volume de ar interno do funil emborcado, considerando-se da superfície do esgoto até a ponta inferior do tubo plástico através do qual a amostra era sugada, era de aproximadamente 3,0 L.

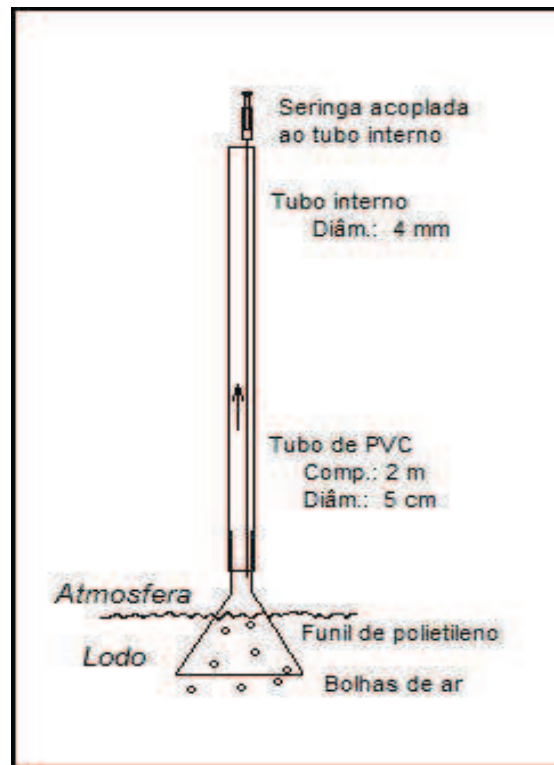
Após imersão parcial do funil para coleta da amostra, aguardava-se pelo menos 3 min até que se iniciasse a coleta de amostra. Com base no volume total interno do tubo plástico (~40 mL), removia-se e desprezava-se 3 amostras de ar do interior do funil (~60 mL) e aproveitava-se a quarta. O funil era sempre colocado no mesmo ponto de coleta, em cada abertura que oferecia acesso ao tanque de aeração. O N_2O é quantificado também no cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons, como citado anteriormente.

Figura 12 - Funil emborcado



Fonte: Foto tirada no local, 2009

Figura 13 - Representação esquemática do funil emborcado



Fonte: Brotto *et al.*, 2010

4.2.3. Método do Equilíbrio em *Headspace*

Para medir as concentrações de N_2O , utiliza-se a técnica do equilíbrio em *headspace* (Figura 14). No campo, foram coletados seis amostras de 30 ml de amostras de esgoto e em seguida 30 ml de ar em seringas de 60 ml equipadas com torneiras de 3 vias, no mesmo ponto em intervalos de 5 minutos. Ainda no momento da coleta, foram promovidas 200 agitações desta e o ar foi repassado para outra seringa de 60 ml também equipada com torneira de 3 vias. As agitações são realizadas para que haja uma troca entre as quantidades de N_2O do esgoto para o ar que é colocado na seringa para determinar a concentração de N_2O no interior do esgoto presente no tanque de aeração, sendo também quantificado no cromatógrafo a gás.

Figura 14 – Equilíbrio em *headspace*



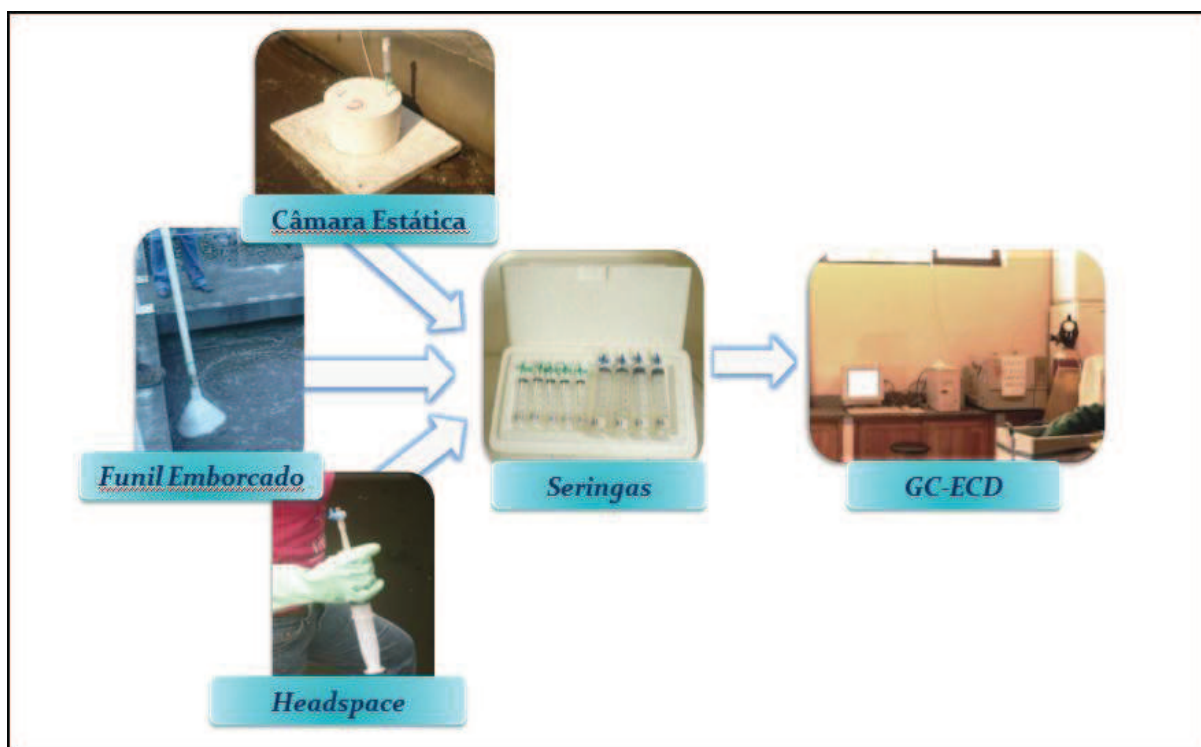
Fonte: Foto tirada no local, 2009

4.2.4. Análise de Óxido Nitroso

As amostras de ar coletadas pelos métodos supracitados são analisadas em um cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons (Ni^{63}) (Shimadzu, GC-17A), operado a 340°C . O gás de arraste utilizado, a uma vazão de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, é uma mistura de argônio e 5% de metano (White Martins). A válvula de injeção de amostra contém um *loop* de 2 cm^3 e a coluna de separação utilizada é em aço inox empacotada com Porapak Q (80-100 mesh), possui comprimento de 3,4 m e diâmetro de 1/8 de polegada, e operada a 60°C .

A concentração de N_2O nas amostras é determinada por meio de padrões analíticos de N_2O diluídos em N_2 , cujas razões molares são $356 \text{ ppb} \pm 18 \text{ ppb}$ e $840 \pm 84 \text{ ppb}$ (White Martins, Gases Especiais). A precisão analítica é de $\pm 1\%$, valor que representa o coeficiente de variação das áreas dos picos de 5 réplicas de cada um dos padrões supracitados (Edital Universal, 2007). A figura 15 apresenta um esquema simplificado das metodologias aplicadas à pesquisa realizada:

Figura 15 - Esquema da metodologia aplicada



4.2.5. Medições com Sonda Multiparâmetro

Para medir continuamente e no mesmo ponto parâmetros como oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura, salinidade, condutividade e sólidos totais dissolvidos foi utilizada sonda multiparâmetro Hanna Instruments modelo HI9828 (Figura 16). A sonda foi imersa no esgoto em tanque de aeração no início das análises, sempre no mesmo ponto, e registradas medições de 5 em cinco minutos em tempo mínimo de 1 hora e 30 minutos - um ciclo completo de aeração intermitente - de modo a minimizar os erros nas medições.

Oxigênio dissolvido, pH e temperatura da água, servem de parâmetro comparativo no ponto de coleta, além de ser uma importante fonte de dados devido ao tratamento de esgotos ser um tratamento microbiológico, e tais aspectos serem determinantes para o crescimento e manutenção dos microorganismos presentes no esgoto.

Figura 16 - Sonda multiparâmetro HI9828



Fonte: Foto tirada no local, 2009

4.2.6. Sólidos Sedimentáveis

Foram realizados em todos os dias de campanha medições de sólidos sedimentáveis em afluente e efluente.

A técnica consiste na coleta do afluente coletado em entrada de ETE e efluente coletado em saída de ETE, colocando para sedimentar em cone de Imhoff de 1 litro, registrando-se a fração que sedimenta em período de 1 hora.

As medidas foram realizadas em cada ponto em três cones, para que pudesse ser obtida a média entre as observações realizadas.

4.2.7. Análises Realizadas em Laboratório

Foram realizadas coletas de amostras de afluente e efluente respectivamente em entrada e saída de ETE, em 2 frascos de polipropileno de 500 ml para cada amostra, para realizar análises de nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, nitrogênio total, demanda química de oxigênio (DQO) e fósforo total.

Para as análises de nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e nitrogênio total, as amostras foram filtradas e preservadas a 2° C no laboratório adaptado próximo à ETE. Para as análises de DQO a amostra, logo após coleta, era acidificada com 1 ml de H₂SO₄, para minimizar a decomposição dos nutrientes pelos microorganismos presentes na amostra. Tais análises foram realizadas em laboratório do Departamento de Geoquímica na UFF e em laboratório do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental ENSP / FIOCRUZ.

Foram utilizadas metodologias do *American Public Health Association* (2000) para análise de água e esgotos, e adaptadas às práticas laboratoriais e recursos disponíveis, sendo abaixo descritas as metodologias utilizadas, presentes em Procedimento Operacional Padrão (POP) de cada um dos laboratórios:

- DQO - As análises são realizadas pelo método colorimétrico de refluxo fechado para determinação de oxigênio necessário para oxidar toda matéria orgânica, seja ela biodegradável ou não, em entrada e saída de ETE. O método consiste em digerir as amostras utilizando como reagentes o dicromato de potássio e solução catalítica com sulfato de prata e ácido sulfúrico. São preparadas soluções padrão de concentrações variadas de O₂ que são colocadas no bloco digestor juntamente com as amostras, à temperatura de 150°C durante duas horas. A leitura é realizada em espectrofotômetro UV/Visível, a uma absorvância de 600 nm, de modo a traçar uma curva de calibração com respectiva equação a partir das leituras dos padrões. As leituras obtidas nas amostras são utilizadas para o cálculo da DQO:

$$y = ax + b \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde: y = Concentração dos padrões e valor da DQO

x = Absorvância das amostra lida no espectrofotômetro

DQO (mg/L) = Valor encontrado na equação da reta x 1000

- Fósforo total – As análise são realizadas pelo método do ácido ascórbico com digestão energética para determinar a quantidade total de fósforo encontrada,

seja na forma orgânica ou inorgânica, dissolvida ou particulada, combinada ou reativa, mas que podem ser convertidas a ortofosfato e posteriormente identificadas pela reatividade formando cromóforo, para amostras de afluente e efluente de ETE visitada. O método consiste em digerir as amostras utilizando como reagentes ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados em chapa de aquecimento na faixa de 100 – 170 °C, até a redução do volume a \pm 1 mL, de modo a converter todas as formas de fósforo em ortofosfato que é a forma reativa. Após digestão, é realizada a purificação da amostra que consiste de uma sequência de filtração, neutralização com hidróxido de sódio e titulação da amostra em ácido sulfúrico. Para que possa ser realizada a leitura, com uma alíquota da amostra digerida e purificada, adiciona-se o reagente combinado composto de molibdato de amônio e tartarato de potássio antimonila em ácido ascórbico. Deixando por 20 minutos para que o ortofosfato formado na amostra reaja em meio ácido formando o ácido fosfomolibdico que logo é reduzido à forma de azul de molibdênio pelo ácido ascórbico, fazendo a leitura em espectrofotômetro à 890 nm. Todo o processo também é realizado com padrões de ortofosfato em diferentes diluições para construção da curva de calibração com respectiva equação para cálculo de teor de fósforo.

- Nitrogênio amoniacal – Para a quantificação do NH_x ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) foi aplicado o método do azul de indofenol. O método consiste na reação do NH_x com o cloro para formação de monocloramina, que reage com o fenol, formando um complexo de coloração azul. Para isso foram adicionados 0,2 mL de solução de fenol, 0,2 mL de citrato de sódio, e 0,2 mL de ácido *dichloroisocyanuric* (Trione) a 5,0 mL de amostra em triplicatas acondicionados em frascos âmbar de 60 mL, e medidas as absorvâncias das amostras e padrões em comprimento de onda de 630 nm em um espectrofotômetro.
- Nitrito - As concentrações de nitrito (NO_2^-) são determinadas pela reação de Griess, no qual o NO_2^- reage com uma diamina aromática, que conduz a um composto diazônio, o qual se acopla com uma segunda diamina aromática para formar um corante azo. Para a sua determinação é aplicado o método que combina o sal diazotado com a sulfanilamina (reação de Griess) e sua

associação com o dicloro N(1-naftil) etilenodiamina para formar um complexo intensamente colorido, a reação é descrita abaixo. As medidas de absorvância de padrões e amostras são feitas em comprimento de onda de 540 nm.

- Nitrato - O NO_3^- foi determinado através da sua redução a NO_2^- em coluna redutora de cádmio cujas amostras foram filtradas e tamponadas com cloreto de amônio. Esta coluna é uma amálgama de cádmio-cobre, que aumenta a reatividade da coluna. Neste método o cuidado com o controle do pH da coluna é extremamente importante para que se obtenha eficiência satisfatória. A absorvância do NO_2^- foi medida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm.
- Nitrogênio orgânico dissolvido (Nitrogênio total Dissolvido)
 $\text{NID} (\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-) + \text{NOD} = \text{NTD}$ (Amostra filtrada)
NID = Nitrogênio inorgânico dissolvido
NOD = Nitrogênio orgânico dissolvido
NTD = Nitrogênio total dissolvido

As análises foram realizadas por um método que consiste na oxidação da matéria orgânica por um agente oxidante forte. Neste método, o nitrogênio orgânico é transformado em nitrato, e em seguida o NO_3^- é determinado através da sua redução a NO_2^- em coluna redutora de cádmio cujas amostras foram filtradas e tamponadas com cloreto de amônio. A absorvância do NO_2^- foi medida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm. Descontando-se as formas nitrogenadas inorgânicas dissolvidas determinamos a forma orgânica dissolvida que foi oxidada, e conseqüentemente a forma nitrogenada total dissolvida. Na água, além de gases de N (N_2 , N_2O , NH_3), encontramos sob a forma inorgânica o nitrato (NO_3^-), o nitrito (NO_2^-) e o íon amônio (NH_4^+), caracterizados como nitrogênio inorgânico dissolvido (NID). Como N orgânico, existem as substâncias húmicas, amino ácidos, ácidos nucléicos, vitaminas etc., correspondendo à maior parte do N orgânico dissolvido na água.

4. 3. Estudo de caso

4.3.1. Metodologia Padrão Utilizada

As coletas foram realizadas no período de 21 a 28 de agosto de 2009, diariamente no período da manhã. À tarde no laboratório adaptado em uma escola da região, próxima à ETE, era realizada a determinação do óxido nitroso por cromatografia gasosa. Foram realizadas análises de sólidos sedimentáveis na entrada e saída assim como foram coletadas amostras também na entrada e saída da ETE em todos os dias da campanha acidificadas e refrigeradas para as análises referentes à DQO e fósforo, filtradas e congeladas para as análises de nitrogênio total, nitrato, nitrito e amônia. As análises foram realizadas no laboratório do DSSA na FIOCRUZ e no laboratório da Geoquímica da UFF respectivamente, logo após retorno.

As coletas foram realizadas tendo como objetivos estimar os fluxos de N_2O nas fases com e sem aeração no reator biológico. Em cada unidade da ETE foi utilizado método diferenciado dependendo da superfície ser aerada ou não. No tanque de aeração e no digestor aerado de lodo foi utilizado o método do funil emborcado (descrito no item 4.2.2). No decantador, calha de retorno de lodo e leito de secagem foi utilizado o método da câmara estática (descrito no item 4.2.1). Para medir a concentração de N_2O no meio líquido foi utilizado o método do equilíbrio em *headspace* no esgoto no tanque de aeração, decantador, calha de retorno de lodo em entrada e saída da ETE.

O tanque de aeração possui 3 fendas (A, B e C) e o funil emborcado era sempre colocado nas fendas A e B. À medida que a aeração iniciava era coletada uma amostra de ar atmosférico e depois no funil a cada 5 minutos, amostra de gás e paralelamente a este processo, também em todos os dias da campanha, foram realizadas as medições dos parâmetros físico-químicos através da colocação permanentemente da sonda multiparâmetro na fenda B. Com isso foi possível acompanhar durante o período de aeração e o de não aeração pelo insuflador de ar (1 hora e 30 minutos), com registros realizados em intervalos de 5 minutos os parâmetros referentes à pH, temperatura, salinidade, condutividade, sólidos totais dissolvidos e principalmente oxigênio dissolvido.

Para caracterização dos afluentes (entrada) e efluentes (saída) da ETE, todos os dias foram realizadas observações de sólidos sedimentáveis em volume de 1 litro ocupado por uma hora em 3 cones de Imhoff. Além disso, foram coletadas amostras em frascos de polipropileno de 1 L, sendo que 500 mL eram acidificadas para realização posterior de análises de DQO no laboratório do DSSA, onde também foram realizadas análises de fósforo. A outra parte era filtrada, para a determinação das diferentes formas de nitrogênio presente no meio: nitrogênio total (NT, N Kjeldhal), nitrato, nitrito e amônia realizadas no Departamento de Geoquímica na UFF.

As coletas foram realizadas a partir de um padrão com procedimentos iguais de modo a compreender se havia variação nos fluxos de emissão de N_2O ao longo do tempo, em função da aeração. Portanto a unidade foco desta pesquisa foi o tanque de aeração. Em todos os dias de campanha, as coletas iniciavam-se pelo tanque de aeração, nesta unidade eram realizadas, durante uma hora de aeração: 1) Coleta de 6 amostras nas fendas A e B do tanque durante aeração, utilizando o método do funil emborcado todos os dias. 2) Coletas de 6 amostras em fenda B do tanque, utilizando o método do equilíbrio em headspace, exceto dia 22. 3) Coleta de 4 amostras em fendas A, B e C do tanque de aeração durante os 30 minutos de não aeração, utilizando o método da câmara estática.

As coletas em outras unidades da ETE não foram realizadas diariamente. No decantador, foram efetuadas 4 medidas diárias de fluxos de N_2O nos dias 22, 23 e 27 utilizando a câmara estática. Na calha de retorno de lodo, foram efetuadas 4 medidas diárias de fluxos de N_2O nos dias 23 e 27. Nessas duas unidades foram também efetuadas medidas das concentrações de N_2O no esgoto, nos dias 23 e 27. No digestor de lodo foram efetuadas 4 medidas de fluxos de N_2O apenas no dia 26 devido à dificuldade no acesso à superfície do lodo. No leito de secagem foram realizadas coletas de 4 medidas de fluxo com intervalos de 1 hora, em leito de secagem, pela colocação de 2 câmaras estáticas no dia 27.

4.3.2. Detalhamento das Atividades por Dia de Campanha no Tanque de Aeração

No 1º dia (22/08) foi realizado o reconhecimento da ETE de modo a perceber o funcionamento de cada unidade, bombeamento de ar, pontos de coleta e fatores que influenciariam nas análises. Estabelecimento dos pontos de coleta e ponto para análise com sonda. Coletas realizadas no tanque de aeração durante a aeração da bomba nas fendas A e B com o funil na parte da manhã, além de câmaras durante a pausa da bomba nas fendas A e B para medições de fluxo de N_2O . Ao retorno à ETE na parte da tarde, foram colocadas câmaras estáticas simultâneas nas 3 fendas do tanque de aeração para medições de fluxo de N_2O no intervalo de funcionamento da bomba. Após o reconhecimento inicial foi feito um planejamento para os outros dias estabelecidos.

No 2º dia (23/08) as coletas foram realizadas nas fendas A e B do tanque de aeração com o funil para medições de fluxo de N_2O durante a aeração, juntamente com as medidas de concentração de N_2O no esgoto na fenda B simultaneamente. Durante a pausa da bomba, realizaram-se coletas com câmara estática nas fendas A, B e C para medições de fluxo de N_2O .

No 3º dia (24/08) foram realizadas coletas nas fendas A e B do tanque de aeração com o funil para medições de fluxo de N_2O durante a aeração no primeiro momento, juntamente com as medidas de concentração de N_2O no esgoto na fenda B simultaneamente. Durante a pausa da bomba, realizaram-se coletas com câmara nas fendas A, B e C para medições de fluxo de N_2O e posteriormente foi repetido todo o procedimento durante a aeração no segundo momento, com a válvula de ar aberta à metade.

No 4º dia (25/08) foi realizado o mesmo procedimento padr dia 24, mas as duas coletas no tanque foram realizadas com a válvula aberta ao máximo.

No 5º dia (26/08) ao chegarmos na ETE havia tido o descarte do lodo para o digestor de lodo aerado. As coletas foram realizadas nas fendas A e B do tanque de aeração com o funil para medições de fluxo de N_2O durante a aeração no primeiro

momento, juntamente com as medidas de concentração de N_2O no esgoto na fenda B simultaneamente. Durante a pausa da bomba, realizaram-se coletas com câmara nas fendas A, B e C para medições de fluxo de N_2O , além das medidas de concentração de N_2O no esgoto também com a bomba parada na fenda B. Neste dia também foram realizadas medidas de concentração de N_2O na entrada e saída da ETE e também no digestor de lodo.

No 6º e último dia (27/08) foi realizada coleta no tanque uma hora inteira de aeração e medições de concentração de N_2O no esgoto como nos dias anteriores após parada da bomba, além das medidas de concentração de N_2O na entrada e saída da ETE.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Eficiência da ETE

A eficiência de uma ETE é caracterizada a partir de parâmetros de qualidade. Tais parâmetros são estabelecidos por leis, mas também são fundamentais para a elaboração de projeto, operação e avaliação do desempenho das ETE (Jordão e Pessoa, 2005).

Parâmetros físicos, químicos e biológicos são medidos na verificação da qualidade da água e são fatores determinantes tanto para a engenharia das ETE como para o estudo de fatores ambientais, pois ambos afetam diretamente as reações químicas estabelecidas no meio. Como parâmetros físicos observam-se cor e turbidez que estão relacionados com o aspecto estético, sabor, odor e temperatura que afeta diretamente a saturação de oxigênio dissolvido nos corpos d'água. Como parâmetros químicos podem ser citados pH caracterizando acidez ou alcalinidade, dureza pela presença de cátions, determinados íons como ferro, manganês, cloretos e metais, compostos químicos de nitrogênio e fósforo, além de oxigênio dissolvido, matéria orgânica bem como micropoluentes orgânicos e inorgânicos. Como parâmetros biológicos pela relação dos microorganismos presentes responsáveis pelas reações de conversão da matéria orgânica e inorgânica (Von Sperling, 1997).

Nesta dissertação, para atender aos objetivos propostos, foram observados os seguintes parâmetros: temperatura, oxigênio dissolvido (OD), demanda química de oxigênio (DQO) estabelecendo relação com demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos sedimentáveis, compostos de nitrogênio e compostos de fósforo.

Jordão e Pessoa (2005), na tabela 6 apresentam a eficiência de remoção dos parâmetros DBO, DQO, sólidos sedimentáveis, nitrogênio e fósforo em diferentes modalidades de tratamento por lodos ativados:

Tabela 6 – Eficiência do tratamento: Concentrações típicas médias (mg/L)

Item específico	Processo			
	Sedimentação	Lodos ativados	Lodos ativados com nitrificação	Lodos ativados com nitrificação e desnitrificação
DBO	155	25	10	10
DQO	350	75	35	30
SS	100	30	20	20
Nitrogênio	38	30	30	8
Fósforo	9	8	8	8

Fonte: Jordão e Pessôa, 2005

Pode-se perceber que através das modificações nos processos pode se alcançar eficiências maiores na remoção de nutrientes, e que o sistema de tratamento por lodos ativados com aeração prolongada é o sistema com maior eficiência na remoção de DBO, assim como o sistema de aeração prolongada de fluxo intermitente é o sistema com maior eficiência na remoção de compostos de nitrogênio (Von Sperling, 1997).

Jordão e Pessôa apresentam valores típicos de parâmetros de carga orgânica no esgoto na tabela 7:

Tabela 7– Valores Típicos de parâmetros de carga orgânica (mg/L) no esgoto

Parâmetro	Esgoto Forte	Esgoto Médio	Esgoto Fraco
DQO	800	400	200
DBO, 5 d, 20°C	400	200	100
O.D.	0	0	0
Nitrogênio Total	85	40	20
Nitrogênio Orgânico	35	20	10
Amônia Livre	50	20	10
Nitrito, NO ₂ ⁻	0,10	0,05	0
Nitrato, NO ₃ ⁻	0,40	0,20	0,10
Fósforo Total	20	10	5
Fósforo Orgânico	7	4	2
Fósforo Inorgânico	13	6	3

Fonte: Jordão e Pessôa, 2005

Os valores apresentados na tabela 7 foram utilizados como referência para a caracterização do esgoto afluyente da ETE no município estudado. A seguir serão expostos os resultados das análises dos parâmetros DQO, sólidos sedimentáveis, fósforo e nitrogênio. Observa-se que há variações dos parâmetros nos diferentes tipos de esgoto.

5.1.1. Demanda Química de Oxigênio

Foram realizadas análises para a determinação da DQO, resultados apresentados na tabela 8, devido à inviabilidade da manutenção da amostra para a realização da determinação da DBO, não sendo possível a realização das análises no município por ser um laboratório adaptado.

Em tratamento biológico aeróbio, o oxigênio é introduzido no sistema para que haja a oxidação da matéria orgânica carbonácea e para que ocorram as reações de nitrificação (Von Sperling, 1997). Normalmente a DQO varia entre 200 e 800 mg/L (Jordão e Pessôa, 2005).

Tabela 8 – Dados obtidos quanto à DQO

DATA	ENTRADA mg/L	SAÍDA mg/L	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO %
22/08	238,3	54,9	77,0
23/08	268,3	28,2	89,5
24/08	225,8	29,9	86,7
25/08	204,9	40,9	80,0
26/08	90,8	29,1	67,9
27/08	271,6	25,4	90,6

Fonte: Análise de laboratório realizada

Pode ser observado no estudo de caso que a DQO na entrada da ETE se encontra dentro da faixa do esperado, sendo que o esgoto pode ser caracterizado como fraco.

Uma possível explicação para a queda nos valores de DQO entre os dias 25 e 26, é que no dia 26 choveu muito à noite, a temperatura do ar se apresentava aos 18°C e temperatura do esgoto 19°C, podendo ser observada uma redução da concentração tendo um esgoto bem mais diluído se comparado com os outros dias de campanha.

O sistema apresentou durante a campanha uma eficiência de oxidação química da matéria orgânica em torno de 70 a 90 %. Os resultados obtidos atendem às exigências da Diretriz de Controle de carga Orgânica Biodegradável em Efluentes Líquidos de Origem Sanitária (DZ – 215. R4, 2007) do Instituto Estadual do Meio Ambiente.

A diretriz estabelece padrões de eficiência mínima de remoção de DBO em 85% para concentrações de carga orgânica bruta acima de 80 kg DBO/ dia, como é caracterizado em estudo de caso (108 kg DBO/ dia).

5.1.2. Sólidos sedimentáveis

Foi realizado *in loco* a observação dos sólidos sedimentáveis em afluente e efluente em cada dia de campanha. Eles constituem um parâmetro de interesse para controle operacional em ETE além de avaliar a qualidade do efluente a ser lançado nos corpos hídricos, encontrando-se tipicamente cerca de 5 a 20 ml/L no esgoto doméstico e menos de 0,1 ml/L no efluente secundário (Jordão e Pessôa, 2005).

Tabela 9 – Dados obtidos quanto aos sólidos sedimentáveis

DATA	ENTRADA (ml/L)			SAÍDA (ml/L)		
	A	B	C	A	B	C
22/8	0,2	0,2	0,3	0	0	0
23/8	1,5	1,0	1,5	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
24/8	1,0	1,0	1,0	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
25/8	1,1	1,0	0,9	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
26/8	1,3	1,5	2,1	0,1	0,1	0,1
27/8	1,0	1,3	1,5	0	0,1	0,1

Fonte: Análise de laboratório realizada

Observa-se pelos resultados obtidos que os valores encontram-se dentro do esperado, visto que se encontram entre 0,2 e 2,0 mg/L na entrada do esgoto e menor ou igual a 0,1 mg/L no efluente, estando bem abaixo ainda dos valores mínimos sugeridos.

5.1.3. Fósforo

A remoção do fósforo e do nitrogênio, em muitas ETE, é realizada por processos físico-químicos em tratamento terciário de esgoto. Mas o tratamento biológico pode apresentar resultados eficientes de remoção de tais nutrientes (Von Sperling, 1997). Alguns estados fixam limites máximos de 1,0 mg P/L para lançamento de efluentes em corpos hídricos (Jordão e Pessôa, 2005).

Tabela 10 – Dados obtidos quanto à análise de fósforo

DATA	ENTRADA mg/L	SAÍDA mg/L	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO %
22/08	2,35	0,84	64,1
23/08	2,81	0,73	74,1
24/08	2,90	0,41	85,7
25/08	2,25	0,73	67,8
26/08	1,71	0,42	75,4
27/08	2,41	0,27	88,8

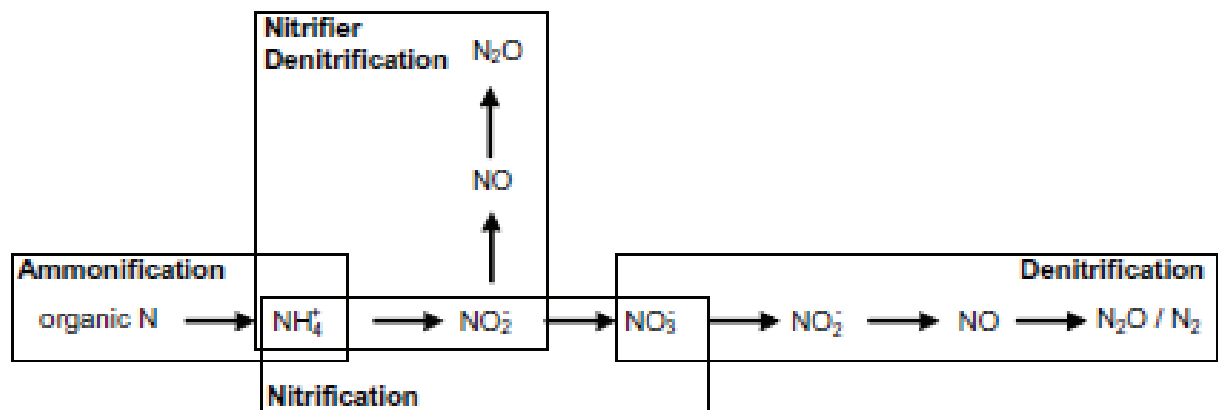
Fonte: Análise de laboratório realizada

Os resultados mostram que o esgoto é bastante diluído, e o sistema de tratamento apresenta resultados na faixa de 64 a 89 % quanto à remoção do fósforo, mas em todos os dias de campanha são observados valores bem superiores aos limites estabelecidos pela CONAMA 357 \ 2005 para águas doces de classe 1 de 0,020 mg / L de fósforo total.

5.1.4. Nitrogênio

O nitrogênio está presente nos esgotos sob a forma de nitrogênio orgânico, amônia, nitrito, nitrato ou gás nitrogênio. A remoção de nitrogênio em sistemas de tratamento de esgotos ocorre com vistas à redução de formas amoniacais. De forma geral, as formas amoniacais são oxidadas a nitrito, formando como um dos subprodutos o N_2O , e posteriormente a nitrato. O nitrato é reduzido a nitrito, a óxido nítrico, e posteriormente em N_2O até ser totalmente reduzido a nitrogênio gasoso. As principais formas nitrogenadas geradas durante este processo, com vistas à redução de compostos de nitrogênio em sistemas de tratamento de esgotos podem ser observadas em Talec *et al* (2007) na figura 17:

Figura 17 – Compostos de nitrogênio



Fonte: Talec *et al*, 2007

Como parte da degradação da matéria orgânica o esgoto afluente em uma ETE normalmente tem maiores concentrações de formas amoniacais ($NH_x = NH_4^+ + NH_3$) e com o tratamento biológico e a aeração, o nitrogênio amoniacal é transformado em nitrito (NO_2^-) e depois em nitrato (NO_3^-), como pode ser observado em Talec *et al.* (2007).

Tabela 11– Dados obtidos quanto à análise de compostos de nitrogênio

DATA	Nitrogênio Amoniacal mg NH ₃ /L		Nitrito mg N/L		Nitrato mg N/L		Nitrogênio Inorgânico Total	
	ENTRADA	SAÍDA	ENTRADA	SAÍDA	ENTRADA	SAÍDA	ENTRADA	SAÍDA
22/08	21,3	21,4	0,03	0,03	0,12	0,15	21,6	21,6
23/08	46,4	13,6	0,03	0,22	0,12	0,18	46,6	14,0
24/08	37,8	18,3	0,04	0,11	0,09	0,07	37,9	18,5
25/08	28,7	18,8	0,04	0,03	0,10	0,08	28,8	18,9
26/08	30,5	14,0	0,04	0,70	0,19	2,33	30,8	17,1
27/08	35,8	11,8	0,04	0,87	0,10	2,54	35,9	15,2

Fonte: Análise de laboratório realizada

No dia 22 são observados valores iguais em afluente e efluente da ETE para todos os compostos de N, a partir das análises realizadas.

O que se espera em tratamentos biológicos, é a redução das formas de nitrogênio amoniacal no efluente, que pode ser observado a partir do dia 23. Contudo observa-se que a redução esperada não foi atingida.

De acordo com os padrões da CONAMA 357 \ 2005, para lançamento de efluentes determina-se 20 mg\L de nitrogênio amoniacal. Segundo classificação dos corpos de água, onde tais efluentes podem ser lançados, em águas doces de classe 1 e 2, são estabelecidos padrões para nitrogênio amoniacal total de 0,5 a 3,7 mg/L N variando conforme o pH de $7,5 \geq \text{pH} > 8,5$. Os resultados mostram que os valores obtidos nos efluentes da ETE a partir do dia 23 se encontram inferiores a 20 mg/L, mas muito superiores ao padrão para o recebimento em água doce de classe 1 ou 2 como em município estudado, podendo indicar que a aeração não estava sendo eficiente para a oxidação do nitrogênio amoniacal.

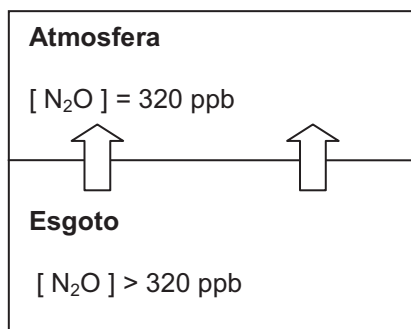
Para a pesquisa é fundamental que sejam avaliadas as formas de nitrogênio encontradas na entrada e saída de ETE, para que se possa verificar a relação das mesmas com a emissão de N₂O. O N₂O é produzido durante a nitrificação como produto da reação quando o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito e posteriormente em nitrato, além de participar da reação de desnitrificação como

acceptor de elétrons para a formação de nitrogênio gasoso. O que pode ser observado nos dias 23, 24 e 25 é um aumento da quantidade de formas amoniacais na saída da ETE comparado a um decréscimo nas concentrações de nitrito, o que não era esperado, visto que a idade do lodo se encontrava em torno de 8 dias , podendo indicar que o aeração não está sendo suficiente para que haja a oxidação da amônia. A análise do dia 25 pode confirmar a hipótese, visto que não houve uma produção significativa de nitrito e nitrato no sistema.

No dia 26 houve um descarte de lodo inesperado, com 9 dias de idade do lodo, antes da coleta das amostras, com isso pode ser verificado uma mudança nos perfis de concentrações de N amoniacal, nitrito e nitrato nos dias 26 e 27, após este descarte, se comparados com os outros dias de campanha. Os valores de concentração de nitrito e nitrato aumentaram muito, se comparados com os outros dias, acompanhando uma redução significativa nas concentrações de nitrogênio amoniacal em efluente. Duas situações podem ser indicadas perante este fato: o descarte pode ter causado um desequilíbrio no sistema, tanto no que tange o crescimento bacteriano que poderia se encontrar em fase estacionária ou endógena, quanto na oxidação da amônia pelas mesmas. Quando ocorreu o descarte, uma modificação nas concentrações se estabeleceu, a partir de maiores concentrações de esgoto recém inserido no sistema, contribuindo para o aumento significativo dos fluxos de emissão.

A injeção de matéria carbonácea no sistema que já continha nitrito ou nitrato, contribuiu para o aumento das concentrações e a oxidação da amônia faz com que entre mais nitrato no sistema. Se a nitrificação for completa, nitrato formado ao competir com N_2O como acceptor de elétrons faz com que as concentrações do gás aumentem havendo, portanto maiores emissões. Se a nitrificação for incompleta, devido à baixas concentrações de OD, haverão maiores concentrações de nitrito fazendo com que aumentem as emissões de N_2O . Em ambos os casos, a concentração de N_2O no esgoto ficará maior que no interior do esgoto, havendo com isso a emissão por difusão, ou facilitada por meio das bolhas produzidas na aeração do tanque.

Figura 18 – Representação esquemática da difusão de N₂O na interface esgoto-atmosfera



5.2. Dados obtidos com a sonda

São apresentados dados obtidos a partir das médias das medições realizadas nos dias de campanha. Foi padronizada como procedimento de medição a colocação da sonda na fenda B no mesmo ponto do tanque em todos os dias de campanha.

5.2.1. Tanque de aeração com bomba ligada

Tabela 12 – Dados obtidos referentes às medições com a sonda

	22/08	23/08	24/08	25/08	26/08	27/08
Oxigênio Dissolvido (PPM)	0 – 0,39	0 - 0,8	0 – 7,22	0 – 1,17	0,37 – 6,37	0,03 – 2,74
pH	6,8	6,6	6,3	6,3	6,4	6,4
Temperatura (°C)	20,0	19,5	19,5	19,8	19,5	19,5
Salinidade	-	0,12	0,13	0,13	0,12	0,12
Condutividade (µS/cm)	-	119 -132	133 - 139	130 - 141	121 - 127	124 - 132
Sólidos totais dissolvidos (PPM)	140 - 149	214 - 244	233 - 250	230 - 256	216 - 228	222 - 236

Fonte: Medições realizadas em campo

Os dados são apresentados com a bomba ligada, pois os valores obtidos com a sonda com a bomba desligada, não representaram variação significativa exceto ao Oxigênio Dissolvido que o valor obtido foi zero.

Observou-se na ETE a dispersão de bolhas grandes e médias, causando uma heterogeneidade na superfície do esgoto. Quando a injeção de ar cessava, o OD

decrecia a zero logo na primeira medição, que era realizada 5 minutos após o desligamento da bomba, e mesmo com a bomba ligada houve em alguns momentos a detecção de valores inferiores a 1 mg/L. Tal fato pode indicar que a difusão de bolhas grossas no tanque servem para homogeneização, mas não para a transferência de OD para o meio líquido.

Os difusores de bolhas finas com membrana apresentam maior eficiência na transferência de oxigênio na faixa de 40% se comparado com as outras metodologias, com maior contato superficial das bolhas de ar com o meio líquido (Jordão e Pessôa, 2005).

Os resultados referentes ao pH não sofreram variações significativas durante os dias de campanha, apresentando valores entre 6,3 a 6,8. O mesmo ocorre com a temperatura, encontrando-se entre 19,5 e 20°C.

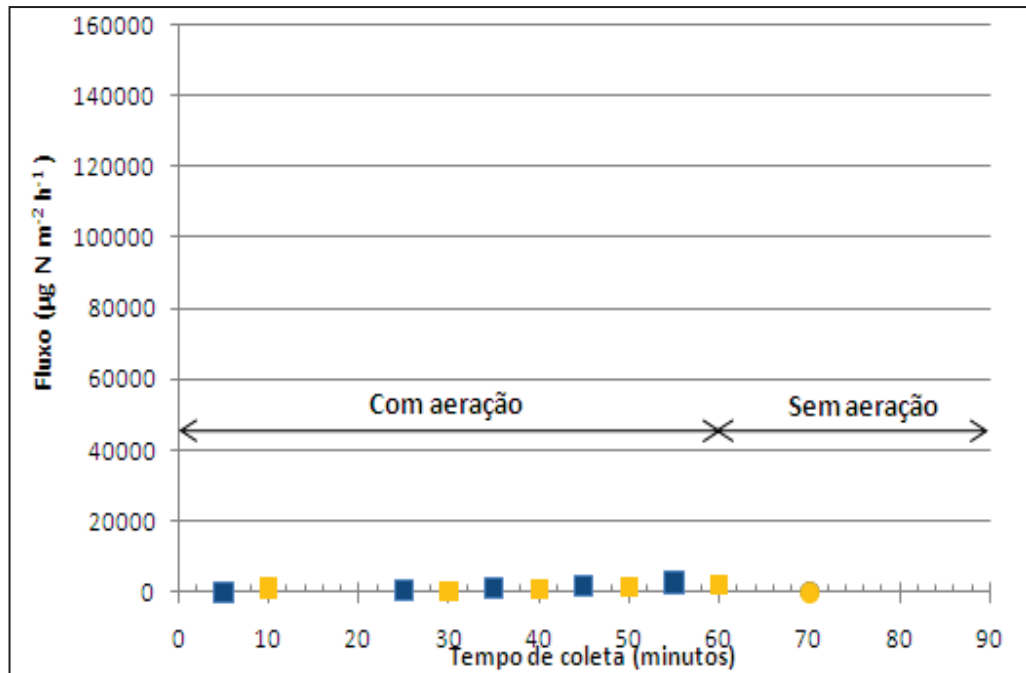
Em seguida serão apresentados os resultados referentes ao fluxo de óxido nitroso em tanque de aeração.

5.3. Óxido Nitroso

5.3.1. Fluxo de N₂O x Tempo

Os resultados apresentados nos gráficos mostram que em todos os dias em que foram realizadas medições consecutivas de fluxo em presença e ausência de aeração, o fluxo de emissão de N₂O crescia gradualmente com o início da aeração. Logo que o insuflador de ar era desligado, os níveis de emissão de N₂O atingem valores muito baixos, que pode ser observado em todos os gráficos após 60 minutos de aeração, evidenciando que a emissão do gás se dá através da liberação das bolhas devido ao bombeamento de ar.

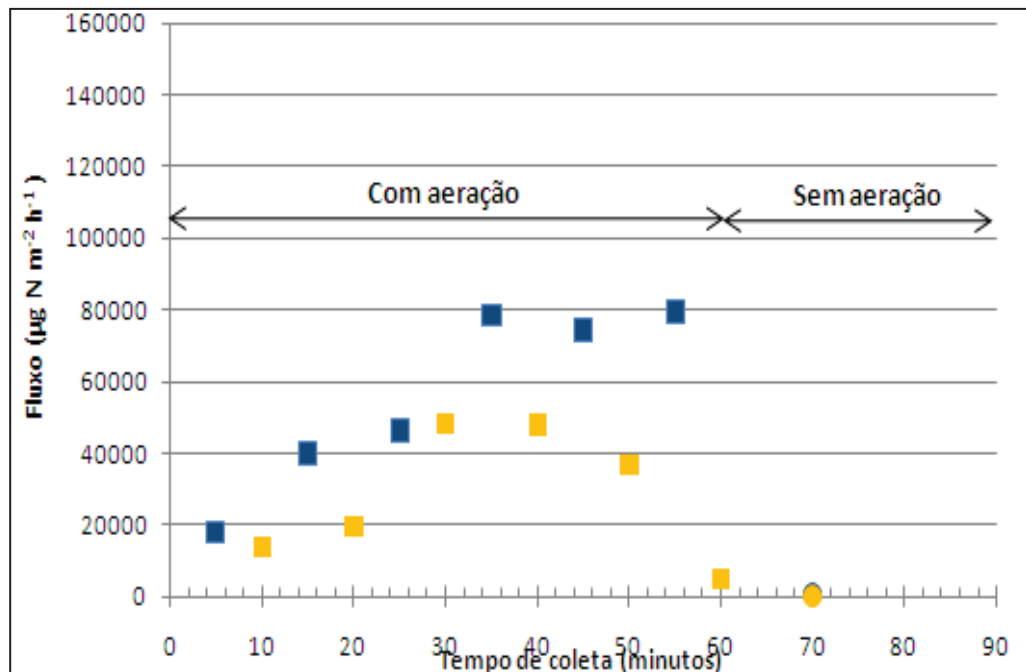
**Gráfico 1 – Fluxos de N₂O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração:
Dia 22 de agosto**



Azul: Fenda A

Amarelo: Fenda B

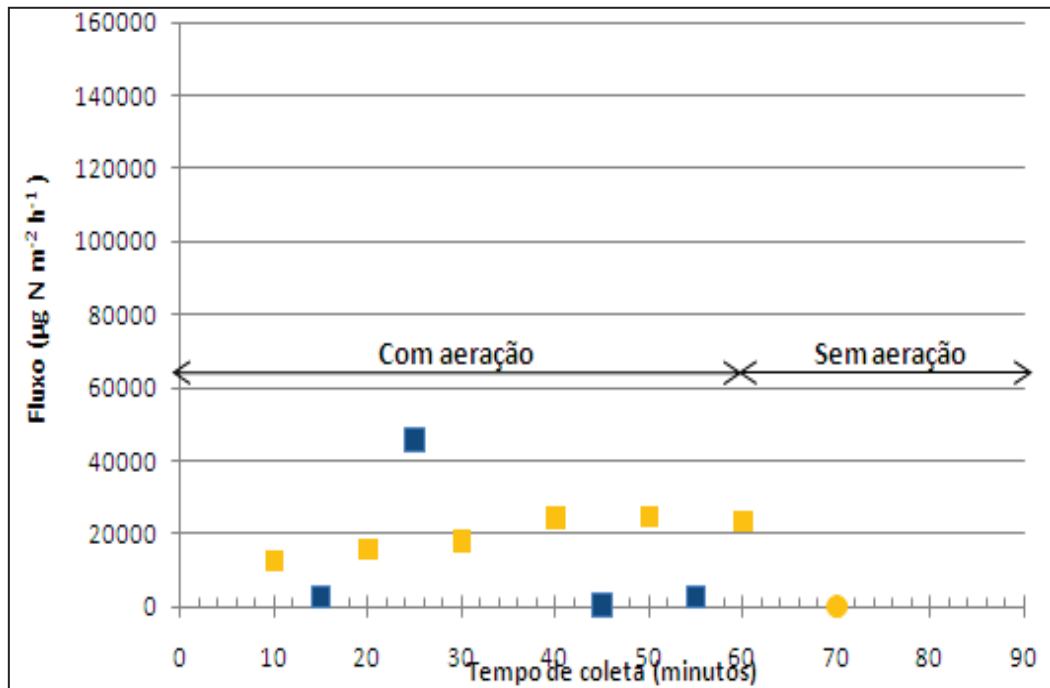
**Gráfico 2 – Fluxos de N₂O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração:
Dia 23 de agosto**



Azul: Fenda A

Amarelo: Fenda

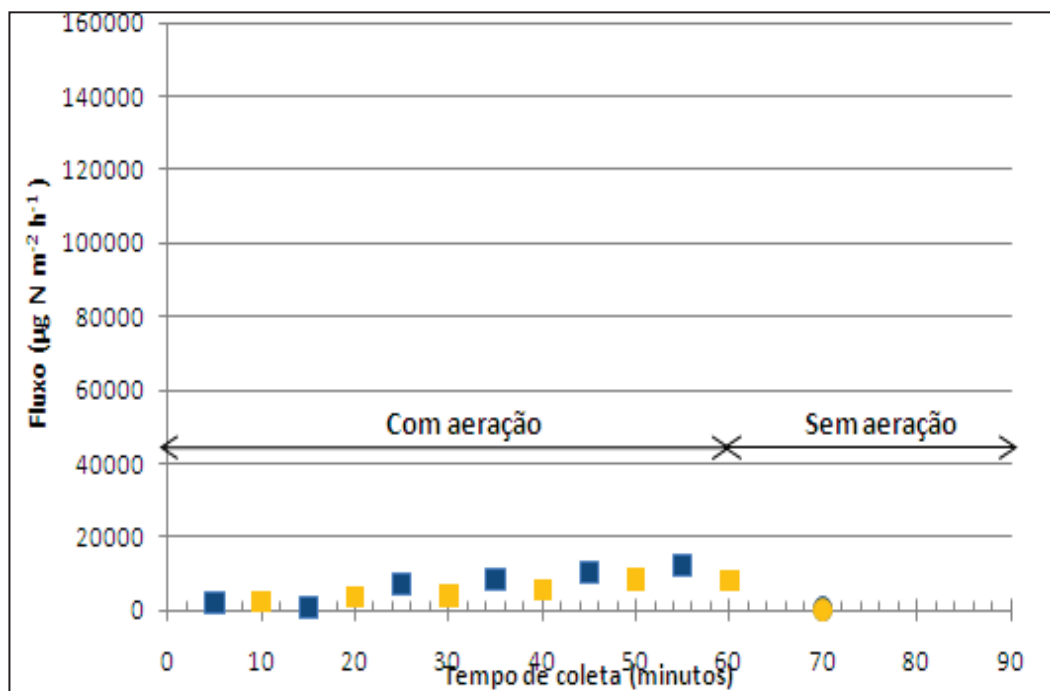
**Gráfico 3 – Fluxos de N₂O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração:
Dia 24 de agosto**



Azul: Fenda A

Amarelo: Fenda B

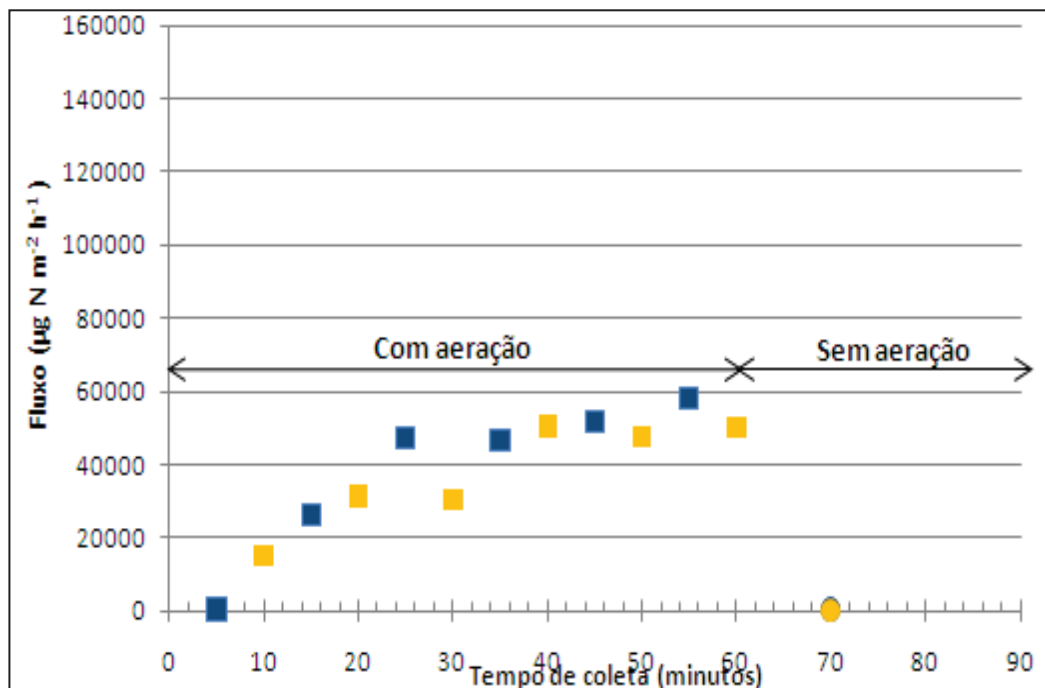
**Gráfico 4 – Fluxos de N₂O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração:
Dia 25 de agosto**



Azul: Fenda A

Amarelo: Fenda B

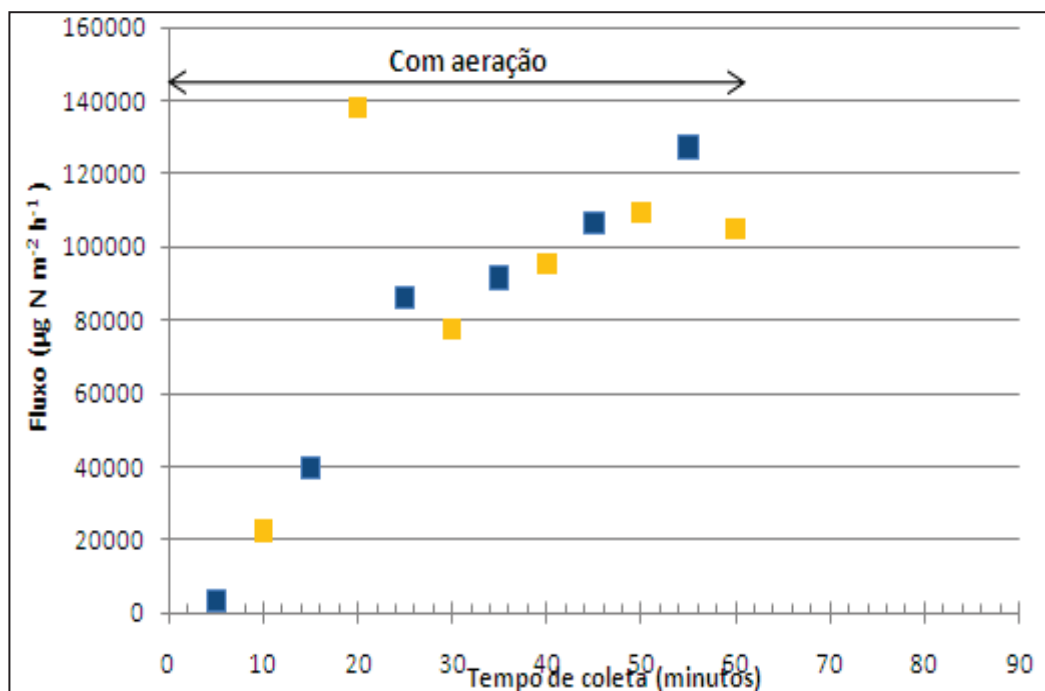
**Gráfico 5 – Fluxos de N₂O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração:
Dia 26 de agosto**



Azul: Fenda A

Amarelo: Fenda B

**Gráfico 6 – Fluxos de N₂O nos 60 minutos de aeração seguidos de 30 minutos sem aeração:
Dia 27 de agosto**



Azul: Fenda A

Amarelo: Fenda B

Durante a aeração, com a bomba ligada, uma parte do N_2O fica retida no líquido e outra é eliminada do esgoto pelo borbulhamento. Quando a aeração cessa, não há um mecanismo turbulento para que haja a liberação na atmosfera, portanto a saída ocorre apenas por difusão simples.

No dia 22 (Gráfico 1), os fluxos de N_2O foram muito baixos e praticamente nulos. Cronologicamente observa-se um crescimento acentuado dos fluxos de N_2O do dia 22 para o dia 23 e, a partir de então, uma queda contínua até o dia 25.

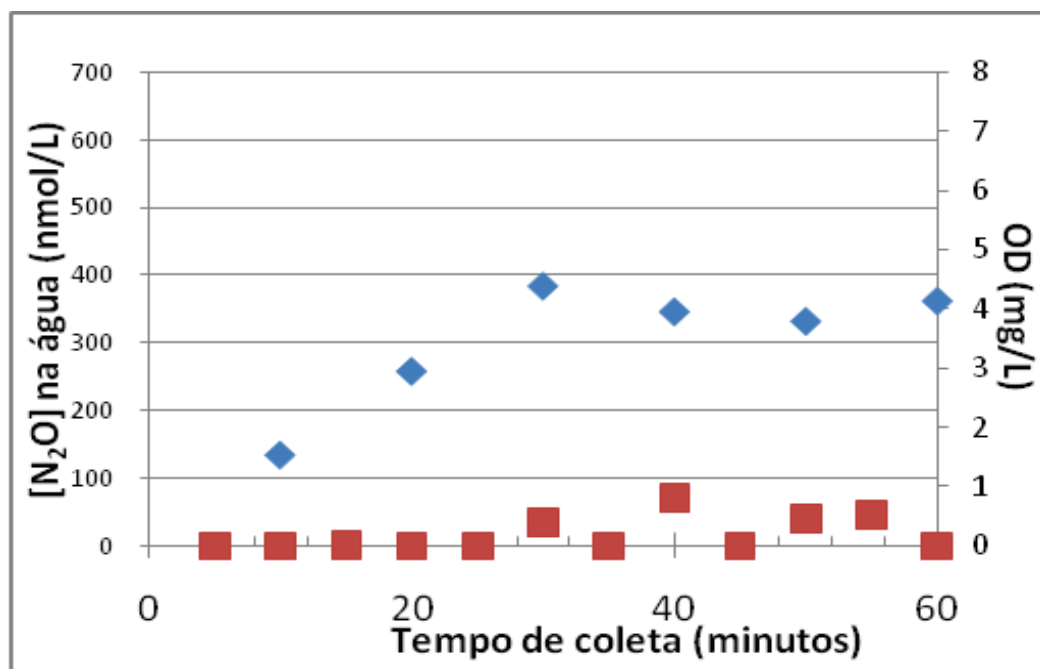
No dia 26, gráfico 5, houve antes da coleta um descarte de lodo, e reposição de esgoto fresco. O que pode ser observado é uma retomada de aumento nos fluxos de N_2O nos dias 26 e 27 (Gráficos 5 e 6).

Com o aumento da concentração de esgoto fresco, é injetado no sistema, microorganismos em fase de adaptação e fase de crescimento logarítmico, além de nova carga de N amoniacal. Quando ocorreu o descarte, é retirado do tanque conseqüentemente, grande quantidade de nitrito e nitrato que se possivelmente se encontravam em maiores concentrações no meio líquido. Com isso, aumentando a quantidade de esgoto fresco no sistema, há também o aumento do nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal. O aumento das emissões e das concentrações de N_2O no esgoto, observados nos dias 26 e 27 sugerem que a produção do N_2O possa estar relacionada ao processo de nitrificação.

5.3.2. Concentração de N_2O x Oxigênio Dissolvido

Os resultados apresentados nos gráficos mostram que quando a bomba está ligada, os valores de Oxigênio Dissolvido aumentam sensivelmente. Pode ser percebida de uma tendência ao declínio até o dia 25 nas concentrações de N_2O seguida de aumento nos dias 26 e 27.

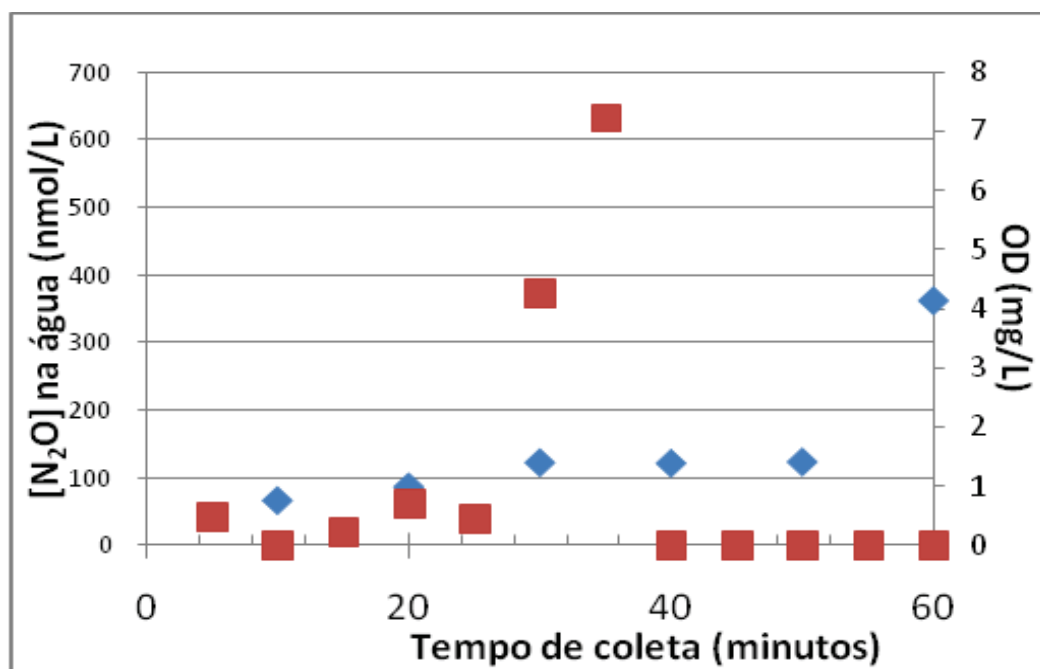
Gráfico 7 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 23 de agosto



Azul: Concentração de N₂O no esgoto

Vermelho: OD

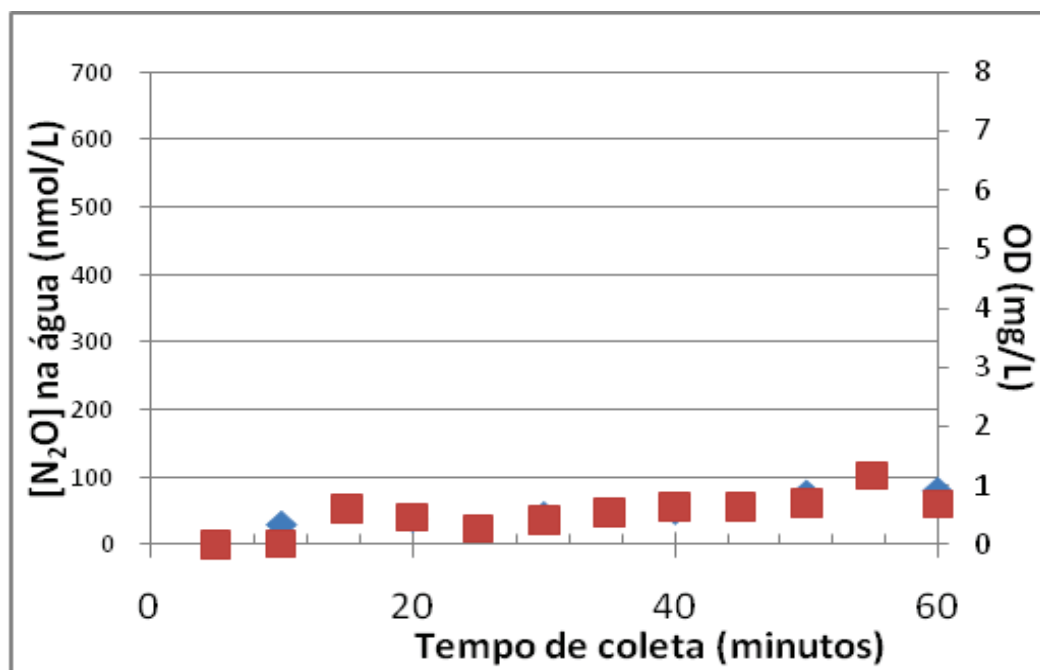
Gráfico 8 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 24 de agosto



Azul: Concentração de N₂O no esgoto

Vermelho: OD

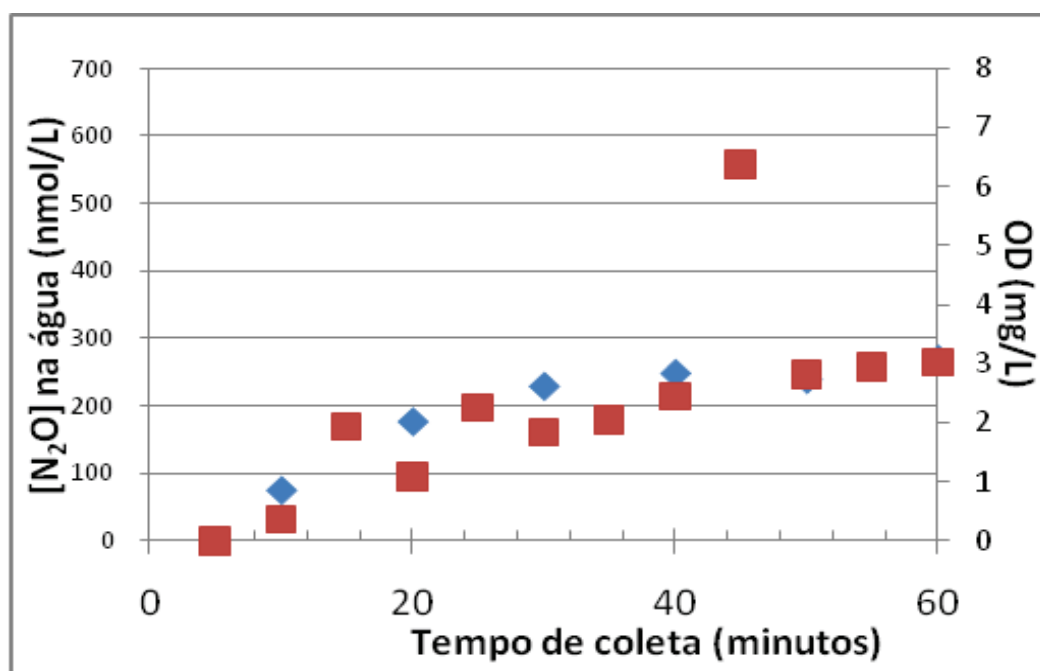
Gráfico 9 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 25 de agosto



Azul: Concentração de N₂O no esgoto

Vermelho: OD

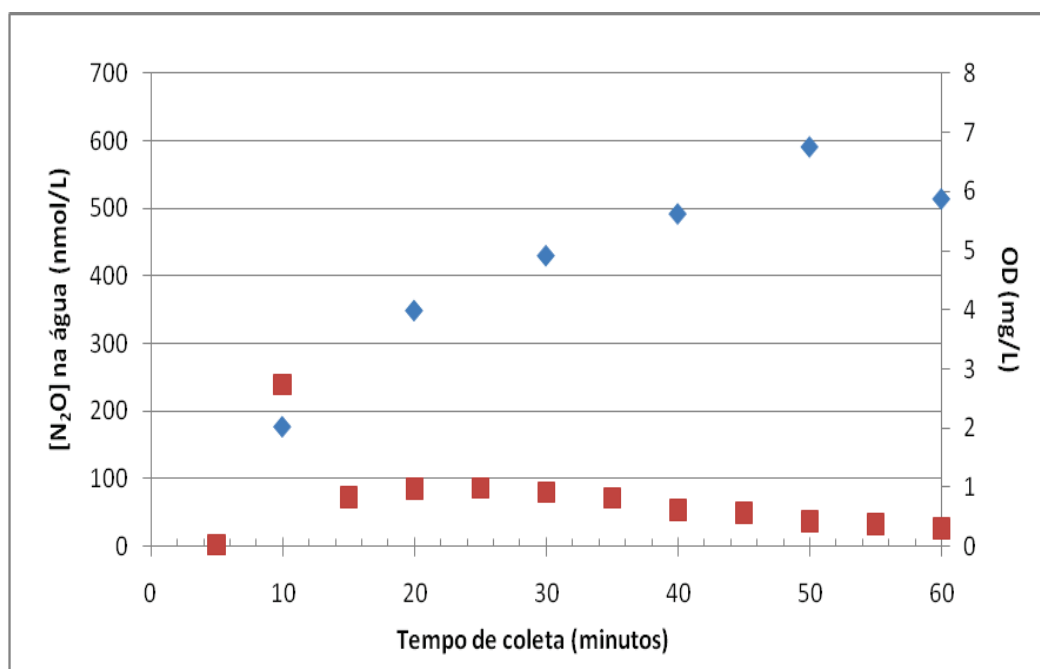
Gráfico 10 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 26 de agosto



Azul: Concentração de N₂O no esgoto

Vermelho: OD

Gráfico 11 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B comparados com valores obtidos de OD: Dia 27 de agosto



Azul: Concentração de N₂O no esgoto

Vermelho: OD

Observa-se pelos gráficos dos dias 23 (gráfico 7), 24 (gráfico 8), 25 (gráfico 9) e 27 (gráfico 11), uma variação grande de OD. Este fato pode ser explicado pela quebra dos difusores porosos, e a aeração que deveria ser realizada por bolhas finas e médias, como caracteriza o memorial descritivo da ETE, está sendo realizado por bolhas grossas que tem a função de homogeneizar a mistura, mas não aumentar a concentração de OD no meio líquido. Somente no gráfico 10, onde são apresentados os resultados do sai 26, a aumento é significativo, tendo como valor médio 3 mg/L.

Os pontos que representam medições de OD fora do valor esperado nos gráfico 8, 10 e 11 podem ser explicados como bolhas grandes que possivelmente atingiram a sonda, interferido nas medições.

No dia 22 (Gráfico 6), os fluxos de N₂O foram muito baixos mesmo durante aeração, que comparados aos resultados obtidos nas análises de compostos de N que foram

idênticos em afluente e efluente (Tabela 11), podem indicar que as atividades da ETE poderiam ter sido interrompidas por algum motivo no dia 21, anterior ao início da campanha.

Se observados os dias 23, 24 e 25 (gráficos 7 a 9), percebe-se uma tendência ao decréscimo na concentração de N_2O no interior do lodo, podendo também ser registrado que o OD se encontra abaixo de 1 mg/L, o que sugere que a nitrificação é a etapa do processo na qual ocorre maior produção de N_2O . A redução das concentrações de N_2O no esgoto, neste período resulta, conseqüentemente, em menores emissões de N_2O (gráficos 2 a 4).

No dia 26 (gráfico 10) houve descarte do lodo para o digestor aeróbio antes da coleta. Neste dia, a idade do lodo era de 9 dias e havia uma quantidade maior de esgoto fresco no tanque de aeração, com isso pode ser observado que os valores de OD se encontram mais altos devido ao metabolismo bacteriano se encontrar ainda em fase de adaptação. No dia 27, pode ser observado que os valores de OD se encontram na faixa de 0,3 a 0,5 mg/L, atingindo valores máximos de 1 mg/L, quando as concentrações e fluxos de N_2O foram mais altos.

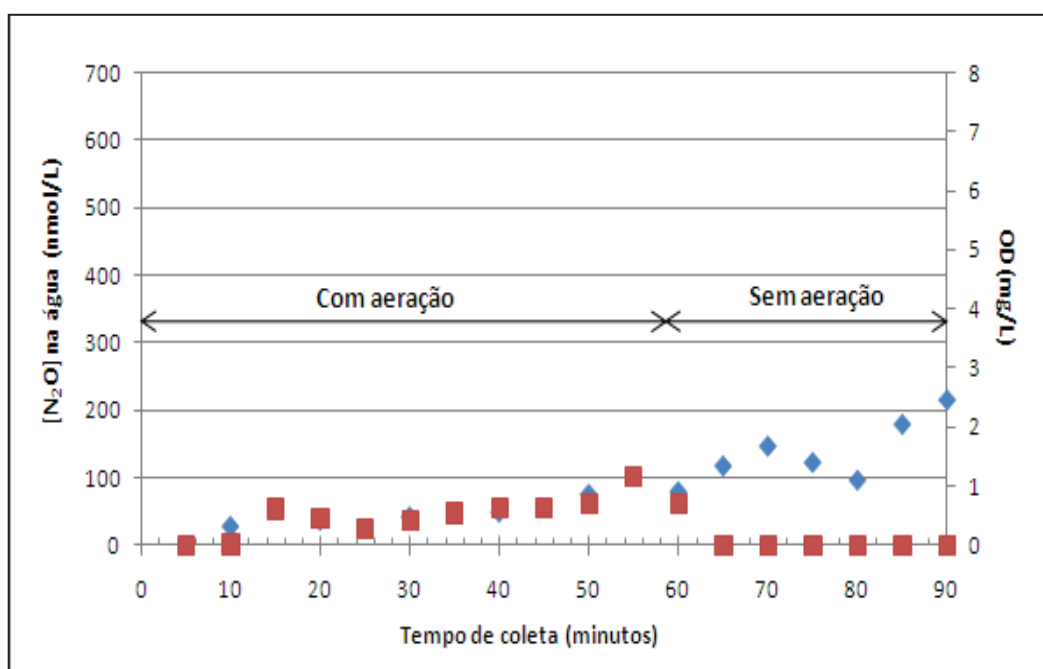
Em vias gerais, pode-se perceber que o funcionamento da ETE não se encontra conforme planejado em projeto, pois de acordo com ABNT/NBR-570, para um sistema de aeração prolongada, a concentração de OD para que haja degradação da matéria orgânica pelas bactérias deveria se encontrar próximo a 1,5 mg/L o que não foi observado na ETE visitada. Ressalta-se que em memorial descritivo de projeto o valor estimado para OD é caracterizado em torno de 1,8 mg/L.

Com idade do lodo avançando, dos dias 23 a 25, os níveis de N_2O e amônio foram diminuindo, mas o descarte do lodo realizado no dia 26 interferiu no equilíbrio do sistema fazendo com que este quadro fosse alterado.

5.3.3. Concentração de N₂O x Oxigênio Dissolvido - Com aeração e sem aeração

As medições de concentração de N₂O no esgoto foram realizadas nos dias 25 e 26 durante a hora em que ocorreu a aeração seguida da parada da bomba. As medições não foram realizadas ao longo da coluna de esgoto, visto que a turbulência associada ao tamanho das bolhas favoreceu a homogeneização do meio, sendo realizada em um ponto fixo no interior do tanque em todos os dias de campanha. Com a bomba desligada, o N₂O produzido durante a aeração é liberado por simples difusão, devido à concentração do gás no interior do lodo ser superior à concentração em equilíbrio com a concentração atmosférica de 320 ppb.

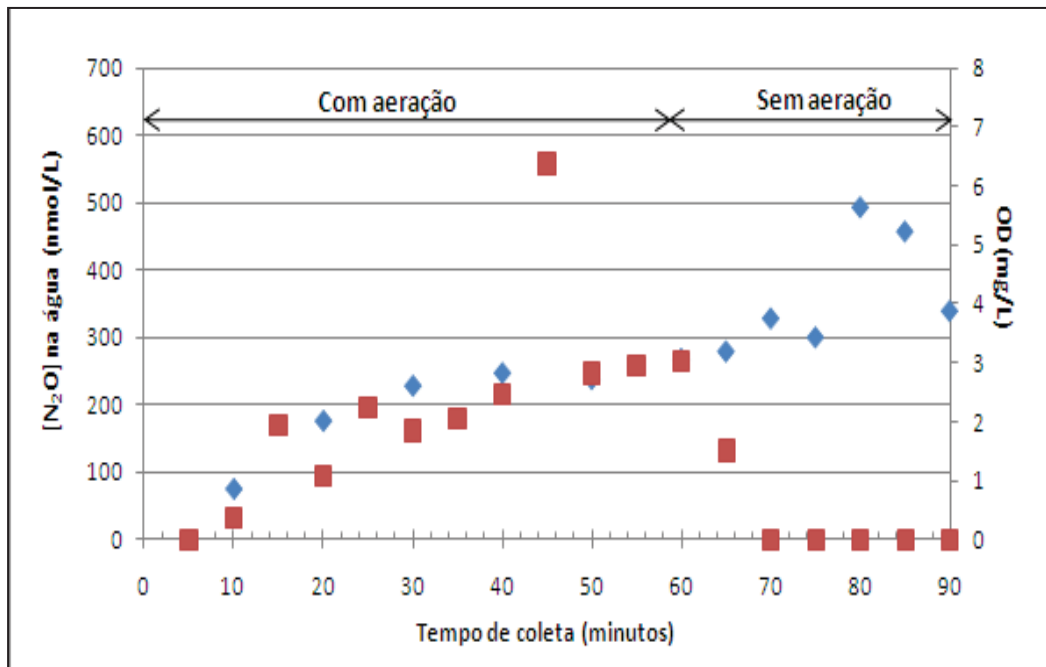
Gráfico 12 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B seguidos de 30 minutos sem aeração comparados com valores obtidos de OD: Dia 25 de agosto



Azul: Concentração de N₂O no esgoto

Vermelho: OD

Gráfico 13 – Concentrações de N₂O no esgoto durante aeração na fenda B seguidos de 30 minutos sem aeração comparados com valores obtidos de OD: Dia 26 de agosto



Azul: Concentração de N₂O no esgoto

Vermelho: OD

Ao ser realizada uma comparação entre as concentrações de N₂O durante a aeração nos dois dias analisados, pode ser percebido que no dia 25 o OD se encontrava em valores máximos de 1 mg/L tendo como idade do lodo cerca de 8 dias. Com isso as concentrações de N₂O verificam-se em valores inferiores a 100 nMol/L. No dia 26, dia em que houve o descarte do lodo antes da coleta, a concentração de OD se encontra na faixa de 1,5 a 3,0 mg/L, verificando-se valores mais elevados de N₂O se comparados com o dia 25.

Pode ser observado que durante a aeração as concentrações foram registradas em valores inferiores aos momentos em que a bomba se encontrava desligada. Vale ressaltar que os valores encontrados relativos às concentrações de N₂O no esgoto, não representam o valor real, uma vez que com a aeração as bolhas que são liberadas no processo fazem com que uma parte do gás seja perdida para a atmosfera. Para que se possa verificar o valor real da produção de N₂O na etapa de aeração foi realizado um cálculo baseado na área compreendida entre a curva de

crescimento da emissão e o eixo das abcissas, durante os 60 minutos de aeração. Foi realizado o ajuste da curva através de regressão linear ou não-linear para os valores obtidos no intervalo de tempo. Para estimativa da taxa de emissão de N₂O e a partir da quantidade de gás retida no interior do esgoto e emitida pelas bolhas durante aeração, e fatores de emissão com base na população servida e na vazão de esgoto, foi realizado o cálculo conforme se segue:

$$TE = Q \times Q [N_2O] \times t \quad (\text{Eq.20})$$

Onde Q é a área total do eixo das ordenadas, Q [N₂O] é a área do gráfico formada pela curva de crescimento da emissão, e t o tempo em que houve a aeração no tanque. O cálculo foi realizado para todos os dias de campanha, e é apresentado em tabela:

Tabela 13 – Médias dos fluxos de N₂O no tanque de aeração durante a etapa de aeração (1 hora) do ciclo de aeração intermitente

Fluxos	Médias	Desvio Padrão (n=11)
g N₂O dia⁻¹	46,1	42,4
g N₂O pessoa⁻¹ ano⁻¹	8,8	7,7
g N₂O L esgoto⁻¹	8,0 x10 ⁻⁵	7,0 x10 ⁻⁵

5.4. Discussão

5.4.1. Correlação entre aeração e emissão de N₂O

De acordo com a literatura, alguns fatores influenciam diretamente nas taxas de emissão e fluxo de N₂O. São avaliadas a eficiência do sistema e a produção de N₂O tendo em vista os resultados obtidos no estudo de caso, sob o olhar das pesquisas referentes à temática.

5.4.1.1. Eficiência do sistema

O ciclo completo de nitrificação e desnitrificação que se estabelece em um sistema de tratamento de esgotos por aeração intermitente em condições controladas é considerado um dos mais importantes parâmetros para controle de emissão de N_2O (Itokawa *et al.*, 1996) podendo ser observado um decréscimo de 35% a 1% do total da massa de N do afluente injetado no sistema (Osada *et al.*, 1995).

A melhora na eficiência de remoção de N e controle de emissão de N_2O , pode ser estabelecida pela combinação ideal de condições aeróbias e anóxicas estritamente controladas. Possibilitando que o OD seja mantido em cerca de 0,5 mg/L para que haja conversão completa de amônio a nitrato, assim como 60 minutos de anóxia são suficientes para a desnitrificação ser completa e predominar a formação de N_2 (Kimoichi *et al.*, 1998).

A tendência de diminuir o consumo de energia pela diminuição da aeração pode ter um efeito adverso em relação ao efeito estufa, ainda que haja um decréscimo nas emissões de CO_2 , há um acréscimo de N_2O que é 300 vezes mais potente que o dióxido de carbono (Kampschreur, 2009).

Fatores físicos também podem ser apontados como parâmetros que influenciam diretamente no processo. Tamanho das bolhas, pH e temperatura do ar e do esgoto.

Os difusores de bolhas finas com membrana flexível apresentam maior eficiência na transferência de oxigênio na faixa de 40% se comparado com outros tipos de difusores (Tabela 14), com maior contato superficial das bolhas de ar com o meio líquido (Jordão e Pessôa, 2005).

Tabela 14 – Tamanho das bolhas por difusor e a eficiência na transferência de Oxigênio

Difusor	Faixa de vazão por difusor (m ³ /h)	Eficiência de transferência de oxigênio (20°C / 1 atm)	
		Profundidade (m)	Eficiência (%)
Difusor de bolha grossa	13 – 34	2,00 – 3,80	4 - 8
Difusor de bolha média	5 – 25	2,00 - 3,80	8 – 12
Difusor de bolha fina (tubos difusores cerâmicos porosos)	5 – 25	3,00 – 4,50	10 - 22
Difusor de bolha fina (domos ou discos cerâmicos porosos)	0,85 – 4	3,00 – 6,00	20 - 40
Difusor de bolha fina (discos com membrana flexível)	-	4,50	40

Fonte: Jordão e Pessoa, 2005

Na ETE estudada, foi observada in loco a produção de bolhas grossas, visto que algumas membranas se encontravam quebradas. Deve ser ressaltado que no memorial descritivo o tanque é apresentado com 75 difusores de bolhas médias. As bolhas contribuíram para a elevação das emissões visto que as bolhas grossas servem para homogeneizar, misturar o esgoto, mas as concentrações de OD eram baixas, que pode ser observado nos gráficos 7 a 9.

O memorial descritivo de ETE recomenda valores de pH do sistema entre 5 e 9. Durante os dias de campanha, O pH variou de 6,0 a 7,0. Kampschreur (2009) registra maiores emissões de N₂O para valores de pH na faixa 6,0 a 8,5 e, tendo a

estação visitada valores de pH na faixa de 6,3 e 6,8 no tanque de aeração, apresentando valores de pH dentro da faixa favorável à maior produção de N₂O.

A temperatura é um parâmetro físico de grande importância, uma vez que afeta a saturação de OD e é particularmente importante nos sistemas de tratamento biológico (Jordão e Pessôa, 2005), visto que a saturação de oxigênio é fator fundamental para que ocorra a nitrificação. Portanto, a temperatura do esgoto tem influência direta na emissão do N₂O. Na ETE foi observada uma variação de temperatura do esgoto nos dias visitados na faixa de 19 a 20°C, e temperatura do ar em geral na faixa de 17 a 19°C, exceto nos dias 25 e 27 quando a temperatura do ar foi em torno de 22°C. Os valores observados contribuem para a eficiência operacional em ETE, estando conforme padrão estabelecido pela CONAMA 357 / que estabelece para lançamento de efluentes temperaturas inferiores a 40°C.

A temperatura também pode influenciar no metabolismo microbológico. Para cada 10°C de aumento na temperatura do meio, a velocidade das reações químicas dobra devido ao aumento do contato entre as moléculas, sendo indicada como temperatura usualmente utilizada para o crescimento microbológico em torno de 20°C (Von Sperling, 1997). As temperaturas dentro do tanque de aeração no interior do esgoto não sofreram alterações significativas (19 a 20°C).

A idade do lodo, o tempo médio que uma célula biológica permanece no sistema, apesar de não ter sido observada na literatura, também deve ser citada por interferir na eficiência do tratamento. Em sistema de tratamento por lodos ativados por aeração intermitente, a idade do lodo varia de 20 a 25 dias com possibilidade de descarte do lodo diariamente em volume igual a 1/20 a 1/25 de modo a manter o sistema em equilíbrio (Von Sperling, 1997). Em memorial descritivo encontram-se valores estabelecidos em projeto para a idade do lodo de 15 dias. No estudo de caso, a ETE foi colocada em carga 4 dias antes da campanha, o que fez com que o lodo estivesse ainda fresco durante as coletas.

Na ETE estudada o descarte realizado no dia 26, representou um impacto muito grande ao metabolismo microbológico. Segundo o operador da ETE estudada, cerca de 30% do lodo existente no decantador foi para o digestor aerado de lodo. Com a entrada de esgoto fresco no tanque de aeração houve maiores

concentrações de nitrito e aumento da produção de N_2O . O que se observou nos gráficos 5, 6, 10 e 11 foi uma retomada no aumento dos fluxos de emissão nos dias 26 e 27 devido ao aporte de esgoto fresco no sistema, além da temperatura do ar também se encontrar um pouco mais elevados que os outros dias de campanha ($22^\circ C$). Autores apontam o aumento das concentrações de nitrito como fator determinante ao crescimento nos fluxos de emissão de N_2O . (Kampschreur, 2009).

5.4.1.2. Produção de óxido nitroso

O monitoramento das emissões de N_2O pode ser um importante indicador da eficiência de suprimento de ar em um sistema de tratamento de esgotos (Burgess *et al*, 2002, Sivret *et al*, 2008).

Park *et al.* (2000) observou que o aumento das taxas de emissão de N_2O ocorrem na fase aeróbica com picos máximos de emissão ocorrendo quando o OD encontra-se na faixa de 0,2 a 0,5 mg/L. Tal fato ocorre, pois, quando as concentrações de OD se encontram abaixo da faixa, o grau de nitrificação é muito baixo para a produção de N_2O , enquanto que concentrações mais elevadas de OD facilitam a nitrificação completa, atenuando as emissões de N_2O . O que é apontado pelo autor, pode ser observado nos gráficos 7, 8, e 9 nos dias 23, 24 e 25. Dentre eles, no dia 23, concentrações de OD atingem um máximo de 0,8 mg/L, sendo o dia em que ocorreu maior concentração de N_2O dissolvido no esgoto e maiores emissões de N_2O . No dia 25, observa-se a diminuição tanto dos fluxos quanto da concentração do gás no esgoto. Também foi observado que a concentração de OD variou na faixa de 0,3 a 1,0 mg/L sugerindo uma maior eficiência na nitrificação, resultando com isso em maiores concentrações de NO_3^- no meio líquido.

Paralelamente, pode ser observado tanto os gráficos 1 a 4 que apresentam os fluxos de N_2O , quanto os gráficos 7 a 9 que apresentam as concentrações de N_2O no esgoto, que do dia 23 ao dia 25 houve uma tendência ao declínio nas emissões de N_2O . Este fato confirma o que foi observado em relação ao OD, podendo ser devido à nitrificação e desnitrificação completas.

A diminuição dos fluxos observada no dia 25, também pode ser justificada pelas variações climáticas do local no dia 24 e 25. No dia 24, choveu o dia todo podendo causar uma diluição no esgoto que pôde ser observado no dia seguinte, onde foram medidas temperaturas do ar em 22°C se comparados com os dias anteriores de campanha a 19°C.

Na ETE estudada, em sistema de aeração intermitente, quando não há aeração (30 minutos de intervalo), o N é removido do meio sob a forma de N₂. O N₂ é produzido pela desnitrificação e quando inicia a aeração ele é emitido para a atmosfera através do borbulhamento. Tal fato pode explicar a redução das concentrações de nitrito e nitrato no efluente de 23 a 25 (Tabela 11), e como conseqüência, menos N no meio também menor produção de N₂O.

Com o descarte do lodo realizado no dia 26 antes do início das amostragens, houve a entrada de esgoto fresco, ocorrendo, em decorrência disso, o aumento das concentrações de nitrito (Tabela 11). Isto, possivelmente, contribuiu para o aumento das emissões de N₂O. Com a observação dos gráficos 5 e 6, que apresentam os fluxos de N₂O e 10 e 11 que apresentam as concentrações de N₂O no esgoto nos dias 26 e 27, conclui-se que com o aumento das concentrações de esgoto fresco no sistema, as bactérias do meio obtiveram compostos amoniacais em maiores quantidades. Com isso, houve um aumento significativo nas concentrações de nitrito e nitrato no efluente, como pode ser observado na tabela 11. Com o esgoto fresco, o N orgânico e a amônia são oxidados a nitrito e nitrato, que sendo mais abundantes favorecem a produção de N₂O.

As concentrações de NO₂⁻ no efluente seguem ao longo de todos os dias monitorados a mesma tendência de fluxo de N₂O. Ocorre uma tendência ao declínio de 23 a 25, com uma aumento nos dias 26 e 27, após o descarte do lodo. O acúmulo de nitrito e conseqüente formação de nitrato no meio fazem com que haja um incremento na produção do N₂O via desnitrificação, pois o NO₃⁻ produzido no processo, é melhor acceptor de elétrons que o N₂O fazendo com que o mesmo se acumule (Park *et al*, 2000).

Quando o OD se encontrava inferior a 0,5 mg/L as concentrações de N₂O aumentam no esgoto, nos dias 25 e 26 (Gráficos 12 e 13), devido ao acúmulo de NO₂⁻ e posterior formação de NO₃⁻. Isto ocorre devido à aeração, que dispersando bolhas grossas, não possibilitam a difusão do oxigênio no meio, mas contribuem para o aumento do fluxo de N₂O, que é emitido pelo borbulhamento.

CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A dissertação tem como principal objetivo estabelecer relações entre a aeração e a emissão de N₂O, considerando o sistema de tratamento estudado como sistema de lodos ativados por aeração intermitente em ETE situada em região serrana do estado do Rio de Janeiro. Após a realização do estudo, foi possível concluir que vários fatores são determinantes para o controle dos fluxos de emissão, dentre eles:

- Fatores climáticos da região estudada, que influenciam diretamente na taxa de emissão do N₂O.
- Controle operacional de ETE. Mantendo-se o controle de pH e temperatura do esgoto além de se estabelecer condições para que a aeração seja cuidadosamente executada e controlada, poderão diminuir a emissão de N₂O.
- A idade do lodo para realização dos descartes, de modo a não interromper os processos de nitrificação e desnitrificação. Maior concentração de nitrito gera maior emissão de N₂O.
- O tipo de aeração influencia na emissão de N₂O. Bolhas grossas ao invés de aumentarem as concentrações de OD são meio de transporte para o N₂O que está no meio líquido.
- A conjugação de (i) Aeração intermitente em tempos minimamente controlados de 1 hora de insuflamento de ar seguida de 30 minutos de bomba desligada, (ii) Controle preciso dos aspectos operacionais , (iii) Controle da injeção de ar no

tanque – Concentrações entre 1 e 2 mg/L, podem contribuir sobremaneira para o controle das emissões de N₂O.

Existem poucos estudos realizados que determinam fatores de emissão em escala real, a maior parte dos estudos realizados provém de pesquisas em escala laboratorial e poucos realizados em países de clima predominantemente tropical. O estudo de caso é uma parte de projeto PAPES/FIOCRUZ “Fluxos de óxido nitroso na interface ar-água em estações de tratamento de esgoto”, que vem realizando pesquisa em ETEs desde 2007 sendo executado pela ENSP/ Departamento de Saúde e Saneamento Ambiental e UFF / Departamento de Geoquímica e, e já estabeleceu considerações relevantes em relação à temática.

O IPCC propõe fator de emissão para ETE com processos de nitrificação e desnitrificação controlados de 3,2 (2 – 8) g N₂O pessoa⁻¹ ano⁻¹, tendo como referencial teórico pesquisa realizada em University of New Hampshire por Czepiel et al. (1995) na qual são medidas as emissões de óxido nitroso em estação de tratamento de esgoto em Durhan / EUA, atendendo a uma população de 12500 habitantes e com vazão afluente de esgoto de 166,7 m³ hora⁻¹ (4,0 x 10³ m³ dia⁻¹). Em estudo preliminar realizado por grupo de pesquisa em ETE localizada em instituição de pesquisa na área de saúde pública na cidade do Rio de Janeiro (Brotto et al., 2010), foi encontrado fator de emissão de 13 g N₂O pessoa⁻¹ ano⁻¹, valor superior ao recomendado pelo IPCC. Com este estudo em região serrana do estado do Rio de Janeiro, baseados na vazão de 25 m³ h⁻¹ e uma população atendida de 2000 habitantes, em sistema de tratamento por aeração intermitente, foi obtido como fator de emissão 8.0 x 10⁻⁵ g N₂O L de esgoto⁻¹ e 8,8 g N₂O pessoa⁻¹ ano⁻¹, valor 2,7 superior encontrado por Czepiel et al. (1995) e muito próximos aos encontrados por Brotto et al. (2010).

Os estudos apontam a necessidade de que sejam realizadas novas pesquisas em países de clima predominantemente tropical de modo à reavaliação dos valores propostos pelo IPCC. Além da caracterização de padrões de lançamento de efluentes, tendo em vista o controle de emissões de gases estufa, visto que a Resolução CONAMA 357/2005 apresenta parâmetros para a redução do impacto nos recursos hídricos, mas não para impactos na atmosfera. Há a necessidade da

continuidade da pesquisa, para determinação dos microorganismos envolvidos no processo de nitrificação e desnitrificação, para que se possa estabelecer uma caracterização microbiológica, relacionando as espécies envolvidas no processo de modo que se possa estabelecer qual a etapa em que as emissões ocorrem em diferentes processos de tratamento de esgotos.

O estudo de caso foi realizado em ETE, a partir de parceria com a Prefeitura do município estudado. Há uma grande dificuldade no acesso às ETE, de municípios de grandes centros urbanos devido às informações adquiridas durante a pesquisa. Vale ressaltar a importância da valorização de parcerias com a FIOCRUZ de modo que as pesquisas possam ser facilitadas, pois ainda existem inúmeras metodologias de tratamento de esgotos que precisam ser pesquisadas no que tange a emissão de gases estufa.

O limite deste estudo de caso foi a realização de campanha em agosto (inverno) um único período, poderia ter sido realizada uma segunda campanha em outro período mais quente (verão), observando de que modo a variação de fatores como pH e temperatura influenciaria nos resultados. Além disso, se a ETE estivesse operando com difusores de ar de bolhas finas ou médias poderia ser encontrada alguma diferença.

Por último, a operação da ETE que deve ser primordialmente realizada por profissional treinado com no mínimo ensino médio completo para que o controle operacional se torne mais eficiente.

No entanto, é importante agradecer a oportunidade pela possibilidade de realização deste estudo de caso pela Prefeitura do Município.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ONU. State of World Population: Unleashing the Potential of Urban Growth. United Nations Population Fund, 2007.
2. SCARRE, C. editor. Atlas da História Universal. Rio de Janeiro: O GLOBO, 1995.
3. ARRUDA, J.J.A.; PILETTI, N. Toda a História: História Geral e História do Brasil. São Paulo: Ática, 1997.
4. BURSZTYN, M.; PERSEGONA, M. F. M.; A Grande Transformação Ambiental: uma cronologia da dialética Homem-Natureza. Rio de Janeiro: Garamond, 2008.
5. RADFORD UNIVERSITY. Environmental History Timeline: Ancient Civilizations. Acesso: <http://www.runet.edu/~wkovarik/envhist/1ancient.html> Dezembro, 2008.
6. BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G. L. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
7. GIODA, A. Meio ambiente na atualidade: estamos conscientes de nossa influência sobre os danos causados? Saúde e Ambiente, 3, 2, 2002.
8. CAMPOS, J.R. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbico e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999.
9. ODUM, E.P. Ecologia. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988.
10. LOPES, S. Bio. Volume único. Rio de Janeiro: Saraiva, 2007.
11. RICKLEFS, R. Economia da Natureza. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996.

12. KAMPSCHREUR, M.J.; TEMMINK, H.; KLEEREBEZEM, R.; JETTEN, M.S.M.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Wastewater Research*, 43, 2009.
13. CZEPIEL, P.; CRILL, P.; HARRISS, R. Nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, 29, 1995.
14. 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*, no prelo, 2010.
15. MELLO, W.Z. Edital CNPq Universal. Emissões de óxido nitroso em sistemas naturais terrestres e aquáticos sob influência de atividades urbanas e industriais no Sudeste do Brasil. 2007.
16. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 20th ed, 2000.
17. LOVELOCK, J. A vingança da Gaia. Rio de Janeiro: Intrínseca, 2006.
18. GALLOWAY, J.N. The Global Nitrogen Cycle. *Treatise on Geochemistry*, 8, 2004.
19. AMABIS & MARTHO. Fundamentos da Biologia Moderna. Editora Moderna, 2007.
20. GUIMARÃES, G. P.; DE MELLO, W. Z. Fluxos de óxido nitroso na interface ar-mar na Baía de Guanabara. *Química Nova*, 31, 7, 2008.
21. GUIMARÃES, G. P.; DE MELLO, W. Z. Estimativa de fluxo de amônia no interface ar-mar na Baía de Guanabara – Estudo Preliminar. *Química Nova*, 29, 54, 2006.

22. LOUREIRO, L.N. Panorâmica sobre emissões atmosféricas estudo de caso: Avaliação do inventário emissões atmosféricas da região metropolitana do Rio de Janeiro para fontes móveis. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Março, 2005.
23. OMETTO, J.P.; MARTINELLI, L.A. Ciclos Biogeoquímicos *in* Biologia e mudanças climáticas no Brasil. Org.BUCKERIDGE, M.S. São Paulo:RiMa, 2008.
24. FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**. São Paulo, 27, 1, 2004 .
25. IPCC. Summary for Policymakers: A report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 1999.
26. OLIVIER, J.G.J. ; BOUWMAN, A.F.; VAN DER HOEK, K.W.; BERDOWSKI, J.J.M. Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990. *Environmental Pollution*, v. 102, n. 1, p. 135-148, 1998.
27. DGXI. Report produced for European Commission, Environment, Nuclear Safety and Civil Protection. Options to reduce nitrous oxide emissions: Final report. 1998.
28. HANSEN, J.; SATO, M.; RUEDY, R.; J. Geophys. Res., 102, 6831,1997.
29. IPCC. Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, 2007
30. SAMPAIO, G.; MARENGO, J.; NOBRE, C. A atmosfera e as mudanças climáticas *in* Biologia e mudanças climáticas no Brasil. Org.BUCKERIDGE, M.S. São Paulo:RiMa, 2008.
31. MONTEIRO, J.M.G. Plantio de oleaginosas por agricultores familiares do semiárido nordestino para produção de biodiesel como uma estratégia de mitigação e adaptação às mudanças climáticas. Agosto, 2007.

32. PRENDEZ, M. ; GONZALEZ, S.L. Application of strategies for sanitation management in wastewater treatment plants in order to control/reduce greenhouse gas emissions. *Journal of Environmental Management*, 88, 4, 2008.
33. FLANNERY, T.F. Os senhores do clima. Record : Rio de Janeiro, 2007.
34. IPCC. Climate Change 2007 : The physical science basis. Contribution of working group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2007.
35. LEXMOND, M.J. ; ZEEMAN, G. Potential of controlled anaerobic wastewater treatment in order to reduce the global emissions of the greenhouse gases methane and carbon dioxide. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen, 1995.
36. IPCC. Stabilization of atmospheric greenhouse gases: Physical, biological and socio-economic implications. 1997.
37. HASHIMOTO, S.; GOJO, K.; HIKOTA, S.; SENDAI, N.; OTSUKI, A. Nitrous oxide emissions from coastal waters in Tokyo Bay. *Marine Environmental Research* 47, 1999.
38. NOVAIS, V. L. D. Ozônio: aliado ou inimigo? São Paulo: Scipione, 1998.
39. NASA. National Aeronautics and Space Administration. Disponível em : <http://svs.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/adv>. Acesso em : 21/02/2010.
40. RAVISHANKARA, A.R. ; DANIEL, J.S. ; PORTMANN, R.W. .Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science Express*. Disponível em: www.sciencexpress.org. Acesso em: outubro de 2009.
41. FUNASA. Manual de Saneamento. Brasília, 2006.
42. REY, L. Parasitologia. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001.

43. TRABULSI, L.R. ; ALTERTHUM, F. Microbiologia. Rio de Janeiro : Saraiva, 2008.
44. DATASUS / SINAN. Documento Síntese do Plansab. 2009.
45. Ministério das Cidades. Resultados, Projeções e Ações. 2008. Disponível em: www.cidades.com.br. Acesso em: outubro de 2008.
46. Instituto Trata Brasil, FGV. Pesquisa Saneamento é Saúde. Disponível em: http://www3.fgv.br/ibrecps/CPS_infra/index_teste.htm. Acesso em: fevereiro de 2010.
47. VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2005.
48. ROQUE, O.C. Curso de Tratamento de esgotos. 2008
49. PESSÔA, C.A.; JORDÃO, P. Tratamento de esgotos domésticos: concepções clássicas de tratamento de esgotos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1982.
50. VAN HAANDEL, A.C.; MARAIS, G. O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operação. Campina Grande: epgraf, 1999.
51. VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Vol. 4. Lodos Ativados. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 1997.
52. CHERNICHARO, C.A.L Princípios do tratamento biológico de água residuárias. Vol.4. Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 1997.
53. KIMOCHI, Y.; INAMORI, Y.; MIZUOCHI, M.; MATSUMURA, M. Nitrogen removal and N₂O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration. J. Ferment. Bioeng., 86, 1998.

54. PARK, K.Y.; INAMORI, Y.; MIZUOCHI, M.; AHN, K.H. Emission and Control of Nitrous Oxide from a Biological Wastewater Treatment System with Intermittent Aeration. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 90, 3, 2000.
55. ITOKAWA, H.; HANAKI, K.; MATSUO, T. Nitrous oxide emission during nitrification and denitrification in a full scale night soil treatment plant. *Wat. Sci. Tech.*, 34, 1996.
56. UMEHARA, T.; YAMAMOTO, M. Advanced treatment of domestic wastewater using intermittent aeration process. *J. Water and Waste*, 28, 1986.
57. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA); Resolução nº. 357 de 15 de março de 2005. Brasília, DF, 2005.
58. ARANA, L. V. Princípios químicos de qualidade de água em aquicultura: uma revisão para peixes e camarões. Florianópolis: UFSC, 1997.
59. DUBOROW, R. M.; CROSBY, D. M.; BRUNSON, M. W. Ammonia in fish ponds. Southern Regional Aquaculture Center, n. 463, 1997.
60. BRAILE, Pedro Marcio. Manual de tratamento de águas residuárias industriais por Pedro Marcio e José Eduardo W.A. Cavalcanti. São Paulo: Cetesb, 1979.
61. IPCC. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 5: Waste. 2006.
62. BOTHE, H., H. JOST, M. SCHLOTTER, B.B. WARD & K-P WITZEL. Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments. *FEMS Microbiology Review*, 24, 2000.
63. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat>. Acesso em: novembro de 2009.

64. JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. Rio de Janeiro: ABES, 2005.
65. INEA. Instituto Estadual do Ambiente. DZ – 215. R4. Diretriz de Congtrole de Carga Orgânica Biodegradável em Efluentes Líquidos de origem Sanitária. Disponível em: <http://www.web-resol.org/textos/dz-0215.r-4.htm>. Acesso em: Junho de 2010.
66. TALLEC, G.; GARNIER, J.; BILLEN G.; GOUSAILLES, M. Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation. *Bioresource Technology*, 2007.
67. ABNT. Norma Brasileira Regulamentadora 570. *Projeto de Estações de Tratamento de Esgotos*. 1989.
68. OSADA, T.; KURODA, K.; YONAGA, M. Reducing nitrous oxide gas emissions from fill and draw type activated sludge process. *Water Resource*, 29, 1995.
69. BURGESS, J. E.; STUETZ, R.M.; MORTON, S.; STEPHENSON, T. Dinitrogen oxide production by a mixed culture of nitrifying bacteria during shock loading and aeration failure. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 29, 6, 2002.
70. SIVRET, E.C.; PEIRSON, W. L.; STUETZ, R. M. Nitrous oxide monitoring for nitrifying activated sludge aeration control: a simulation study. *Biotechnology and bioengineering*, 101,1, 2008.