



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL -
PPGECA

CARLOS EDUARDO PEREIRA DE MORAIS

**PARAMETRIZAÇÃO DE DADOS FUNDAMENTAIS EM LAGOAS DE
POLIMENTO OPERADAS EM REGIME DE BATELADAS SEQUENCIAIS
VISANDO À REMOÇÃO DE NUTRIENTES**

CAMPINA GRANDE - PB

Dezembro de 2022

CARLOS EDUARDO PEREIRA DE MORAIS

**PARAMETRIZAÇÃO DE DADOS FUNDAMENTAIS EM LAGOAS DE
POLIMENTO OPERADAS EM REGIME DE BATELADAS SEQUENCIAIS
VISANDO À REMOÇÃO DE NUTRIENTES**

Trabalho de Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de doutor em Engenharia Civil e Ambiental.

Linha de Pesquisa: Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Adrianus Van Haandel; **Coorientadora:** Profa. Dra. Silvânia Lucas dos Santos

CAMPINA GRANDE - PB

Dezembro de 2022

M827p

Morais, Carlos Eduardo Pereira de.

Parametrização de dados fundamentais em lagoas de polimentos operadas em regime de bateladas sequenciais visando à remoção de nutrientes / Carlos Eduardo Pereira de Moraes. - Campina Grande, 2023.

172 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. Adrianus Van Haandel, Profa. Dra. Silvânia Lucas dos Santos."

Referências.

1. Saneamento Ambiental. 2. Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais. 3. Remoção de Amônia. 4. Remoção de Fósforo. 5. Modelagem Empírica. 6. Modelo Preditivo. I. Haandel, Adrianus Van. II. Santos, Silvânia Lucas dos. III. Título.

CDU 628(043)

CARLOS EDUARDO PEREIRA DE MORAIS

**PARAMETRIZAÇÃO DE DADOS FUNDAMENTAIS EM LAGOAS DE
POLIMENTO OPERADAS EM REGIME DE BATELADAS SEQUENCIAIS
VISANDO À REMOÇÃO DE NUTRIENTES**

Trabalho de Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de doutor em Engenharia Civil e Ambiental.

Aprovado em 19/12/2022

Prof. Dr. Adrianus Van Haandel – UFCG – Orientador

Profª. Dra. Silvânia Lucas dos Santos – UFRN – Coorientadora

Profª. Dra. Mônica de Amorim Coura – UFCG – Examinadora Interna

Profª. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira – UFCG – Examinadora Externa

Profª. Dra. Dayana Melo Torres – IFRN – Examinadora Externa

Prof. Dr. Heraldo Antunes Silva Filho – IFCE – Examinador Externo

CAMPINA GRANDE - PB

19 de dezembro de 2022



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
POS-GRADUACAO ENGENHARIA CIVIL AMBIENTAL
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ALUNO(A): CARLOS EDUARDO PEREIRA DE MORAIS / COMISSÃO EXAMINADORA: DR. ADRIANUS VAN HAANDEL – PPGECA/UFCG (PRESIDENTE) - ORIENTADOR, DR.ª SILVÂNIA LUCAS DOS SANTOS – UFRN (COORDINADORA), DR.ª MÔNICA DE AMORIM COURA – PPGECA/UFCG (EXAMINADORA INTERNA) DR. HERALDO ANTUNES SILVA FILHO – IFCE (EXAMINADOR EXTERNO), DR.ª DAYANA MELO TORRES - IFRN (EXAMINADORA EXTERNA), DR.ª ANDRÉA MARIA BRANDÃO MENDES DE OLIVEIRA – UFCG (EXAMINADORA EXTERNA) (PORTARIA 63/2022). / TÍTULO DA TESE: “PARAMETRIZAÇÃO DE DADOS FUNDAMENTAIS EM LAGOAS DE POLIMENTO OPERADAS EM REGIME DE BATELADAS SEQUENCIAIS VISANDO À REMOÇÃO DE NUTRIENTES” / ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL / HORA DE INÍCIO: 14:00 HORAS / FORMA DA SESSÃO: POR VÍDEO CONFERÊNCIA.

EM SESSÃO REALIZADA POR VÍDEO CONFERÊNCIA, APÓS EXPOSIÇÃO DE CERCA DE 40 MINUTOS, O(A) ALUNO(A) FOI ARGUIDO(A) ORALMENTE PELOS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA, TENDO DEMONSTRADO SUFICIÊNCIA DE CONHECIMENTO E CAPACIDADE DE SISTEMATIZAÇÃO NO TEMA DE SUA TESE, SENDO-LHE ATRIBUÍDO O CONCEITO “EM EXIGÊNCIA”, SENDO QUE A POSSIBILIDADE DE APROVAÇÃO ESTÁ CONDICIONADA À AVALIAÇÃO DA NOVA VERSÃO DO TRABALHO FINAL, SEGUINDO PROCEDIMENTOS PREVISTOS NA RESOLUÇÃO DO PROGRAMA. O PRESIDENTE DA COMISSÃO EXAMINADORA, OUVIDOS OS DEMAIS MEMBROS, DEVERÁ FICAR RESPONSÁVEL POR ATESTAR QUE AS CORREÇÕES SOLICITADAS NA LISTA DE EXIGÊNCIAS FORAM ATENDIDAS NA VERSÃO FINAL DO TRABALHO. A COMISSÃO EXAMINADORA CUMPRINDO OS PRAZOS REGIMENTAIS, ESTABELECE UM PRAZO MÁXIMO DE 30 DIAS PARA QUE SEJAM FEITAS AS ALTERAÇÕES EXIGIDAS. APÓS O DEPÓSITO FINAL DO DOCUMENTO DE TESE, DEVIDAMENTE REVISADO E MEDIANTE ATESTADO DO ORIENTADOR, O CONCEITO "EM EXIGÊNCIA" PASSARÁ IMEDIATAMENTE PARA O DE “APROVADO”. NA FORMA REGULAMENTAR, FOI LAVRADA A PRESENTE ATA, QUE É ASSINADA POR MIM, WELLINGTON LAURENTINO DOS SANTOS, SECRETÁRIO, ALUNO E OS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA PRESENTES.

CAMPINA GRANDE, 19 DE DEZEMBRO DE 2022



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Eduardo Pereira de Moraes, Usuário Externo**, em 20/12/2022, às 08:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heraldo Antunes Silva Filho, Usuário Externo**, em 20/12/2022, às 08:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Silvânia Lucas dos Santos, Usuário Externo**, em 20/12/2022, às 09:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **WELLINGTON LAURENTINO DOS SANTOS, SECRETÁRIO (A)**, em 20/12/2022, às 10:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Dayana Melo Torres, Usuário Externo**, em 20/12/2022, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MONICA DE AMORIM COURA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 21/12/2022, às 00:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL, PROFESSOR**, em 22/12/2022, às 10:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ANDREA MARIA BRANDAO MENDES DE OLIVEIRA, PROFESSOR 3 GRAU**, em 28/12/2022, às 14:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **2967530** e o código CRC **39012BBC**.

**Àquele que, pela força que age em
nós, é capaz de fazer mais, muito
mais do que podemos imaginar...**

Efésios 3:20

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por estar sempre presente em minha vida, especialmente nos momentos de dificuldade, sou grato por ter me capacitado para concluir mais esta etapa.

A minha esposa, Wanessa Alves Martins, por ser minha base, pelo seu apoio e incentivo incondicional em todas as etapas desse trabalho. Obrigado também por sempre me encorajar. Sem você não conseguiria.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adrianus Van Haandel, pelos ensinamentos em todos os momentos ao longo desta caminhada, seu essencial suporte e pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

A coorientadora Profa. Dra. Silvânia Lucas dos Santos, pelos ensinamentos, suporte, correções, pelo seu incentivo e apoio na elaboração deste trabalho.

Aos meus pais José Neto e Maria Jucéria, também a minha irmã Jussara e pelo apoio em todos os momentos mesmo a distância.

Aos professores Dr. Heraldo Antunes Silva Filho, Dra. Mônica de Amorim Coura, Dra. Dayana Melo Torres e Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira por aceitarem fazer parte da banca dessa tese.

A todos os professores do PPGECA pelo conhecimento e ensinamentos compartilhados.

Aos amigos da EXTRABES, em especial a Isabella Santos, Martina Maia, Camila Miranda, Kamila Amâncio, Lincoln Mota, Rodrigo Andrade e Sr. João. Agradeço pela amizade e pela constante troca de ensinamentos.

A todos os colegas do PPGECA da Turma de 2018.

A toda minha família pelo apoio indispensável e imensurável.

A Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, pela oportunidade de fazer o doutorado em um centro de excelência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba - FAPESQ, pela concessão da bolsa de doutorado por intermédio do Edital 007/2018, Termo 302/18. Também por acreditarem e fomentarem a educação pública, gratuita e de qualidade.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nesta pesquisa foi estudada a utilização de Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais (LPBS) no pós-tratamento de reator UASB. Investigou-se a variação da profundidade e da temperatura média sobre o desempenho do sistema UASB+LPBS. Foram utilizadas quatro lagoas: L1, L2, L3 e L4, com profundidades de 0,20, 0,40, 0,60 e 1,00 m, respectivamente. E operado nos Períodos Quente (PQ) (entre os meses de setembro e maio) cuja temperatura média foi de 25°C, e Frio (PF) (entre junho e agosto) com temperatura média de 21°C, essas, comuns para a cidade de Campina Grande/PB. O objetivo do trabalho foi determinar e parametrizar dados fundamentais em LPBS analisando a influência de condições operacionais como profundidade e temperatura, de modo a possibilitar o desenvolvimento de modelos preditivos, para facilitar o dimensionamento otimizado desses sistemas tomando como base a remoção de nutrientes. Inicialmente, foi analisada a influência da profundidade e da temperatura média no desempenho do sistema comparando-se os resultados com dados bibliográficos dos sistemas de lagoas de estabilização (SLE), bem como com a utilização de lagoas de polimento de fluxo contínuo (LPFC) no pós-tratamento do UASB. O tratamento anaeróbio eficiente permitiu a elevação do pH nas LPBS, independente do período do ano, sendo que o processo foi favorecido em L1, L2 e L3, com o melhor desempenho durante o PQ, resultando em um menor TDH, assim, demandando uma menor área. Verificou-se que o sistema UASB+LPBS necessita de uma área próxima ao sistema UASB+LPFC no PQ e similar aos SLE no PF. Tendo como vantagem a remoção de nutrientes que nesses sistemas não é elevada. Posteriormente, foram determinadas as constantes de transferência de compostos voláteis, uma vez que, o intercâmbio dos compostos com o ar é importante porque afetam o pH e a disponibilidade de oxigênio dissolvido em LPs. Demonstrou-se que a cinética de transferência dos compostos é regida pela lei de Fick. A partir da obtenção das constantes, seguiu-se para o desenvolvimento de um modelo preditivo de variação do pH e dessorção de amônia em LPBS. Para validar o modelo, foram realizados ensaios nas duas condições de temperatura média e nas quatro lagoas com diferentes profundidades. O modelo foi validado pela boa correspondência entre valores simulados e obtidos experimentalmente em todos os casos. Para o PQ o modelo se sobressaiu, apresentando uma alta correlação linear, com R^2 superior a 0,90 para todas as lagoas. Já para o PF o menor R^2 obtido foi de 0,74 para as quatro lagoas. Assim, o modelo proposto é adequado para descrever a variação de pH e a dessorção de amônia em LPBS. Portanto, pode-se determinar o pH mínimo desejado para a dessorção de amônia e, dessa forma, obter com boa precisão o TDH necessário para que se atinja esse pH. Quanto ao fósforo, foi desenvolvido um modelo empírico baseado no equilíbrio termodinâmico. Verificou-se que é possível obter uma concentração ($<1,0 \text{ mgP.L}^{-1}$) quando o pH na lagoa atinge valores próximos a 9,5 independente das condições de temperatura. O modelo empírico desenvolvido permite correlacionar o logaritmo da concentração de fósforo e o pH em LPBS, podendo ser utilizado para calcular o pH esperado e assim ter em boa aproximação a concentração desejada de fósforo. Dessa forma, conclui-se que ao utilizar o sistema UASB+LPBS pode-se obter um efluente com qualidade superior ao dos SLE e UASB+LPFC, especialmente no que se refere a remoção de nutrientes. Por fim, o modelo empírico de remoção de fósforo auxilia na determinação do pH almejado e assim, dimensionar o sistema a partir de tais dados para remoção de fósforo.

Palavras-chave: Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais; Remoção de Amônia; Remoção de Fósforo; Modelagem Empírica; Modelo Preditivo.

ABSTRACT

In this research, the use of Sequential Batch Polishing Ponds (SBPP) was studied in the post-treatment of the UASB reactor. The variation of depth and average temperature on the performance of the UASB+SBPP system was investigated. Four ponds were used: PP1, PP2, PP3 and PP4, with depths of 0.20, 0.40, 0.60 and 1.00 m, respectively. It is operated in the Hot Period (HP) (between September and May) with an average temperature of 25°C, and the Cold Period (CP) (between June and August) with an average temperature of 21°C in city of Campina Grande/PB. The objective of this work was to determine and parameterize fundamental data in SBPP, analyzing the influence of operational conditions such as depth and temperature, in order to enable the development of predictive models, to facilitate the optimized design of these systems based on nutrient removal. Initially, the influence of depth and average temperature on system performance was analyzed, comparing the results with bibliographic data on Stabilization Pond Systems (SPS), as well as with the use of Continuous Flow Polishing Ponds (CFPP) in the UASB post-treatment. The efficient anaerobic treatment allowed the elevation of the pH in the SBPP, regardless of the period of the year, and the process was favored in PP1, PP2 and PP3, with the best performance during the HP, resulting in a lower HTR, thus, demanding a smaller area. It was verified that the UASB+SBPP system needs an area close to the UASB+CFPP system in the HP and similar to the SPS in the CP. Having the advantage of nutrient removal, which in these systems is not high. Subsequently, the transfer constants of volatile compounds were determined since the exchange of compounds with air is important because they affect the pH and the availability of dissolved oxygen in LPs. It has been shown that the transfer kinetics of compounds is governed by Fick's law. After obtaining the constants, we proceeded to develop a predictive model of pH variation and ammonia desorption in SBPP. To validate the model, tests were carried out in the two conditions of average temperature and in the four lakes with different depths. The model was validated by the good correspondence between simulated and experimentally obtained values in all cases. For the HP, the model stood out, presenting a high linear correlation, with R^2 greater than 0.90 for all lakes. As for the CP, the smallest R^2 obtained was 0.74 for the four lakes. Thus, the proposed model is adequate to describe pH variation and ammonia desorption in SBPP. Therefore, it is possible to determine the desired minimum pH for the desorption of ammonia and, in this way, obtain with good precision the HTR necessary to reach this pH. As for phosphorus, an empirical model based on thermodynamic equilibrium was developed. It was found that it is possible to obtain a concentration ($<1.0 \text{ mgP.L}^{-1}$) when the pH in the pond reaches values close to 9.5 regardless of the temperature conditions. The empirical model developed makes it possible to correlate the logarithm of phosphorus concentration and the pH in SBPP, which can be used to calculate the expected pH and thus have a good approximation of the desired concentration of phosphorus. Thus, it is concluded that when using the UASB+SBPP system, it is possible to obtain an effluent with superior quality than that of the SPS and UASB+CFPP, especially with regard to the removal of nutrients. Finally, the empirical model of phosphorus removal helps to determine the desired pH and thus dimension the system based on such data for phosphorus removal.

Keywords: Sequential Batch Polishing Ponds; Ammonia Removal; Phosphorus Removal; Empirical Modeling; Predictive Model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição de amônia (NH ₃) e do íon amônia (NH ₄ ⁺) em função do pH a 25°C.....	45
Figura 2 – Concentração de espécies de fosfato em função do pH.	48
Figura 3 – Diagrama de Deffeyes (temperatura de 25°C: pK1 = 6,33, pK2 =10,33, pKw= 14).....	55
Figura 4 – Localização da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários.	62
Figura 5 – Fluxograma do sistema experimental.....	63
Figura 6 – Sistema experimental.	64
Figura 7 – Diagrama da solubilidade para quatro minerais fosfatados em relação ao pH.	75
Figura 7.1-1 – Fluxograma do sistema de tratamento investigado.....	80
Figura 7.1-2 – Comportamento da DBO nos dois períodos de monitoramento.	82
Figura 7.1-3 – Comportamento da DQO nos dois períodos de monitoramento.....	83
Figura 7.1-4 – Comportamento dos SST nos dois períodos de monitoramento.....	85
Figura 7.1-5 – Variação do OD no decorrer das bateladas para as quatro lagoas e ambos períodos analisados.....	86
Figura 7.1-6 – Valores médios de pH para as quatro lagoas estudadas em ambos os períodos de monitoramento.	87
Figura 7.1-7 – Comportamento do pH nos dois períodos de monitoramento.	88
Figura 7.1-8 – Valores médios de Amônia para as quatro lagoas estudadas em ambos os períodos de monitoramento.	88
Figura 7.1-9 – Comportamento do nitrogênio amoniacal nos dois períodos de monitoramento.....	89
Figura 7.1-10 – Valores de médios da Alcalinidade para as quatro lagoas estudadas para ambos os períodos de monitoramento.	90
Figura 7.1-11 – Inter-relação entre pH Alcalinidade e Amônia ao longo do tempo em LPBS para ambos os períodos de monitoramento.....	91
Figura 7.1-12 – Valores médios de ortofosfato para as quatro lagoas estudadas em ambos os períodos de monitoramento.	92
Figura 7.1-13 – Comportamento do ortofosfato nos dois períodos de monitoramento..	93

Figura 7.1-14 – Área per capita das LPBS em função da profundidade para remoção adicional de DBO_5 , e remoção de amônia e ortofosfato, para os períodos quente e frio.	95
Figura 7.2-1–Representação esquemática das lagoas utilizadas nos ensaios de determinação das constantes (A) e imagem das referidas lagoas (B).....	104
Figura 7.2-2 – Experimento para determinar a constante de absorção de oxigênio a 20°C para as duas profundidades de lagoa investigadas (A) e a 30°C em (B).....	107
Figura 7.2-3– Experimento de transferência a 20°C para as duas profundidades de lagoa investigadas (A), e a 30°C em (B).....	108
Figura 7.2-4 – Experimento de transferência a 20°C para as duas profundidades de lagoa investigadas (A), e a 30°C em (B).	108
Figura 7.2-5 – Experimento de supersaturação de oxigênio nas duas profundidades de lagoa investigadas (A) concentração de OD e em (B) influência dos pontos na determinação da reta.	112
Figura 7.2-6 – Experimento de supersaturação de dióxido de carbono nas duas profundidades de lagoa investigadas em (A) concentração de CO_2 e em (B) influência dos pontos na determinação da reta.	112
Figura 7.2-7 – Experimento de supersaturação de amônia nas duas profundidades de lagoa investigadas em (A) concentração de amônia e (B) influência dos pontos na determinação da reta.	112
Figura 7.3-1 – Fluxograma do sistema experimental.....	120
Figura 7.3-2 – Comportamento do pH nas LPBS no período quente.....	125
Figura 7.3-3 – Comportamento do pH nas LPBS no período frio.....	126
Figura 7.3-4 – Remoção da Amônia em função do tempo nas LPBS durante período.	127
Figura 7.3-5 – Remoção da Amônia em função do tempo nas LPBS durante período frio.....	128
Figura 7.3-6 – Dados experimentais e curvas simuladas para Amônia, Alcalinidade e pH em função do tempo para LPBS no período quente.	129
Figura 7.3-7 – Dispersão dos valores estimados versus experimentais do pH para o período quente.....	130
Figura 7.3-8 – Dispersão dos valores estimados versus experimentais da amônia para o período quente.....	130

Figura 7.3-9 – Dados experimentais e curvas simuladas para Amônia, Alcalinidade e pH em função do tempo para LPBS no período frio.....	131
Figura 7.3-10 – Dispersão dos valores estimados versus experimentais do pH para o período frio.....	132
Figura 7.3-11 – Dispersão dos valores estimados versus experimentais da amônia para o período frio.....	133
Figura 7.3-12 – Área per capita das LPBS em função da profundidade para remoção de amônia nos períodos quente e frio.....	135
Figura 7.4-1 – Localização da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários.....	141
Figura 7.4-2 – Fluxograma do sistema experimental.....	142
Figura 7.4-3 – Sistema experimental.....	143
Figura 7.4-4 – Diagrama da solubilidade para quatro minerais fosfatados em relação ao pH.....	145
Figura 7.4-5 – Média e desvio padrão diário do pH no decorrer das bateladas para as quatro lagoas analisadas durante o período quente.....	146
Figura 7.4-6 – Média e desvio padrão diário do pH no decorrer das bateladas para as quatro lagoas analisadas durante o período frio.....	146
Figura 7.4-7 – Média e desvio padrão diário do ortofosfato no decorrer das bateladas para as quatro lagoas analisadas no período quente.....	147
Figura 7.4-8 – Média e desvio padrão diário do ortofosfato no decorrer das bateladas para as quatro lagoas analisadas no período frio.....	148
Figura 7.4-9 – Média e desvio padrão diário do ortofosfato no decorrer das bateladas para as quatro lagoas analisadas no período frio.....	149
Figura 7.4-10 – Comparação dos comportamentos médios do pH e ortofosfato ao longo das bateladas para as quatro lagoas analisadas no período quente.....	149
Figura 7.4-11 – Dados experimentais de ortofosfato em função do pH e curvas de solubilidade de ortofosfato para as quatro lagoas analisadas durante o período quente.	150
Figura 7.4-12 – Dados experimentais de ortofosfato em função do pH e curvas de solubilidade de ortofosfato para as quatro lagoas analisadas durante o período frio....	151
Figura 7.4-13 – Dados experimentais do logaritmo da concentração de ortofosfato em função do pH durante o período quente.	152

Figura 7.4-14 – Dados experimentais do logaritmo da concentração de ortofosfato em função do pH durante o período frio.....	153
Figura 7.4-15 – Logaritmo da concentração de fosfato residual em LPBS em função do pH.....	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração máxima de nitrogênio amoniacal total permitida por classe do corpo de água doce.....	34
Tabela 2 – Concentração máxima de fósforo permitida por classe do corpo de água doce.....	35
Tabela 3 – Impactos da remoção do CO ₂ sobre a alcalinidade, acidez e pH.....	54
Tabela 4 – Sais de fosfato, sua composição e constantes de solubilidade	61
Tabela 5 – Análises físico-químicas para o monitoramento do sistema de tratamento..	65
Tabela 6 – Síntese dos dados amostrais para cada período de monitoramento das LPBS.	65
Tabela 7 – Equações para calcular as taxas de mudanças de processos e concentrações de variáveis em lagoas de polimento em bateladas sequenciais.....	74
Tabela 7.1-1 – Principais parâmetros analisados, frequência e métodos.....	81
Tabela 7.1-2 – Média e desvio padrão das temperaturas máximas e mínimas nas LPBS ao longo dos períodos quente e frio.....	86
Tabela 7.2-1 – Valores das constantes de transferência de NH ₃ obtidos a partir dos valores do pH, concentração de amônia total e amônia na Lagoa de 0,2 m na temperatura 1.....	109
Tabela 7.2-2 – Valores das constantes de transferência de NH ₃ obtidos a partir dos valores do pH, concentração de amônia total e amônia na Lagoa de 0,4 m na temperatura 1.....	109
Tabela 7.2-3 – Valores das constantes de transferência de NH ₃ obtidos a partir dos valores do pH, concentração de amônia total e amônia na Lagoa de 0,2 m na temperatura 2.....	109
Tabela 7.2-4 – Valores das constantes de transferência de NH ₃ obtidos a partir dos valores do pH, concentração de amônia total e amônia na Lagoa de 0,4 m a 27,5°C...	110
Tabela 7.3-1 – Síntese dos dados amostrais para cada período de monitoramento das LPBS.....	120
Tabela 7.3-2 – Equações para calcular as taxas de mudanças de processos e concentrações de variáveis em lagoas de polimento em bateladas sequenciais.....	124
Tabela 7.4-1 – Sais de fosfato, sua composição e constantes de solubilidade.....	140
Tabela 7.4-2 – Síntese dos dados amostrais para cada período de monitoramento das LPBS.....	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Acid – Acidez

ACP – Fosfato Tricálcico Amorfo

Alc – Alcalinidade

ANA – Agência Nacional de Águas

CAGEPA – Companhia de Água e Esgoto do Estado da Paraíba

COEMA/CE – Conselho Estadual de Meio Ambiente do Ceará

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONEMA/RJ – Conselho Estadual de Meio Ambiente do Rio de Janeiro

CONSEMA/RS – Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

CTT – Coliformes Termotolerantes

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCDP – Fosfato Dicálcico Di-hidratado

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EB – Esgoto Bruto

ETE – Estação de Tratamento de Esgotos

EXTRABES – Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário

HA – Hidroxiapatita de Cálcio

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

LAN – Lagoa Anaeróbia

LF – Lagoa Facultativa

LM – Lagoa de Maturação

LP – Lagoa de Polimento

LPBS – Lagoa de Polimento em Bateladas Sequenciais

LPFC – Lagoa de Polimento em Fluxo Contínuo

NMP – Número Mais Provável

OCP – Fosfato de Octacálcio

OD – Oxigênio Dissolvido

OMS – Organização Mundial de Saúde

PB – Paraíba

PF – Período Frio

pH – Potencial hidrogeniônico

PQ – Período Quente

RBS – Reator de Batelada Sequencial

SA – Sistema Australiano

SLE – Sistema de Lagoas de Estabilização

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

SST – Sólidos Suspensos Totais

TAA – Tanque de Armazenamento e Alimentação

TDH – Tempo de Detenção Hidráulica

TE – Tanque de Equalização

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UEPB – Universidade Estadual da Paraíba

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

LISTA DE SÍMBOLOS

Al – Alumínio

C – Concentração momentânea do componente volátil

C₀ – Concentração inicial de C

Ca – Cálcio

Ca²⁺ – Íon Cálcio

Ca₃(PO₄)₂ – Fosfato tricálcico

Ca₅OH(PO₄)₃ – Hidroxiapatita

Ca₈H₂(PO₄)₆ – Fosfato octacálcico

CaCO₃ – Carbonato de Cálcio

CaHPO₄ – Fosfato dicálcico

CH₄ – Metano

CO₂ – Dióxido de Carbono

CO_{2,0} – Dióxido de carbono inicial

CO_{2,t} – Dióxido de carbono em um tempo t

CO_{2,t+1} – Dióxido de carbono em um tempo t+1

CO_{2s} – Dióxido de carbono de saturação

CO₃²⁻ – Carbonato

CoCl₂ – Cloreto de Cobalto

Cs – Concentração de saturação

ct – Concentração total de todas as espécies de ortofosfato

Fe – Ferro

H – Profundidade da fase líquida

H⁺ – Íon hidrogênio

H₂PO₄⁻ – Dihidrogenofosfato

H₂PO₄²⁻ – Fosfato De Calcio Monobásico

H₂S – Gás Sulfídrico

H₃PO₄ – Ácido Fósforico

HCO₃⁻ – Bicarbonato

HPO₄²⁻ – Hidrogenofosfato

K₁, K₂ e K_w – Produto Iônico

K_a – Constante de acidez

kd – Constante de Transferência

K_{d1} – Valor da constante a uma profundidade $H = 1\text{m}$
 K_{d20} – Valor da constante a uma temperatura padrão de 20°C
 $k_{d20,1}$ – Constante de transferência para condições padrão ($T = 20^\circ\text{C}$; $H = 1\text{ m}$)
 K_{dc} – Constante de transferência de CO_2
 K_{dh} – Valor da constante a uma profundidade qualquer H
 K_{dn} – Constante de transferência de NH_3
 K_{do} – Constante de transferência de OD
 K_{dT} – Valor da constante a uma temperatura qualquer ($^\circ\text{C}$)
 k_{dTh} – Constante de transferência para uma determinada temperatura e profundidade
 K_H – Constante de Henry
 K_{ps} – Constante de solubilidade termodinâmica
 $L1$ – Lagoa de $0,2\text{m}$
 $L2$ – Lagoa de $0,4\text{m}$
 $L3$ – Lagoa de $0,6\text{m}$
 $L4$ – Lagoa de $1,0\text{m}$
 Mg – Magnésio
 N_2 – Gás Nitrogênio
 NaHCO_3 – Bicarbonato de Sódio
 NH_3 – Amônia
 NH_4^+ – Íon Amônio
 NO_2^- – Nitrito
 NO_3^- – Nitrato
 N_{tot} – Nitrogênio Total
 O_2 – Oxigênio
 OH^- – Hidroxila
 P – Fósforo
 $p\text{CO}_2$ – Pressão parcial de dióxido de carbono no ar
 pK_1, pK_2 e pK_3 – Constantes de dissociação
 pK_a – log negativo de K_a
 PO_4^{3-} – Fosfato
 Q – Vazão (m^3/dia)
 rd – Taxa de Transferência do composto C
 T – Temperatura
 t – Tempo

TPO – Taxa de produção de OD

ΔAcd – Variação de Alcalinidade

ΔAcd_f – Variação da acidez devido a fotossíntese

ΔAlc – Variação de Alcalinidade

ΔCa^{2+} - Variação da concentração de Ca^{2+} devido à precipitação de CaCO_3

$\Delta\text{CO}_2\text{des}$ – Variação da concentração de CO_2 devido a dessorção

ΔNH_3 – Variação na concentração de amônia na lagoa

ΔOD – Variação da concentração de O_2

ΔOD – Variação na produção de oxigênio dissolvido

θ – Coeficiente de dependência da temperatura

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO.....	24
2.0	JUSTIFICATIVA.....	27
3.0	HIPÓTESES.....	28
4.0	OBJETIVOS.....	29
4.1	Objetivo geral.....	29
4.2	Objetivos específicos	29
5.0	REVISÃO DE LITERATURA.....	30
5.1	Tratamento de efluentes	30
5.2	Padrões de lançamento	32
5.3	Lagoas de estabilização	37
5.4	Reator UASB	40
5.5	Reator UASB + LP.....	41
5.6	Lagoas de polimento operadas em regime de batelada sequencial	42
5.6	Remoção de nutrientes	43
5.6.1	<i>Nitrogênio</i>	43
5.6.1.1	Remoção física de nitrogênio	44
5.6.1.2	Remoção biológica de nitrogênio	45
5.6.1.3	Mecanismos de remoção de nitrogênio amoniacal em sistemas de lagoas	
	46	
5.6.2	<i>Fósforo</i>.....	47
5.6.2.1	Precipitação química	48
5.6.2.2	Assimilação da biomassa	49
5.6.2.3	Precipitação Cálcio-fósforo.....	49

5.6.2.4	Remoção de fósforo em lagoas de polimento.....	50
5.7	Intercâmbio de componentes voláteis em sistemas de lagoas de polimento	51
5.8	Fatores que afetam o pH em sistemas de lagoas de polimento	53
5.8.1	<i>Remoção física de CO₂</i>	56
5.8.2	<i>Remoção biológica de CO₂</i>	57
5.8.3	<i>Remoção de Amônia</i>	59
5.8.4	<i>Precipitação de Carbonato de Cálcio (CaCO₃)</i>	59
5.9	Equilíbrio termodinâmico para precipitação de fosfato em lagoas de polimento	60
6.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
6.1	Localização da pesquisa	62
6.2	Construção e operação do sistema	62
6.3	Avaliação e monitoramento do sistema de tratamento	64
6.4	Modelo de intercâmbio de componentes voláteis.....	66
6.4.1	<i>Determinação das constantes de transferência dos componentes voláteis (CO₂, NH₃ e OD) em LPBS.....</i>	<i>68</i>
6.4.1.1	Determinação da constante de transferência de oxigênio dissolvido, k _{do}	68
6.4.1.2	Determinação da constante de transferência de dióxido de carbono, k _{dc}	69
6.4.1.3	Determinação da constante de transferência de dióxido de amônia, k _{dn}	70
6.5	Modelo de variação de pH e dessorção de amônia em LPBS	71

6.6 Modelo de equilíbrio termodinâmico para precipitação do ortofosfato em LPBS 74

7.0	RESULTADOS.....	76
7.1	Análise da influência da profundidade e da temperatura em Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais no pós-tratamento de efluentes de UASB.....	76
7.1.1	<i>Introdução</i>	77
7.1.2	<i>Materiais e métodos.....</i>	79
7.1.2.1	Montagem e operação do sistema.....	79
7.1.2.2	Avaliação e monitoramento do sistema.....	80
7.1.3	<i>Resultados e discussão</i>	81
7.1.3.1	Remoção de matéria orgânica e sólidos	81
7.1.3.2	Remoção de nutrientes.....	86
7.1.4	<i>Conclusões.....</i>	97
7.2	Determinação de constantes de transferência de compostos voláteis em lagoas de tratamento de esgotos	99
7.2.1	<i>Introdução</i>	100
7.2.1.1	Modelo de intercâmbio de componentes voláteis.....	101
7.2.2	<i>Materiais e Métodos</i>	103
7.2.2.1	Constante de transferência de oxigênio dissolvido, k_{do}	104
7.2.2.2	Constante de transferência de dióxido de carbono, k_{dc}	105
7.2.2.3	Constante de transferência de amônia, k_{dn}	106
7.2.3	<i>Resultados.....</i>	107
7.2.3.1	Constante de Transferência de O_2	107
7.2.3.2	Constante de Transferência de CO_2	108

7.2.3.3	Constante de Transferência de NH ₃	108
7.2.3.4	Determinação da faixa de validade da Lei de Fick.....	111
7.2.4	Discussão	113
7.2.5	Conclusões	114
7.3	Modelo preditivo para variação de pH e remoção de amônia em Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais	116
7.3.1	Introdução	117
7.3.2	Material e Métodos	120
7.3.2.1	Avaliação e monitoramento do sistema.....	121
7.3.2.2	Modelo de variação de pH e dessorção de amônia em LPBS	122
7.3.3	Resultados e Discussão	125
7.3.3.1	Operação das LPBS	125
7.3.3.2	Modelagem e validação da variação de pH e dessorção de amônia em LPBS	128
7.3.4	Conclusões	135
7.4	Modelo Empírico para remoção de fósforo em Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais	136
7.4.1	Introdução	137
7.4.1.1	Equilíbrio termodinâmico para precipitação de fósforo em LPBS.....	139
7.4.2	Materiais e Métodos	140
7.4.2.1	Localização da pesquisa	140
7.4.2.2	Construção e operação do sistema.....	141
7.4.2.3	Avaliação e monitoramento do sistema.....	143

7.4.2.4 Modelo de equilíbrio termodinâmico para precipitação do fosfato em LPBS.....	144
7.4.3 Resultados e Discussão	145
7.4.4 Conclusões.....	154
8.0 CONCLUSÕES GERAIS.....	156
REFERÊNCIAS GERAIS.....	158

1.0 INTRODUÇÃO

Os Sistemas de Lagoas de Estabilização (SLE) são formados por grandes bacias, normalmente rasas, cercadas por aterros de terra, nos quais as águas residuárias brutas são tratadas por processos naturais envolvendo algas e bactérias (MARA, 2004; HO *et al.*, 2019). Existem três tipos principais de lagoas: anaeróbia (LAN), facultativa (LF) e de maturação (LM) (MARA, 2008). De acordo com Van Haandel e Van der Lubbe (2019), a ampla experiência com os SLE mostra que, a configuração mais adequada para a remoção do material orgânico é a série LAN, LF e LM. Esse sistema apresenta tratamento eficaz em termos de remoção de matéria orgânica, bem como de patógenos (BROWN e SHILTON, 2014).

Embora bastante utilizados no tratamento de águas residuárias municipais, os SLE apresentam algumas desvantagens, como elevado Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) (FORESTI, 2013; VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2019), odor desagradável (VAN HAANDEL *et al.*, 2006) e emissão de metano (VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2019). Devido à grande área necessária tornam-se caros e inviáveis quando próximos à zona urbana (CHERNICHARO *et al.*, 2015), necessitando de afastamento das cidades, o que encarece os custos com a rede (CAVALCANTI, 2009). Além disso, dependendo da configuração, tem-se acúmulo relativamente rápido de lodo no fundo da lagoa (CAVALCANTI *et al.*, 2001), assim como baixa remoção dos nutrientes nitrogênio e fósforo (JORDÃO e PESSOA, 2011; BROWN e SHILTON, 2014).

Por outro lado, sistemas anaeróbios, em particular, os reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), possuem grande atratividade, especialmente, em regiões de clima quente, por serem de baixo custo, simplicidade operacional, baixo consumo de energia, recuperação de energia na forma de biogás com pouca produção de lodo e esse já digerido (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; VON SPERLING e OLIVEIRA, 2010; KHAN *et al.*, 2011). Nessas unidades, a eficiência de remoção do material orgânico e dos sólidos em suspensão é elevada em um curto período em relação aos SLE (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 2007; KHAN *et al.*, 2011). Contudo, a desvantagem desse reator é que a eficiência de remoção de DQO de esgoto sanitário raramente ultrapassa 70% e o efluente contém, além de fração

remanescente de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e sulfeto (CHERNICHARO, 2007; VON SPERLING e OLIVEIRA, 2010; FORESTI, 2013).

Por isso, uma maneira de reduzir os problemas típicos dos SLE é a utilização de lagoas no pós-tratamento de reator UASB (POSSMOSER-NASCIMENTO *et al.*, 2014). Nesse formato, as lagoas de maturação podem receber a denominação de Lagoas de Polimento (LP) (CAVALCANTI, 2003). As LPs constituem uma das alternativas mais atraente de polimento de efluentes de reatores UASB, uma vez que, mantêm a simplicidade operacional e o baixo custo, típico dos reatores UASB e sem demandar aplicação de produtos químicos (MASCARENHAS *et al.*, 2004; CHERNICHARO *et al.*, 2018). Van Haandel e Van der Lubbe (2019) afirmam que, os principais objetivos do pós-tratamento do efluente dos reatores UASB em LPs, são a redução da concentração da matéria orgânica, redução de patógenos e a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Para cada um dos quatro objetivos de tratamento existe um TDH mínimo, e o TDH da lagoa é determinado pelo maior dos quatro TDH para os diferentes objetivos do tratamento. Assim, as LPs com TDH suficiente têm condições adequadas para além da remoção de material orgânico, também remover nutrientes e patógenos (VON SPERLING, 2017; JORDÃO e PESSOA, 2017).

Segundo Van Haandel e Marais (1999), o lançamento de grandes quantidades de nutrientes dissolvidos em corpos hídricos, tende a causar um crescimento exacerbado de algas. Assim, em todo o mundo a carga excessiva de nitrogênio e fósforo é uma preocupação ambiental constante para as águas superficiais (TROESCH *et al.*, 2016; QUEVEDO *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2019). Para manter os corpos de água dentro de suas classes de enquadramento, a qualidade dos efluentes lançados deve ser controlada, em que se torna necessário o atendimento aos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, bem como o respectivo enquadramento de qualidade dos corpos receptores (VON SPELING, 1998; MORAIS e SANTOS, 2019). Nesse contexto, Alves *et al.* (2011) relatam que, quando a remoção de nitrogênio é desejável, a utilização de LP no pós-tratamento de reatores UASB se torna uma alternativa, tendo em vista que, o pH tende a aumentar, desencadeando a dessorção da amônia.

Esse processo de elevação do pH em LP decorre do consumo de CO₂ para fotossíntese ser superior à sua produção pela oxidação da matéria orgânica (VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2019). Com a elevação do pH é possível remover

tanto nitrogênio com fósforo em LP. Os autores Cavalcanti *et al.* (2001) dizem que, a remoção de fósforo, na forma de seu íon fosfato, começa a ser significativa quando o pH supera o valor de 9. Ademais, Von Sperling (2002) relata que, essa remoção é maior em LP de baixas profundidades, <1,0 m. A maioria dos trabalhos utilizam as Lagoas de Polimento em Fluxo Contínuo (LPFC) no pós-tratamento de UASB. Contudo, para Cavalcanti (2009), o regime hidrodinâmico dessas lagoas pode influenciar na remoção de nitrogênio e fósforo. Quando as LPs são operadas em regime de bateladas, torna-se mais factível a remoção de nutrientes já que é maior a elevação do pH, mecanismo necessário para que haja dessorção da amônia e precipitação de fosfato.

Diversos trabalhos apontam que parâmetros operacionais podem interferir no funcionamento das lagoas de polimento, como o regime de alimentação, o tempo de detenção hidráulica, a profundidade e a sazonalidade (CAVALCANTI, 2009; VON SPERLING e OLIVEIRA, 2010; SUTHERLAND *et al.*, 2014; SUTHERLAND *et al.*, 2018).

Diante do exposto, o presente trabalho visa aprofundar os estudos acerca das Lagoas de Polimentos em Bateladas Sequenciais (LPBS) no pós-tratamento de um reator UASB, onde se pretende determinar o THD necessário para remoção eficiente de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, bem como a influência de condições operacionais como profundidade e temperatura. A parametrização desses dados, possibilitará o desenvolvimento de modelos preditivos, para facilitar o dimensionamento otimizado desses sistemas tomando como base a remoção de nutrientes.

2.0 JUSTIFICATIVA

Um problema recorrente nos principais sistemas de tratamento de efluentes utilizados no Brasil (SLE e reatores anaeróbios) concentra-se na sua baixa remoção de nitrogênio e/ou fósforo, o que acaba tornando imprescindível a modernização e/ou adaptação deles. Nesse sentido, a utilização de LPBS no pós-tratamento de reator UASB apresenta-se como uma alternativa. Isto porque, as LPBS recebem um efluente mais clarificado em termos de sólidos em suspensão, vindos do reator UASB, nessas lagoas a radiação solar consegue atingir toda a sua profundidade, o que permite a elevação da taxa de fotossíntese. E como consequência há a predominância dessa taxa sobre a taxa de oxidação de matéria orgânica causando o consumo de dióxido de carbono o que resulta em um aumento do pH. A elevação do pH, por sua vez, acelera a dessorção de amônia e a precipitação de fosfato.

Várias pesquisas versam sobre a utilização de Lagoas de Polimento em Fluxo Contínuo no pós-tratamento de UASB (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; SATO *et al.*, 2007; KHAN *et al.*, 2011; ASSUNÇÃO e VON SPERLING, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2017; DIAS *et al.*, 2018). Contudo, quando se deseja a remoção de nutrientes, esses sistemas não desempenham todo o potencial possível, uma vez que, estudos iniciais apresentados por Cavalcanti (2003) Pontes *et al.* (2017) e Albuquerque *et al.* (2021) apontam que, a utilização de Lagoas de Polimentos em Bateladas Sequenciais induz a elevação mais intensa do pH e com isso, podem acelerar a remoção de nitrogênio e fósforo.

Assim, o presente trabalho buscou aprofundar os estudos sobre as lagoas de polimento em regime de bateladas sequenciais. Ao fim, um modelo abrangente para LPBS foi desenvolvido, sendo capaz de prever o TDH para cada objetivo da lagoa (remoção de material orgânico, nitrogênio e fósforo). Essa pesquisa aborda, principalmente, a parametrização de dados fundamentais em LPBS os aspectos de modelagem preditiva das variáveis que mais influenciam nesses sistemas, no que tange a remoção de nitrogênio e fósforo. Vale destacar que, o desenvolvimento de modelos preditivos que possam ser aplicados para as LPBS é uma contribuição relevante para a área, pois, possibilita de forma direta o dimensionamento das unidades de pós-tratamento com base na remoção desses nutrientes, considerados constituintes de difícil remoção e que possuem elevado potencial de contaminação dos corpos receptores.

3.0 HIPÓTESES

1. O conjunto UASB + LPBS apresenta-se como uma melhor alternativa para o tratamento de efluentes domésticos visando à remoção de nutrientes e patógenos, quando comparado aos SLE e/ou utilização de UASB + LPFC a partir de dados da literatura;
2. Em LPBS ocorrem os processos de absorção e dessorção de compostos voláteis na fase líquida;
3. Quando comparado ao SLE a utilização de LPBS apresenta uma concentração de OD que aumenta com o tempo e como consequência, há consumo de dióxido de carbono pela fotossíntese e assim elevação do pH;
4. Em LPBS a remoção de nitrogênio é via dessorção;
5. Na LPBS a remoção de fósforo acontece por meio da precipitação na forma de hidroxiapatita;
6. O desenvolvimento de modelos preditivos de remoção de nutrientes em LPBS, pode possibilitar o dimensionamento otimizado desses sistemas, tomando como base o objetivo dessas lagoas.

4.0 OBJETIVOS

4.1 Objetivo geral

Determinar e parametrizar dados fundamentais em Lagoas de Polimento operadas em regime de Bateladas Sequenciais, analisando a influência da profundidade e da temperatura na remoção de nitrogênio e fósforo, bem como desenvolver modelos preditivos que facilitem o dimensionamento otimizado desses sistemas.

4.2 Objetivos específicos

- Analisar a influência da profundidade e da temperatura média nas LPBS no pós-tratamento de efluentes de UASB;
- Determinar as constantes de dessorção de compostos voláteis que afetam o pH: CO₂, NH₃ e O₂;
- Desenvolver um modelo de variação de pH e remoção de amônia em LPBS;
- Desenvolver um modelo para remoção de fósforo para LPBS;
- Possibilitar a aplicação dos modelos desenvolvidos na predição do TDH mínimo para cada parâmetro, de acordo com profundidade da lagoa e a temperatura média, que atenda as normas vigentes e permitir a otimização de projetos.

5.0 REVISÃO DE LITERATURA

5.1 Tratamento de efluentes

A maioria das atividades humanas que utiliza água produz efluentes líquidos. Como a demanda total de água é crescente, a quantidade de efluentes gerada e a sua carga de poluição estão aumentando de forma contínua em nível global (WWAP, 2017). Nessa perspectiva, Abinandan *et al.* (2018) relatam que, por causa do crescimento populacional a geração de águas residuárias se intensificou muito rapidamente e prevê-se que aumente ainda mais.

Assim, necessita-se que essas águas residuárias sejam tratadas antes de seu lançamento, sobretudo, em decorrência de seu potencial poluidor. Jordão e Pessoa (2017) destacam que, a poluição dos corpos hídricos pode advir de fontes naturais, águas de áreas agrícolas, águas residuárias e fontes diversas. Sobre isso, Santos *et al.* (2012) indicam que, a poluição dos corpos hídricos decorre, principalmente, das atividades antrópicas, como o lançamento de efluentes domésticos e industriais sem tratamento prévio. A deterioração dos recursos hídricos e seus consequentes efeitos negativos sobre o meio ambiente e a saúde pública tornaram-se um motivo de preocupação crescente (QUEVEDO *et al.*, 2017).

Dessa forma, a realização de um tratamento adequado nas águas residuárias, faz com que se controle uma das principais fontes de poluição dos corpos d'água. Isso porque, o descarte contínuo sem tratamento adequado pode causar sérios problemas de poluição (GONÇALVES *et al.*, 2017). De acordo com Xiang *et al.* (2017), a poluição é um problema global nos tempos modernos, podendo afetar a segurança dos ecossistemas aquáticos, além de restringir o desenvolvimento da sociedade e da economia dos seres humanos. De acordo com Makarigakis e Jimenez-Cisneros (2019) em 2016, o Fórum Econômico Mundial identificou a crise da água como um risco global de maior preocupação para as populações e economias mundiais até 2030.

Segundo dados divulgados pelo IBGE (2021) estima-se que, o Brasil tenha 212,9 milhões de habitantes distribuídos nos 5.570 municípios brasileiros. No que se refere ao tratamento de águas residuárias, o Atlas Esgoto (ANA, 2017) relata que, no Brasil existem 2768 Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), concentradas em 1592 municípios. Dessa forma, verifica-se que apenas 28,6% dos municípios possuem ETE.

Segundo o SNIS (2021), de todas as águas residuárias municipais geradas a nível nacional, o tratamento é realizado em apenas 50,8%. Já considerando o tratamento no total de todos os esgotos coletados, esse valor é de 79,8,7% (SNIS, 2021). Esses fatores evidenciam a necessidade de avanço nessa área, uma vez que, 26,3% não são tratados. Ademais, menos da metade de todo esgoto gerado é tratado, revelando a necessidade de implantação de sistemas de tratamento em mais de 70% dos municípios do país.

Noyola *et al.* (2012) realizaram uma análise de ETEs em seis países da América Latina e Caribe, com base em uma amostra de 2734 instalações municipais de tratamento, constatando que lagoas de estabilização (1106 instalações, 38% da amostra) representa o sistema mais utilizado, enquanto o reator UASB com 493 (17%) o terceiro sistema com mais aplicação. De acordo com dados da ANA (2017), no Brasil os sistemas que se destacam são: lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa, que do total de 2768 corresponde 364 unidades; apenas reator anaeróbio, com 328 unidades; tanque séptico associado a filtro anaeróbio, com 215; apenas lagoa facultativa, com 203; e reator anaeróbio seguido de filtro biológico, com 177 unidades identificadas. Como se sabe, esses sistemas não são capazes de remover nutrientes eficientemente, pois não são projetados para tal finalidade, ou seja, essas ETEs, continuam lançando efluente com nutrientes nos corpos receptores. Ademais, Manea e Ardelean (2016) afirmam que, a nível mundial, frequentemente, os efluentes das estações de tratamento de águas residuárias não cumprem com as normas ambientais nacionais ou locais de lançamento.

Segundo Foresti (2013), a matéria orgânica é, sem dúvida, o principal poluente presente no esgoto, já que a emissão de efluentes contendo matéria orgânica em corpos de água causa a depleção da concentração de oxigênio dissolvido. Belli (2015) relata que inicialmente os sistemas de tratamento eram voltados à remoção de matéria orgânica, e sólidos em suspensão dos esgotos, mas devido às novas restrições da legislação ambiental, aliada à crescente preocupação com a poluição hídrica, a remoção de nitrogênio e fósforo passou também a ser considerada nos projetos de estações de tratamento.

No Brasil, apenas 131 ETEs foram projetadas para remoção de nutrientes, o que equivale a 4,7% do total (ANA, 2017). Constata-se assim, que mais de 70% dos municípios não possuem ETE e dentre os que possuem apenas uma ínfima fração foi pensada para remoção de nutrientes, evidenciando que, a grande maioria das estações

existentes produz efluente tratado sem remoção de nutrientes, podendo acarretar na eutrofização dos corpos receptores. Sobre o assunto, Gonçalves *et al.* (2017) afirmam que, a eutrofização ocasiona a degradação dos ecossistemas de águas doces e problemas de saúde pública, ratificando a necessidade de métodos de tratamento eficazes, que sejam capazes de reduzir as concentrações de nitrogênio e fósforo em águas residuárias antes de descarregar em corpos naturais.

5.2 Padrões de lançamento

Os padrões de lançamento correspondem ao valor limite adotado como requisito normativo de um parâmetro seja no que se refere à qualidade de água ou de efluente. Os padrões de lançamentos de águas residuárias a nível Federal, são regidos a partir do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na Resolução nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). Essa Resolução foi alterada e complementada pela Resolução nº 430/2011, a qual dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2011).

Em nível estadual e municipal, alguns órgãos ambientais possuem legislações próprias sobre padrões de lançamento de águas residuárias, tendo como base os padrões estabelecidos pela legislação federal adotando-se geralmente, padrões mais restritivos (MORAIS e SANTOS, 2019).

Para o parâmetro de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), a Resolução CONAMA nº 430/2011 estipula como limite para efluentes sanitários 120 mg/L. De acordo com Moraes e Santos (2019), a maioria dos estados utiliza valores mais restritivos, como por exemplo, Alagoas, São Paulo, Minas Gerais, Goiás e Santa Catarina que adotam 60 mg/L como concentração máxima permitida. No Rio Grande do Sul, a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) nº 355/2017 pontua que, a concentração de DBO permitida deve variar de acordo com a faixa de vazão de efluente em m³/dia, quando $Q < 200$ m³/dia a concentração máxima permitida é de 120 mg/L, enquanto para $Q > 10.000$ m³/dia o limite é 40 mg/L (RIO GRANDE DO SUL, 2017). Assim, cada estado tem que atender ao limite estabelecido pelo órgão ambiental estadual ou municipal. Todavia, os decretos municipais e estaduais que definem as

concentrações máximas das variáveis não podem ser menos restritivos que os decretos federais.

A Resolução CONAMA n° 430/2011 não fixa uma concentração limite para o parâmetro de Demanda Química de Oxigênio (DQO) (BRASIL, 2011). Para Morais e Santos (2019), tal fator aumenta a autonomia dos estados e possibilita que eles adotem padrões que mais se adequem ao seu contexto ambiental e econômico. O estado de Minas Gerais por meio da Deliberação Normativa Conjunta do Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) CERH 01/2008 adota como limite para DQO 180 mg/L ou ainda uma eficiência mínima de 55% e média anual superior a 65% (MINAS GERAIS, 2008). Já no estado do Rio Grande do Sul, a Resolução CONSEMA n° 355/2017 determina a concentração máxima de DQO em função da vazão do efluente, variando de 330 mg/L quando $Q < 200 \text{ m}^3/\text{dia}$ até 150 mg/L quando $Q > 10.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ (RIO GRANDE DO SUL, 2017).

No que se refere aos Sólidos Suspensos Totais (SST), a Resolução CONAMA n° 430/2011 também não possui concentração limite. Em âmbitos estaduais e municipais, de acordo com levantamento realizado por Morais e Santos (2019), seis estados brasileiros adotam esse parâmetro, sendo comum a concentração limite de 100 mg/L. No estado do Ceará, a Resolução do Conselho Estadual de Meio Ambiente (COEMA) n° 2/2017 determina que, a concentração máxima de SST será até 150,0 mg/L para efluentes de lagoas de estabilização e de até 100 mg/L, para as demais tecnologias (CEARÁ, 2017). No estado do Rio Grande do Sul a Resolução CONSEMA n° 355/2017 estipula a concentração máxima de SST em função da vazão do efluente, variando de 140 mg/L quando $Q < 200 \text{ m}^3/\text{dia}$ até 50 mg/L quando $Q > 10.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ (RIO GRANDE DO SUL, 2017).

Quanto ao parâmetro de coliformes termotolerantes, normalmente, no Brasil, utiliza-se as normas da Organização Mundial de Saúde (OMS) que prescreve um máximo de $10^3 \text{ UFC}/100 \text{ ml}$ (Helmer *et al* 1991). No país, de acordo com Morais e Santos (2019) apenas quatro estados empregam padrões para lançamento. No estado do Ceará, a Resolução COEMA n° 2/2017 direciona que o Número Mais Provável (NMP) de Coliformes Termotolerantes (CTT) será de até 5000 CTT/100 ml (CEARÁ, 2017). Já no estado do Rio Grande do Sul a Resolução CONSEMA n° 355/2017 estabelece que o NMP/100 ml seja de 10^6 quando a vazão do efluente varia de 200 a 500 m^3/dia ou

eficiência mínima de 90%, enquanto para vazão maior que 10.000 m³/dia o NMP será de 10³ ou eficiência mínima de 95% (RIO GRANDE DO SUL, 2017).

Para o nitrogênio amoniacal, a Resolução CONAMA nº 357/2005 prevê um limite de 20 mg.L⁻¹, contudo, as resoluções CONAMA nº 397/2008 e 430/2011 não exigem tal concentração limite para lançamento quando se trata de esgotos sanitários. Todavia, a resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece em seu artigo 18 que ao se tratar de efluentes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários, tais sistemas poderão ser objeto de teste de ecotoxicidade no caso de interferência de efluentes com características potencialmente tóxicas ao corpo receptor, a critério do órgão ambiental competente. Além do mais, em seu inciso I afirma que tais testes de ecotoxicidade têm como objetivo subsidiar ações de gestão da bacia contribuinte aos referidos sistemas, indicando a necessidade de controle nas fontes geradoras de efluentes com características que podem ser tóxicas ao corpo receptor (BRASIL, 2011).

Como sabe-se, o nitrogênio amoniacal é potencialmente tóxico, assim, mesmo sem exigência de concentração mínima para lançamento, a sua concentração tem que garantir que o corpo receptor a jusante não desenvolva toxicidade. Dessa forma, as Resoluções nº 357/2005 e nº 430/2011 devem ser atendidas para que não se altere a qualidade do corpo receptor. Na Tabela 1 estão dispostas as concentrações de nitrogênio amoniacal total permitida no corpo hídrico de acordo com o pH e sua respectiva classe.

Tabela 1 – Concentração máxima de nitrogênio amoniacal total permitida por classe do corpo de água doce.

Parâmetro	Classe I e II	Classe III
Nitrogênio amoniacal total	3,7 mg/L N, para pH ≤ 7,5	13,3 mg/L N, para pH ≤ 7,5
	2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0	5,6 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0
	1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5	2,2 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5
	0,5 mg/L N, para pH > 8,5	1,0 mg/L N, para pH > 8,5

Fonte: Brasil (2005)

No âmbito estadual, por exemplo, o Rio Grande do Sul, por meio da Resolução CONSEMA nº 355/2017 estabelece que quando se trata de efluentes sanitários “o órgão ambiental competente poderá exigir padrões para os parâmetros fósforo e nitrogênio amoniacal em corpos receptores com registro de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público” (RIO GRANDE DO SUL, 2017). Com isso, deve-se atender aos valores de concentração indicados ou a eficiência mínima fixada pela respectiva resolução para que evite a floração de cianobactérias.

Em levantamento realizado por Moraes e Santos (2019) acerca das legislações estaduais com padrões de lançamento em corpos hídricos, foi constatado que, o nitrogênio amoniacal é utilizado em nove estados, sendo 5 mg-N/L e 20 mg-N/L as concentrações mais empregadas. Na Paraíba, a Norma Técnica nº 301/1988 direciona o limite de nitrogênio amoniacal em 10 mg-N/L para lançamento em corpos hídricos contribuintes de lagoas ou lagoas ou estuários (PARAÍBA, 1988).

Assim, apesar do parâmetro não ser obrigatório por parte da legislação Federal para estações de tratamento de efluentes sanitários, sua remoção se faz necessária em decorrência do potencial poluidor, bem como pela possibilidade de alterar a respectiva classe do corpo receptor.

Para o fósforo, a resolução CONAMA nº 430/2011 não especifica o limite máximo para seu lançamento, no entanto, em seu artigo 5º estabelece que os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas do seu enquadramento e no artigo 17 afirma que, o órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público (BRASIL, 2017).

Dessa forma, o corpo receptor a jusante do lançamento não poderá apresentar parâmetros em desacordo com sua classe. Assim como para o nitrogênio amoniacal total, para o fósforo a Resolução nº 357/2005 também traz as concentrações máximas permitidas de acordo com a classe do corpo hídrico (BRASIL, 2005). Na Tabela 2 pode-se constatar as concentrações máximas de fósforo a partir do corpo hídrico e sua respectiva classe.

Tabela 2 – Concentração máxima de fósforo permitida por classe do corpo de água doce.

Parâmetro	Classe 1	Classe 2	Classe 3
Concentrações Máximas			
Fósforo Total (ambiente lêntico)	0,020 mg.L ⁻¹	0,03 mg.L ⁻¹	0,05 mg.L ⁻¹
Fósforo Total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias e tributários de ambiente lêntico)	0,025 mg.L ⁻¹	0,05 mg.L ⁻¹	0,075 mg.L ⁻¹
Fósforo total (ambiente lótico)	0,1 mg.L ⁻¹	0,1 mg.L ⁻¹	0,15 mg.L ⁻¹

Fonte: Brasil (2005)

Sobre o parâmetro fósforo, o estabelecimento de uma concentração limite visa evitar a eutrofização de corpos hídricos. No estado de Santa Catarina, o Decreto N° 14.250/1981 designa concentrações máximas de 1,0 mg P/L para o lançamento de fósforo em corpos hídricos contribuintes de lagoas, lagunas ou estuários (SANTA CATARINA, 1981).

No estado do Rio de Janeiro a Resolução Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONEMA) n° 90/2021 define critérios e padrões de lançamento de esgoto sanitário, para o Fósforo Total a concentração máxima será de 4,0 mg P/L para lançamento em corpo hídrico lótico (ambiente aquático de água corrente), e nos casos do lançamento ocorrer em corpos lênticos (ambiente aquático de água parada), o valor máximo permitido é 1 mg P/L. Ademais, a resolução ainda acrescenta que o órgão ambiental competente poderá definir outros padrões para o parâmetro fósforo, como nos casos de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde aconteça a captação para abastecimento público (RIO DE JANEIRO, 2021).

No Rio Grande do Sul, a Resolução CONSEMA n° 355/2017 determina que, a remoção de fósforo pode ser necessária em corpos receptores com registro de floração de cianobactérias e em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público. Nesse sentido, as estações de tratamento devem atender a uma concentração máxima conforme a vazão do efluente, variando de 4 até 1 mg.L⁻¹ quando a vazão $Q < 1.000$ até $Q \geq 10.000$ m³/dia respectivamente, ou eficiência mínima de 75% em todos os casos (RIO GRANDE DO SUL, 2017). Na Paraíba, a Norma Técnica n° 301/1988 permite o limite de fósforo total em 1,0 mg-P/L para lançamento em corpos hídricos contribuintes de lagoas ou lagunas ou estuários (PARAÍBA, 1988).

Assim, verifica-se que, apesar da Resolução CONAMA n° 430/2011 não estabelecer uma concentração limite de fósforo para lançamento em corpos hídricos, se faz necessário a remoção desse parâmetro, uma vez que, sua presença em corpos hídricos pode desencadear vários problemas em razão da floração de cianobactérias (BRASIL, 2011). Além do mais, o efluente uma vez tratado, não pode alterar a classe do corpo receptor conforme concentrações máximas estabelecidas pela resolução CONAMA n° 357/2005 (BRASIL, 2005).

5.3 Lagoas de estabilização

As lagoas de estabilização têm sido consideradas uma boa alternativa para o tratamento de águas residuárias, principalmente, em países em desenvolvimento e/ou países de clima quente, dentre suas vantagens incluem-se: simplicidade, baixo custo, pouca necessidade de manutenção, robustez e sustentabilidade (MARA, 2004), fazendo com que sejam utilizadas por milhares de pequenas comunidades em todo o mundo (BROWN e SHILTON, 2014; SELLS *et al.*, 2018). De acordo com Von Sperling (2002), elas constituem-se na forma mais simples de tratamento de esgotos. Por fornecerem um tratamento eficaz em termos de remoção de matéria orgânica e de patógenos (BROWN e SHILTON, 2014).

As lagoas de estabilização podem ser classificadas em três tipos principais sendo elas: anaeróbia, facultativa e de maturação que, normalmente, são operadas em sequência (MARA, 2008). A principal finalidade das anaeróbias (LAN) é o pré-tratamento, sendo indicadas para o tratamento de efluentes concentrados e com temperatura elevada (DAVIS e MASTEN, 2016). Para Ho *et al.* (2019), a lagoa facultativa (LF) é, em geral, usada como tratamento secundário em séries de lagoas, e apresentam alta complexidade por causa de uma sinergia entre microalgas e bactérias. Os autores ainda acrescentam que, essa relação mutualística é uma das principais razões para a variação do perfil vertical de oxigênio, criando a ocorrência simultânea de zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias dentro das LFs.

Nessa perspectiva, Foresti (2013) afirma que, nas LFs coexistem fotossíntese e oxidação, onde a fotossíntese fornece oxigênio para a oxidação biológica da matéria orgânica, junto ao fundo, onde prevalece processos anaeróbios, dependendo da carga orgânica aplicada nessa unidade. O oxigênio dissolvido pode atingir valores muito baixos no período noturno, quando as algas não realizam a fotossíntese, mas permanecem vivas no sistema utilizando o oxigênio dissolvido na massa líquida.

Quando o tratamento é realizado por Lagoa Anaeróbia (LAN) seguida de Lagoa Facultativa secundária (LF) é denominado de Sistema Australiano (SA) (VON SPERLING, 2002). Após o SA, normalmente, há a inclusão de uma ou mais Lagoas de Maturação (LM), que recebem o efluente da LFs, e se mantêm aeróbias, inclusive, no período noturno (FORESTI, 2013). As LM fazem parte do tratamento terciário e são

responsáveis pela remoção de CTT (CAMPOS, 1991; MENDONÇA e MENDONÇA, 2017). Nas LMs a radiação solar é tida como o principal fator que atua na morte ou inativação dos CTT (MAYO, 1989; NOBLE *et al.*, 2004). Camargo Valero e Mara (2007) reportam que, as LMs são responsáveis pelo polimento do efluente em termos de matéria orgânica e patógenos.

De acordo com Van Haandel e Van der Lubbe (2019), a ampla experiência com as lagoas de estabilização, mostra que a configuração mais adequada para a remoção do material orgânico está no Sistema de Lagoas de Estabilização composto por LAN, LF e LM. Em decorrência dessa necessidade de configuração, os SLE apresentam diversos problemas, sendo uma das principais desvantagens, conforme Foresti (2013), o elevado tempo de detenção hidráulica, que pode facilmente atingir 30 dias, o que exige grande disponibilidade de área, e limita sua aplicação, tornando-o inviável para cidades de grande e médio porte. Com base em Van Haandel *et al.* (2006), nas lagoas anaeróbias, o problema do odor é causado em grande parte, pelo sulfeto de hidrogênio (H₂S), um composto formado no ambiente anaeróbico por causa da decomposição de proteínas e redução do sulfato, eventualmente, presente nas águas residuárias. Nessa mesma linha, Chen *et al.* (2022) afirmam que além do problema do odor presente nas lagoas anaeróbias, outra desvantagem é a perda do gás metano (CH₄) para a atmosfera, que tem potencial de aquecimento global. Além disso, Mara (2008) também relata como grande desvantagem a perda de muita água por evaporação.

Nessa perspectiva, Chernicharo *et al.* (2015) afirmam que, os SLE são considerados muito caros perto de áreas urbanas, onde os preços da terra são altos. Outro aspecto indesejável desses sistemas é a acumulação relativamente rápida de lodo no fundo da lagoa (CAVALCANTI *et al.*, 2001). Van Haandel e Van der Lubbe (2019) dizem que, eles são necessariamente construídos como sistemas unitários em uma cidade, de modo que não há possibilidade de segmentar a rede coletora, sendo esse um fator que eleva os gastos desse sistema de tratamento. Mara (2008) acrescenta que, esses sistemas não são capazes de produzir um efluente final com composição satisfatória.

Silva Filho (2007) avaliou 78 ETEs em sua grande maioria constituídas por lagoas de estabilização no estado do Rio Grande do Norte, quanto ao destino dos efluentes tratados, 59% são lançados sobre rios ou riachos, 29% lançados sobre o solo e 12% usados na prática de reúso. Assim, percebe-se que, esses sistemas têm que ser bem

operados bem como apresentarem manutenção para que não comprometam o corpo receptor bem como venham a atender padrões de reúso. No que se refere à remoção de coliformes termotolerantes, o autor aborda que nenhuma das ETEs apresentou eficiência que possibilitasse o reúso agrícola irrestrito, que necessita de remoção de 5 unidades de log, mesmo quando o sistema for composto pelo conjunto de lagoa anaeróbia, facultativa e maturação.

Com relação à remoção de nutrientes, os SLE não atendem aos padrões estabelecidos por órgãos ambientais e de proteção à saúde. De acordo com Cavalcanti (2003), a eficiência de remoção de nutrientes em lagoas convencionais é baixa e, portanto, não pode garantir uma qualidade de efluente compatível com os padrões estabelecidos. Fujioka *et al.* (2020) avaliaram o SLE da ETE Barro Preto de Trindade, Goiás, quanto a remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo total, obtiveram respectivamente 43% e 45% de eficiência, com concentração final de 27 mg N/L e 4,7 mg P/L para nitrogênio amoniacal e fósforo total, respectivamente. Essas concentrações de nitrogênio amoniacal e fósforo finais são superiores às estabelecidas por legislações ambientais em todos os estados que possuem padrões de lançamento para ambos, conforme apresentado no tópico anterior, onde a concentração máxima de nitrogênio amoniacal é de 10 mg N/L e a concentração máxima de fósforo para corpo lântico mais adotada é de até 1 mg P/L.

Nessa mesma linha, Silveira (2011) em estudo sobre o desempenho, confiabilidade e situação operacional de lagoas de estabilização localizadas em Fortaleza e Região Metropolitana, constatou que, no que se refere ao atendimento da legislação, alguns parâmetros como os microbiológicos e os relativos aos nutrientes não foram atendidos na maior parte do período analisado.

A nível mundial, as regulamentações estão cada vez mais restritivas para lançamento de fósforo, assim, os operadores de SLE estão sendo confrontados com atualizações caras para melhorar sua remoção (SELLS *et al.*, 2018), uma vez que, nesses sistemas a remoção de fósforo é baixa, entre 15 e 50% (BROWN e SHILTON, 2014; VON SPERLING, 2017). Quanto à amônia, Jordão e Pessoa (2017) afirmam que, em lagoas de estabilização pode-se encontrar remoção parcial.

5.4 Reator UASB

Sistemas anaeróbios, em particular os reatores UASB, possuem grande atratividade, especialmente em regiões de clima quente, por terem baixo custo, simplicidade operacional, baixo consumo de energia, potencial de recuperação de energia na forma de biogás e baixa produção de lodo digerido (VON SPERLING e OLIVEIRA, 2009; VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994; KHAN *et al.*, 2011). Nessas unidades anaeróbias de tratamento, em um curto período a eficiência de remoção do material orgânico e dos sólidos em suspensão é elevada (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; KHAN *et al.*, 2011). Porém, Foresti (2013) afirma que a desvantagem desse reator é que a eficiência de remoção de DQO de esgoto sanitário que está limitada a cerca de 70%.

No Brasil, a aplicação de reator UASB requer, necessariamente, unidades de pós-tratamento dos efluentes para atender aos padrões de lançamento vigentes (FORESTI, 2013). Para Chernicharo *et al.* (2018), os reatores UASB são utilizados em quantidade significativa, e necessitam de unidades de pós-tratamento. Isso porque, eles não apresentam remoção de nitrogênio, fósforo e surfactantes, sendo assim, o pós-tratamento torna-se necessário não somente para o polimento do efluente em termos de concentrações de matéria orgânica, mas também desses componentes (ZHAO *et al.*, 2019; ALMEIDA *et al.*, 2018).

O levantamento realizado por Khan *et al.* (2011), apresentou dezessete alternativas de pós-tratamento que já estão sendo empregadas em escala real ou estão em fase de estudos, dentre esses, lagoas de polimento. Uma boa opção de pós-tratamento para os reatores UASB precisa ser simples na construção, operação e manutenção; ter custos de instalação baixos; e ser energeticamente eficiente (WALIA *et al.*, 2019). Nessa perspectiva, Sato *et al.* (2007) indicam que, as lagoas de polimento, estão ganhando importância nos países em desenvolvimento devido à sua simplicidade no projeto e operação. Van Haandel e Van der Lubbe (2019) afirmam que, a utilização de reator UASB + LP resulta em um desempenho muito superior aos SLE.

A remoção de sulfeto, por exemplo, é facilmente obtida quando o reator UASB é seguido por uma etapa biológica aeróbia (CHERNICHARO *et al.*, 2015). Sobre isso, Van Haandel e Lettinga (1994) informam que, ao utilizar uma lagoa para o pós-

tratamento de reator tipo UASB a demanda de oxigênio será pequena, prevalecendo um ambiente aeróbio, o que favorece a remoção de sulfeto nessas lagoas.

5.5 Reator UASB + LP

Ao utilizar o reator UASB seguido de lagoas de polimento, o objetivo de remoção de matéria orgânica é alcançado, assim como nos SLE. As lagoas anaeróbias e facultativas são substituídas na sua função de remoção de matéria orgânica pelo reator UASB, que é muito mais compacto (POSSMOSER-NASCIMENTO *et al.*, 2014). Já as LPs, são concebidas de uma maneira semelhante às de maturação, que em geral, seguem lagoas facultativas, e exerce aproximadamente os mesmos objetivos de tratamento (RODRIGUES *et al.*, 2017).

Uma vantagem desse sistema é que as LPs apresentam condições adequadas para remoção de nutrientes e de patógenos (VON SPERLING, 2017; JORDÃO e PESSOA, 2017). As LPs são projetadas com baixas profundidades, recebem um efluente de reator UASB que possui baixa turbidez, já que, sólidos suspensos do esgoto afluente foram removidos de forma eficiente, razão pela qual os raios solares atingem todo o perfil da LP. Para Cavalcanti *et al.* (2001), em decorrência dessas características, pode ser que nas LP se desenvolva uma concentração elevada de oxigênio, podendo haver, inclusive, desprendimento de oxigênio da fase líquida para a atmosfera. Sniffen *et al.* (2018) indicam que, tais fatores facilitam a ação da fotossíntese que consome CO₂, ou ácido carbônico, provocando um aumento no pH. De acordo com Dias, Passos e Von Sperling (2017) em LPs, quando se encontra saturada ou supersaturada com OD, altos níveis de pH são encontrados, por outro lado, quando as concentrações de OD são baixas, os níveis de pH também tendem a serem baixos.

Os altos níveis de OD e, por sua vez, do pH, podem acarretar vários efeitos. Primeiramente, tende-se a acelerar a morte dos CTT, o que permite uma redução do TDH, também abre a possibilidade de efetuar nas lagoas de polimento a remoção de nutrientes (VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2019).

O aumento do pH leva à precipitação de fósforo pela complexação com íons metálicos (cálcio, magnésio e ferro) em solução, reduzindo a concentração desse nutriente no meio (PIRES *et al.*, 2013), bem como provoca uma mudança no equilíbrio

do nitrogênio amoniacal em direção a uma maior fração de amônia livre o que, proporciona a remoção de amônia por volatilização (SMYTH *et al.*, 2018).

Cavalcanti (2009) estudou duas configurações de LPs, fluxo contínuo e regime de bateladas sequenciais. E, no que tange a remoção de CTT para atender aos padrões de reúso irrestrito, já que a remoção de ovos de helmintos é física e, necessariamente precede a remoção de CTT, menciona que a segunda configuração é mais propícia para remoção de CTT, pois, nessas lagoas não há mistura, sendo o TDH reduzido pela metade, quando comparadas a primeira configuração.

Quanto à remoção de nutrientes, Cavalcanti (2009) diz que quando as LPs são operadas em regime de bateladas, é mais factível que se ocorra, tendo em vista que é mais provável a elevação do pH, mecanismo necessário para que haja dessorção da amônia e precipitação de fosfato.

5.6 Lagoas de polimento operadas em regime de batelada sequencial

Nos sistemas de tratamento em Reator de Batelada Sequencial (RBS), em um único reator, acontecem todas as etapas e seus processos de tratamento (METCALF e EDDY, 2016). Os RBSs são caracterizados pelo seu modo de operação flexível, o que lhes permite vantagens exclusivas no tratamento de águas residuárias (YE *et al.*, 2018). Para aplicações com vazão contínua, precisa no mínimo dois RBS, dessa forma, enquanto um está completando seu ciclo, o outro, está iniciando (METCALF e EDDY, 2016).

Mara (2004) afirma que, em lagoas de estabilização é possível usar o regime de batelada, para armazenar e tratar o efluente de lagoas anaeróbias, com a finalidade de melhorar a qualidade do efluente em termos de qualidade higiênica e atingir as exigências de remoção de *E. coli* para padrões de reúso irrestrito. Assim, ao aplicar um reator UASB seguido de LP, essa operação se torna ainda mais eficaz, facilitando e beneficiando a operação em regime de batelada. Nessa associação, as LP quando operadas em regime de batelada apresentam as etapas de alimentação, tratamento e descarte.

Outra vantagem intrínseca da operação de LPBS é que o decaimento de CTT é alcançado mais rapidamente do que em sistemas convencionais de lagoas de

estabilização e lagoas de polimento em fluxo contínuo, o que acaba proporcionando a possibilidade de reúso irrestrito do efluente tratado na agricultura. Conforme Batista *et al.* (2021), o tempo de permanência do efluente para suceder o decaimento bacteriano para a faixa desejada em LPBS é consideravelmente menor que em LPFC. Neste caso, a remoção de nutrientes não seria desejada.

Cavalcanti (2009) operando lagoas de polimento em regime de bateladas sequenciais com 0,65 m, mostrou que, o TDH necessário para que o decaimento dos CTT atingisse padrão de reúso irrestrito na agricultura era de 5 dias, e que a remoção de ovos de helmintos se dá em menos tempo ainda. Segundo Liu, Hall e Champagne (2018), essa remoção de bactérias do grupo coliformes, pode ser por diferentes mecanismos, combinados ou não entre si, sejam eles químicos (desinfetantes, pH, oxigênio dissolvido), físicos (radiação UV, temperatura, sedimentação) ou biológicos (predação, competição, decaimento bacteriano natural).

Ademais, ainda se tem o pH que se eleva de maneira mais intensa do que quando LP são operadas em fluxo contínuo, o que acaba intensificando a inativação dos CTT, uma vez que, já foi provado que quando o pH é elevado, isso acontece de forma mais intensa (MOREIRA *et al.*, 2009).

5.6 Remoção de nutrientes

Embora, o nitrogênio e o fósforo sejam nutrientes de importância vital, eles têm poder poluente quando presentes em excesso em águas de superfície (DAVIS e MASTEN, 2016). Isso pode se dá pelo descarte de águas residuárias sem tratamento adequado. De acordo com Xiang *et al.* (2017), a poluição é um problema global nos tempos modernos, que pode afetar a segurança dos ecossistemas aquáticos, bem como restringir o desenvolvimento da sociedade e da economia dos seres humanos. A grande quantidade de nitrogênio e fósforo presente nas águas residuárias é uma das principais causas da eutrofização, que exerce efeitos nocivos nos ecossistemas de água doce e marinhos (LIANG *et al.*, 2013).

5.6.1 Nitrogênio

A carga excessiva de nitrogênio é uma preocupação ambiental constante para as águas superficiais em todo o mundo (SUN *et al.*, 2019). As formas mais comuns de nitrogênio no decorrer do tratamento de águas residuárias são: amônia (NH₃), íon

amônio (NH_4^+), nitrogênio gás (N_2), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e nitrogênio orgânico (METCALF e EDDY, 2016).

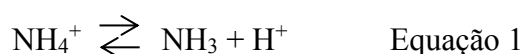
Nas águas residuárias, o nitrogênio está principalmente, na forma de nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999). Independente da forma, o nitrogênio é um nutriente, e precisa ser removido das águas residuárias para reduzir o potencial de crescimento de algas em corpos receptores, pois, a amônia exerce uma demanda de oxigênio, além de ser tóxica para peixes (DAVIS e MASTEN, 2016). Na maioria dos países, os níveis de nitrogênio no efluente das estações de tratamento de águas residuárias, são regulados para mitigar os possíveis efeitos nocivos da descarga de nitrogênio nos corpos aquáticos (PARK *et al.*, 2015). Para remover o nitrogênio se torna importante identificar os diferentes processos que estão ocorrendo e quanto eles contribuem para a transformação e remoção do nitrogênio (MAYO e ABBAS, 2014).

Como a concentração de nitrogênio em esgoto, normalmente, está na faixa de 50 a 70 mg N/L, a do nitrogênio amoniacal necessita ser reduzida das águas residuárias antes de serem lançadas nos corpos receptores. A remoção pode ser via química, física, biológica, ou ainda pela combinação desses mecanismos.

5.6.1.1 Remoção física de nitrogênio

Uma possibilidade de remoção do nitrogênio amoniacal física é através da elevação do pH. Davis e Masten (2016) para elevação do pH, a fonte do íon hidróxido normalmente utilizada é a cal. Segundo Leite *et al.* (2018), a remoção de amônia acontece fisicamente quando se obtêm elevados valores de pH no sistema. Quando se eleva o pH há conversão de amônio salino em amônia, que através da dessorção amônia gasoso é perdida para a atmosfera.

Para Spotte e Adams (1983), o equilíbrio da amônia na água, é afetado além do pH e da temperatura, pela salinidade, sendo que o pH exerce o maior efeito. Esse processo de dissociação do íon NH_4^+ segue as Equações 1 e 2 (METCALF e EDDY, 2016).



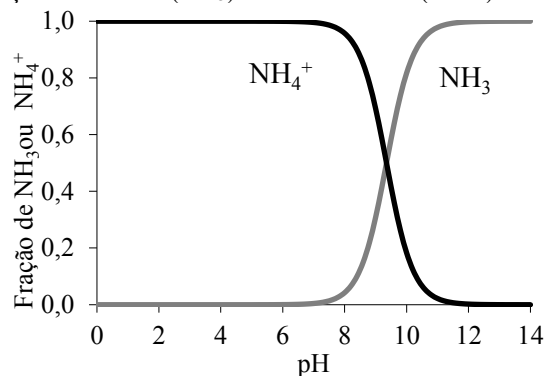
$$[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = K_a[\text{H}^+] \quad \text{Equação 2}$$

A distribuição de espécies de amônia é uma função do pH, a porcentagem de amônia pode ser determinada por meio da Equação 3.

$$\text{NH}_3, \% = \frac{[\text{NH}_3] \times 100}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]} = \frac{100}{1 + [\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]} = \frac{100}{1 + [\text{H}^+]/[\text{K}_a]} \quad \text{Equação 3}$$

Na Figura 1 tem-se o comportamento das espécies de amônia em função do pH. Abaixo de 7, o íon amônia é predominante e quando o pH vai aumentando o equilíbrio se desloca para direita (METCALF e EDDY, 2016), então a forma NH_3 se torna predominante.

Figura 1 – Distribuição de amônia (NH_3) e do íon amônia (NH_4^+) em função do pH a 25°C.



Fonte: Metcalf e Eddy (2016)

De acordo com Zhao *et al.* (2019), a proporção de amônia livre para amônio aumenta em 10 vezes para cada elevação unitária de pH e apenas 2 vezes para cada aumento de 10°C da temperatura na faixa de 0 a 30°C.

5.6.1.2 Remoção biológica de nitrogênio

A principal rota de remoção biológica de nitrogênio das águas residuárias é a nitrificação e desnitrificação do nitrogênio amoniacal no esgoto para o gás nitrogênio, esse processo passa sob a ação conjunta das bactérias oxidantes de amônio e nitrito e bactérias redutoras de nitrato (YE *et al.*, 2018). Na nitrificação acontece a oxidação biológica da amônia, tendo como produto final o nitrato. Tal mecanismo atravessa duas etapas, de início, a amônia é oxidada a nitrito, por exemplo, por meio das bactérias do gênero *Nitrosomonas* e depois, ocorre à oxidação de nitrito para nitrato pela ação das bactérias do gênero *Nitrobacter* (JIA e YUAN, 2018; VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Já na desnitrificação, transcorre a redução biológica de nitrato para nitrogênio molecular, tendo o material orgânico como redutor (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999). O processo de desnitrificação é uma das partes integrantes dos sistemas de nitrificação e desnitrificação para remoção biológica de nitrogênio, com poucas

exceções é o método escolhido no tratamento aeróbio de águas residuárias (METCALF e EDDY, 2016).

Por outro lado, a remoção biológica de nitrogênio é possível por meio dos processos sequenciais de nitrificação e desnitrificação (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999). Whitton *et al.* (2016) dizem que, as algas também são capazes de remover nitrogênio, por meio da assimilação, contudo, Picot *et al.* (1991) operaram lagoas de alta taxa na França e constataram que, o nitrogênio representa apenas 7% do peso seco da massa de algas.

5.6.1.3 Mecanismos de remoção de nitrogênio amoniacal em sistemas de lagoas

Os mais diferentes mecanismos de remoção de nitrogênio amoniacal são relatados na literatura em sistemas de lagoas, os principais elencados são: (1) volatilização da amônia, (2) assimilação de amônia e nitrato por algas e consequente, sedimentação de nitrogênio orgânico, seguida de sua retenção no lodo de fundo da lagoa e (3) nitrificação-desnitrificação (ASSUNÇÃO e VON SPERLING, 2013).

Camargo Valero e Mara (2007) dizem que, a principal via de remoção do nitrogênio em lagoas se dá pela absorção por algas. Zimmo *et al.* (2004) afirmam que, em lagoas a remoção de nitrogênio via desnitrificação corresponde de 15-25% do total de nitrogênio afluente. Já Faleschini *et al.* (2012) relatam que, a remoção de amônia em uma lagoa facultativa ocorre por processos de nitrificação-desnitrificação e absorção de nitrogênio pelas algas. E Picot *et al.* (2005), após estudo em sistema de lagoas de estabilização, atribuem a remoção de amônia ao processo de nitrificação-desnitrificação.

Tarimo (2016), em pesquisa realizada em um sistema de tratamento de águas residuárias na Tanzânia observou que, as principais rotas de remoção de nitrogênio foram através da assimilação de nitrogênio nos sedimentos e a desnitrificação. De acordo com o autor, a volatilização de gás de amônia do sistema não levou em conta nenhuma remoção de nitrogênio. Todavia, justifica que a não ocorrência da volatilização pode ter sido devido à baixa concentração de amônia livre e um pH quase neutro de 7,69 no sistema.

Bastos *et al.* (2010), estudaram uma unidade de tratamento constituída por um conjunto UASB + filtro biológico aerado em escala real no município de Viçosa/MG, seguido por um conjunto de três LPs em série e uma quarta lagoa em paralelo à terceira,

essas em escala piloto. Quanto à remoção de amônia, os autores relataram que, provavelmente, se deu por causa da volatilização, justificada pela acentuada atividade fotossintética no sistema, explicando, respectivamente, a redução de alcalinidade e a elevação do pH ao longo da série de lagoas.

Por outro lado, Assunção e Von Sperling (2012), avaliando lagoas de polimento descrevem que, a volatilização de amônia foi um mecanismo de pouca importância na remoção de nitrogênio, representando menos de 2%. Os autores acrescentam ainda que, os parâmetros que influenciam a volatilização e o estabelecimento de modelos mais realistas em relação às lagoas de polimento tratando efluentes de reatores UASB devem ser investigados.

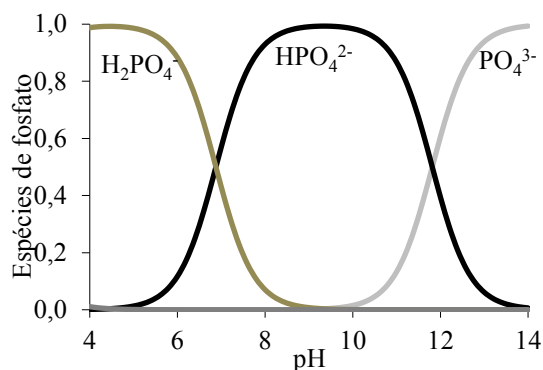
Estudos iniciais em LPBS realizados por Cavalcanti (2003) e Pontes *et al.* (2017), tratando águas residuárias municipais em Campina Grande – PB atribuem a remoção de nitrogênio amoniacal à volatilização da amônia. Ao utilizar LPBS no pós-tratamento de reator UASB, pode-se inferir que a única possibilidade para remoção significativa de nitrogênio é através da dessorção, uma vez que, no sistema não há presença de bactérias nitrificantes, bem como o teor de nitrogênio absorvido pela biomassa algal é baixo (VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2019).

5.6.2 Fósforo

O fosfato pode ser considerado a forma de fósforo predominante nas águas residuárias domésticas (AZAM *et al.*, 2019; QUEVEDO *et al.*, 2017; VAN HAANDEL e MARAIS, 1999). Como ele é componente limitante do crescimento das algas na maioria dos ecossistemas, sua descarga em águas superficiais pode levar a eutrofização, portanto, é de suma importância controlar as suas emissões (BARAT *et al.*, 2009). Assim, o padrão de lançamento de fósforo tornou-se cada vez mais rigoroso, para evitar a eutrofização das águas superficiais e proteger a saúde ecológica dos sistemas aquáticos (PENG *et al.*, 2018).

Esses fosfatos ocorrem principalmente, em três formas diferentes, dependendo do pH, entre 4 e 6, a forma mais comum é $H_2PO_4^{2-}$ em condições de pH neutro, o HPO_4^{2-} é a forma predominante e, acima de pH 12,5, o PO_4^{3-} é quem se sobressai (AZAM *et al.*, 2019). Na Figura 2 é possível visualizar as concentrações de fosfato em função do pH.

Figura 2 – Concentração de espécies de fosfato em função do pH.



Fonte: Adaptado de Shen *et al.* (2015).

A partir da Figura 2 se constata que, a soma de duas espécies de fosfato corresponde ao fósforo total presente nas águas residuárias (GIRARD, 2013). Conforme Azam *et al.* (2019), a espécie de fósforo presente para os diferentes valores de pH determina significativamente os mecanismos de remoção, onde apenas o PO_4^{3-} apresenta sais insolúveis.

5.6.2.1 Precipitação química

Embora a precipitação possa ser espontaneamente, ela normalmente, inicia pela adição de um íon metálico divalente ou trivalente, por exemplo: magnésio (Mg), cálcio (Ca), alumínio (Al) ou ferro férrico (Fe) (RITTMANN *et al.*, 2011). Para Egle *et al.* (2015), a precipitação química por adição de Fe ou Al é um método comum na Europa, pois, possui a vantagem de não depender de microrganismos como na remoção biológica, e apresenta eficiência em torno de 95% de remoção. Melia *et al.* (2017) indicam que, a precipitação química é mais eficiente em estágios iniciais do processo de tratamento de águas residuárias, quando a concentração de fósforo na solução é mais elevada. Nessa perspectiva, Cichu *et al.* (2019) relatam que, a precipitação química de sais pouco solúveis é um método comum para remover fósforo dissolvido de efluentes industriais, sobretudo, a estruvita ou fosfato de cálcio. Embora o fósforo possa precipitar com uma gama de cátions presentes em águas residuárias, o cálcio (Ca) é o mais importante por poder está presente em quantidades elevadas em água dura (LARSDOTTER *et al.*, 2007).

Larsdotter *et al.* (2007), estudaram os mecanismos de remoção de fósforo em escala de laboratório sob condições controladas. Os autores evidenciam que, o pH deve

ser reconhecido como o parâmetro chave para a precipitação química de fósforo, já que na medida que se eleva o valor do pH, mais o fósforo é removido via precipitação.

5.6.2.2 *Assimilação da biomassa*

A remoção de fósforo por meio de tecnologia baseada em algas está recebendo mais atenção como um processo de tratamento viável (AZAM *et al.*, 2019). Para Schimidt *et al.* (2016), a captação de fósforo pelas microalgas passa através de dois mecanismos. No primeiro, o fósforo é assimilado na biomassa de microalgas pela construção de componentes celulares orgânicos, como os fosfolipídios. O segundo mecanismo chamado de absorção de luxo, acontece quando a microalga absorve e armazena o excesso de fósforo como grânulos de polifosfato inorgânico.

Em escala de bancada, Tang *et al.* (2018) afirmam que, a assimilação da biomassa foi o fator preponderante para remoção de fósforo, com 89% de eficiência. Da mesma forma, Sukačová *et al.* (2015) conseguiram 97% de eficiência de remoção de fósforo atribuindo aos mecanismos de precipitação e absorção das algas. Todavia, Li *et al.* (2019) reportam que, em estações de tratamento de efluente em escala real, nem sempre as algas favorecem a assimilação de nutrientes, uma vez que, os nutrientes das águas residuárias não correspondem ao perfil ideal para o seu crescimento.

Assim, a remoção do fósforo por assimilação da biomassa sugere que uma pequena proporção do fósforo seja incorporada em tecidos não biodegradáveis e que se instale nos sedimentos. Dessa maneira, não remove quantidades significativas de fósforo por este mecanismo, porque a maioria dos tecidos é biodegradável e sua decomposição libera os nutrientes de volta para a coluna de água (STRANG e WAREHAM, 2006). Os pesquisadores Powell *et al.* (2011), observaram a absorção de fósforo por algas em lagoas facultativas e de maturação. Eles identificaram que, a concentração de fósforo na massa total de algas é pequena, podendo variar de 1 até 3,85%. E que, as chances de quantidades significativas de remoção de fósforo através da absorção, em sistema padrão de lagoas sempre será limitada.

5.6.2.3 *Precipitação Cálcio-fósforo*

A precipitação de cálcio-fósforo é um método comum de remoção de fósforo, principalmente, pelo baixo custo e facilidade de manuseio (DE BASHAN; BASÃ,

2004). De acordo com Carlsson *et al.* (1997), os fosfatos de cálcio mais comuns na forma de precipitados são: fosfato dicálcico CaHPO_4 , fosfato octacálcico $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$, fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e hidroxiapatita $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$.

O aumento do pH leva à precipitação de fósforo pela complexação com íons metálicos (cálcio, magnésio e ferro) em solução, reduzindo a concentração desse nutriente no meio (PIRES *et al.* 2013). A solubilidade destes sais de fosfato diminui a um pH superior a 8,5, resultando numa diminuição do fosfato solúvel (PUIG *et al.*, 2010). O método de precipitação alcalina de ortofosfato de cálcio é altamente eficaz de remoção de fósforo do meio aquoso (CICHY *et al.*, 2019). Cai *et al.* (2013) dizem que, em pH elevado, próximo a 10, ocorre a precipitação do fosfato.

Na literatura, a remoção de fósforo através da elevação do pH é citada por meio da adição de coagulantes químicos, como o hidróxido de cálcio, ou hidróxido de sódio (MELIA *et al.*, 2017; VANOTTI e SZOGI, 2009; PENG *et al.*, 2018). Contudo, Vendramelli *et al.* (2016) e Smyth *et al.* (2018) informam que, a um pH alcalino, o fósforo pode ser removido por precipitação, já que pode ligar-se a cátions e precipitar em sistemas naturais. A precipitação de fosfato seria beneficiada pela dureza da água, a atividade da biomassa algal favorece a elevação do pH e provoca uma maior precipitação de fosfato (VENDRAMELLI *et al.*, 2016). A precipitação espontânea de fosfato de cálcio pode decorrer quando os sistemas são alimentados com águas residuárias ricas em cálcio (DE BASHAN; BASÃ, 2004).

5.6.2.4 Remoção de fósforo em lagoas de polimento

Possmoser-Nascimento *et al.* (2014) mencionam que, o principal objetivo da LP é a remoção de agentes patogênicos e, dependendo das condições de funcionamento, de nitrogênio. Contudo, a remoção de fósforo também é possível de ser realizada utilizando LPs. Segundo Cavalcanti *et al.* (2001), a remoção de fósforo, na forma de seu íon fosfato, só começa a ser significativa quando o pH supera o valor de 9.

As LPs são projetadas com baixas profundidades, recebem um efluente de UASB que tem baixa turbidez, porque os sólidos do esgoto afluente são eficientemente removidos, razão pela qual os raios solares atingem toda a profundidade do perfil da LP. Assim, facilita a ação da fotossíntese que consome CO_2 , ou ácido carbônico, provocando um aumento no pH (SNIFFEN *et al.*, 2018). Smyth *et al.* (2018), pontuam

que mudanças no pH afetam as concentrações de fósforo. O aumento do pH leva à precipitação de fósforo pela complexação com íons metálicos (cálcio, magnésio e ferro) em solução, reduzindo a concentração desse nutriente no meio (PIRES *et al.* 2013). A solubilidade destes sais de fosfato diminui a um pH superior a 8,5, resultando numa diminuição do fosfato solúvel (PUIG *et al.*, 2010).

A remoção de fósforo pode acontecer naturalmente, em especial, por precipitação como hidroxiapatita de cálcio em $\text{pH} > 9$ (MARA, 2004). Embora, ela seja naturalmente possível em LP, faltam estudos que relacionem remoção de fósforo através da elevação natural do pH em sistemas de LP, especialmente, operando em regime de bateladas sequenciais.

5.7 Intercâmbio de componentes voláteis em sistemas de lagoas de polimento

Em lagoas de tratamento de águas residuárias, há o intercâmbio com a atmosfera de compostos voláteis como: dióxido de carbono (CO_2), oxigênio dissolvido (OD), amônia (NH_3), gás sulfídrico (H_2S) e metano (CH_4). Estes componentes são gases e tem uma solubilidade limitada em água. Como NH_3 , H_2S e CH_4 não são mensuráveis no ar, só há dessorção destes gases. No caso de CO_2 e OD pode haver absorção ou dessorção dependendo da lagoa estar sub ou supersaturada, sendo a taxa de dessorção ligada ao gradiente concentração água-ar. Quando o meio está supersaturado existe um desprendimento do gás para atmosfera, quando o inverso ocorre, ou seja, existe baixa concentração do gás no líquido, há uma absorção deste, em ambos os casos têm transferência de gás até que atinja um equilíbrio ou saturação (KARIM *et al.*, 2012; CAVALCANTI, 2009).

A radiação solar, a temperatura e a ação do vento são fatores que contribuem para a complexidade dos fenômenos nas lagoas, dada sua dinâmica e grande influência no desempenho desses sistemas (PASSOS, DIAS e VON SPERLING, 2016). A difusão de oxigênio por meio da absorção de oxigênio atmosférico depende de vários fatores ambientais, como a temperatura da água e do ar, grau de saturação do leito e profundidade (LEE, 2002; NIVALA *et al.*, 2013). Da mesma forma, segue para a dessorção da amônia, onde a eficiência da volatilização depende de diversos fatores: pH, temperatura, profundidade, relação entre o volume de ar e líquido, além das características do meio (ALVES, CAVALCANTI e VAN HAANDEL, 2011;

PROVOLO *et al.*, 2017;). Já a dessorção de CO₂ além da temperatura, é afetada pela transparência da fase líquida, pela concentração de material orgânico, também pela profundidade do tanque líquido, bem como pela concentração de algas ativas (ALVES, CAVALCANTI e VAN HAANDEL, 2011).

No primeiro caso não transcorre a interferência do pH, em contrapartida na dessorção de CO₂ e de amônia o pH é o principal mecanismo para tal processo. Contudo, os três componentes se inter-relacionam, uma vez que, a luz solar é necessária para as algas realizarem fotossíntese, que é essencial na produção de oxigênio no processo de tratamento de águas residuárias (SMYTH *et al.*, 2018). Dentre todos os fatores que interferem nos mecanismos de absorção e dessorção em lagoas, tem-se em comum, temperatura e profundidade, como variáveis primordiais.

O intercâmbio dos produtos voláteis entre a lagoa e a atmosfera é importante porque afeta diretamente o comportamento da referida lagoa, segundo Lee (2002) a transferência de massa de oxigênio através da interface ar-água, provou ser um importante parâmetro de projeto. Para Chaturvedi *et al.* (2014), esse mecanismo é um dos principais fatores que afetam o tratamento natural das águas residuárias, porque se considerando os períodos sem radiação solar a absorção de oxigênio pode ajudar a manter o ambiente da lagoa aeróbio, que facilita a produção de um efluente com baixo teor de material orgânico biodegradável, que é um dos padrões mais importantes que definem a qualidade de um efluente. Em casos de maior carga orgânica afluyente, independente da profundidade da lagoa, a transferência de oxigênio através da atmosfera é o único mecanismo para satisfazer as necessidades de oxigênio do sistema, posto que, as algas são prejudicadas em ambientes ricos em material orgânico (PITTMAN, DEAN, e OSUNDEKO, 2011).

No caso do CO₂ e NH₃ o intercâmbio causa variação do pH, dado que, a extração de CO₂ corresponde à remoção do ácido carbônico e, que acarreta em um aumento do pH, o que acaba por mudar a relação NH₄⁺/NH₃ no que se refere a amônia livre (BOUSEK *et al.*, 2016). A amônia livre é mais fácil de desprender-se da fase líquida na forma gasosa, resultando em sua redução (LAURENI *et al.*, 2013). Em condições de elevado pH o líquido torna-se mais básico, assim, o fósforo pode ser ligado a cátions e precipitar (PIRES *et al.*, 2013).

A remoção de nutrientes em lagoas de tratamento é particularmente importante se o efluente é lançado em águas de superfície, o que geralmente acontece, em particular nas regiões do interior do país. A grande quantidade de nitrogênio e fósforo presente nas águas residuárias é uma das principais causas da eutrofização, que exerce efeitos nocivos nos ecossistemas aquáticos (LIANG *et al.*, 2013). A remoção de nutrientes de lagoas de tratamento pelo aumento do pH na prática, é uma das alternativas para evitar a eutrofização que se observa em quase todo o país.

5.8 Fatores que afetam o pH em sistemas de lagoas de polimento

O valor do pH e sua estabilidade em estações de tratamento de esgotos são determinados quase inteiramente pelo sistema carbônico (VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2019). O sistema carbônico nos esgotos pode ser entendido através de três parâmetros: pH, alcalinidade e acidez. A variação da acidez e/ou alcalinidade é atingida pelos processos físicos, químicos e biológicos que causam a variação do pH (VAN HAANDEL e SANTOS, 2021). De acordo com Cavalcanti *et al.* (2001), alguns processos que ocorrem nas lagoas de polimento afetam diretamente estes parâmetros sendo os principais:

- Formação de CO_2 devido à oxidação da matéria orgânica: aumenta a acidez sem afetar a alcalinidade;
- Remoção de CO_2 através da fotossíntese ou por dessorção para atmosfera: reduz a acidez sem afetar a alcalinidade;
- Dessorção de NH_3 , correspondente à adição de um ácido forte: diminui em 1meq de alcalinidade por mmol de amônia desprendida e aumenta de forma proporcional à acidez;
- Precipitação de CaCO_3 : reduz a alcalinidade sem afetar a acidez.

Na Tabela 3 pode-se observar os impactos da remoção física e biológica de CO_2 , da dessorção de amônia, bem como da precipitação de CaCO_3 sobre a alcalinidade e/ou acidez do esgoto e como consequência esses impactos sobre o pH.

Tabela 3 – Impactos da remoção do CO₂ sobre a alcalinidade, acidez e pH

Processo	Reação	ΔAlc (eq.mol ⁻¹)	ΔAc (eq.mol ⁻¹)	ΔpH
Remoção física de CO ₂	Sem reação	0	-2	Aumenta
Remoção biológica de CO ₂	CO ₂ +H ₂ O→MO+O ₂	0	-2	Aumenta
Remoção de NH ₃	NH ₄ ⁺ →NH ₃ + H ⁺	-1	+1	Diminui
Precipitação de CaCO ₃	Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ →CaCO ₃	-2	0	Diminui

Fonte: (VAN HAANDEL e SANTOS, 2021)

A interação dos três parâmetros que representam o sistema carbônico pode ser compreendida através da definição de Loewenthal e Marais (1976) onde os valores de alcalinidade (alc) (Equação 4), acidez (acd) (Equação 5) e pH (Equação 6) se definem como:

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Acd} = 2[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+) \quad \text{Equação 6}$$

O diagrama de Deffeyes (1965) permite compreender a correlação entre pH, acidez e alcalinidade e suas variações. A partir desse diagrama, constata-se uma relação de linearidade entre alcalinidade e acidez para qualquer valor de pH. Dessa forma, as equações 4, 5 e 6 podem ser utilizadas para correlacionar as três variáveis (Loewenthal e Marais, 1976) conforme apresentado na Equação 7.

$$\text{Alc} = \frac{[\text{Acd} + 10^{(\text{pH} - \text{pKw})} - 10^{\text{pH}}] * [1 + 2 \cdot 10^{(\text{pH} - \text{pK2})}]}{[1 + 2 \cdot 10^{(\text{pK1} - \text{pH})}]} \quad \text{Equação 7}$$

O equilíbrio termodinâmico e as constantes do produto iônico k₁, k₂ e k_w variam com a temperatura em que T é dado em *Kelvin* conforme apresentado em Loewenthal *et al.* (1986) da seguinte forma:

Para p_kw Harned e Hamer (1933) definiram a seguinte expressão:

$$p_{kw} = \frac{4787,3}{T} + (7,1321 * \log T) - 0,01037 * T - 22,801$$

Para p_k1 Harned e Davis (1943) definiram a seguinte expressão:

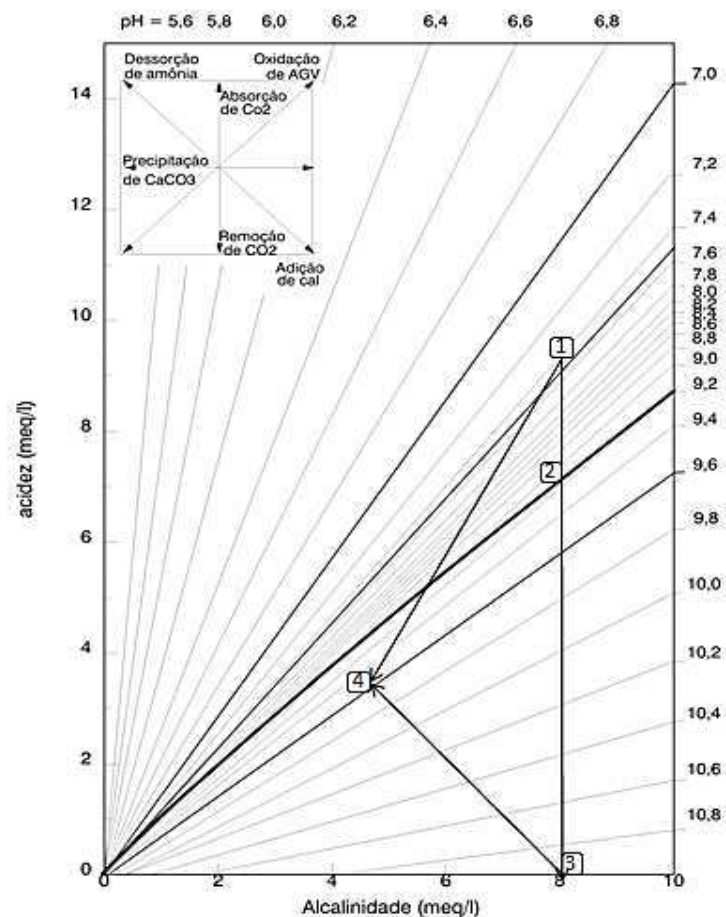
$$pk1 = \frac{17052}{T} + (215,21 * \log T) - 0,12675 * T - 545,56$$

Para pK2 Harned e Scholes (1943) definiram a seguinte expressão:

$$pk2 = \frac{2902,39}{T} + 0,0238 * T - 6,498$$

Na Figura 3 está a representação gráfica da equação 7 através do diagrama de Deffeyes. As reações que afetam a alcalinidade e/ou acidez alteram o ponto de equilíbrio iônico (CAVALCANTI, 2009).

Figura 3 – Diagrama de Deffeyes (temperatura de 25°C: pK1 = 6,33, pK2 = 10,33, pKw= 14)



Por meio desse diagrama, tendo-se dois valores, por exemplo, pH e alcalinidade pode-se encontrar a acidez. Supondo que, inicialmente, têm-se um pH de 7,4 e alcalinidade de 8,0 meq/L, por meio do diagrama de Deffeyes pode-se encontrar a acidez inicial de 9,3 meq/L (ponto 1). Adotando uma concentração média de amônia na ordem de 3,6 meq/L ou 50mg/L, para dessorção dessa concentração de amônia, a alcalinidade

seria reduzida de 8,0 para 4,4. Dessa forma, nota-se um pH de 9,5 para que a concentração de amônia seja removida, obtendo uma acidez de 3,3 meq/L (ponto 4). Portanto, a acidez é removida em 6,1 meq/L. Contudo, em decorrência da dessorção da amônia, há uma produção de acidez na ordem de 3,6 meq/L de modo que, a remoção de CO₂ tende a provocar uma diminuição total de acidez de 9,7 meq/L.

Através da definição de alcalinidade e acidez, vide a Tabela 3, verifica-se que, a remoção de CO₂ não interfere na alcalinidade, todavia, reduz a acidez em 2 meq/mol de CO₂ dessorvido. Assim, quando ocorre a remoção de CO₂, o ponto de equilíbrio iônico no diagrama de Deffeyes desloca-se verticalmente para baixo, ocasionando em um acréscimo no valor do pH.

5.8.1 Remoção física de CO₂

A remoção física ou dessorção do CO₂, no que se refere a efluentes tratados em reatores UASB, é resultado da supersaturação deste gás no esgoto digerido. De acordo com Van Haandel e Santos (2021), quando se trata de um pré-tratamento anaeróbio, essa situação invariavelmente existe, tendo em vista que, no reator anaeróbio a fase líquida está em equilíbrio com o biogás, que possui uma concentração elevada de CO₂. Uma remoção adicional de CO₂ sucede logo após o efluente destes reatores entrar em contato com o ar atmosférico na lagoa de polimento (MOREIRA, 2005).

Ao sair do reator, o efluente possui uma concentração de CO₂ dissolvido bem maior que a concentração de equilíbrio entre a lagoa e o ar, assim, a dessorção ocorre até que se estabeleça o equilíbrio ar-água (MOREIRA, 2005). Para o cálculo da curva, segue-se o seguinte procedimento apresentado por Van Haandel e Santos (2021):

1) Usando as equações de dissociação de CO₂ e HCO₃⁻, descreve-se a concentração de CO₃⁼ e HCO₃⁻ em função da concentração de CO₂:

$$[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{CO}_2] = k_1 \text{ ou } [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_2]k_1/[\text{H}^+] \quad \text{Equação 8a}$$

$$[\text{CO}_3^{=}] [\text{H}^+]/\text{HCO}_3^- = k_2 \text{ ou } [\text{CO}_3^{=}] = [\text{HCO}_3^-]k_2/\text{H}^+ = [\text{CO}_2]k_1/[\text{H}^+] * k_2/[\text{H}^+] \quad \text{Equação 8b}$$

2) Usando as definições da alcalinidade e da acidez Equações 8a e 8b com auxílio das equações de dissociação do sistema carbônico, descreve-se a alcalinidade e a acidez em função de [CO₂]:

$$\text{Alc} = [\text{CO}_2](k_1/[\text{H}^+])(2k_2/[\text{H}^+] + 1) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \text{ ou}$$

$$\text{Alc} = [\text{CO}_2](k_1/[\text{H}^+])(2k_2/[\text{H}^+] + 1) \quad \text{Equação 9a}$$

$$\text{Acd} = [\text{CO}_2](2+k_1/[\text{H}^+]) + [\text{H}^+]-[\text{OH}^-] \approx [\text{CO}_2](2+k_1/[\text{H}^+]) \quad \text{Equação 9b}$$

3) No caso de equilíbrio entre a água e o ar, a concentração de saturação de CO₂ é dada pela Lei de Henry:

$$[\text{CO}_2]_s = K_H \cdot p\text{CO}_2 \quad \text{Equação 10}$$

Em que: [CO₂]_s = Concentração de saturação de dióxido de carbono dissolvido no ar;

pCO₂ = Pressão parcial de dióxido de carbono no ar (0,031%);

K_H = Constante de Henry para CO₂ = 0,034 à 25°C;

P_{KH} = 1,12 + 0,0138t 0 < t < 35°C (CAPRI; MARAIS, 1974).

4) Rearranjando, escreve-se a concentração de saturação de CO₂ explicitamente como segue-se:

$$[\text{CO}_2]_s = \text{Alc} / \{k_1/[\text{H}^+](2k_2/[\text{H}^+] + 1) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]\} \text{ ou}$$

$$[\text{CO}_2]_s = \text{Alc} / \{(k_1/[\text{H}^+])(2k_2/[\text{H}^+] + 1)\} \quad \text{Equação 11a}$$

$$[\text{CO}_2]_s = \text{Acd} / \{(2+k_1/[\text{H}^+]) + [\text{H}^+]-[\text{OH}^-]\} \text{ ou}$$

$$[\text{CO}_2]_s = \text{Acd} / (2+k_1/[\text{H}^+]) \quad \text{Equação 11b}$$

5) Assim, é possível calcular os valores da alcalinidade e da acidez para qualquer valor de pH, além de traçar a curva Acd *versus* Alc para o equilíbrio ar-água de CO₂.

5.8.2 Remoção biológica de CO₂

Van Haandel e Santos (2021) dizem que, a remoção biológica de CO₂ dá-se quando a taxa de remoção de CO₂ devido à fotossíntese for maior que a taxa de produção, por causa da oxidação e à digestão anaeróbia. A taxa de consumo biológico de CO₂ por fotossíntese e de produção deste gás por oxidação biológica pode ser determinada a partir da mudança da concentração de oxigênio (MOREIRA, 2005). Os processos de fotossíntese e oxidação são complementares, pois os reagentes de um

processo são os produtos do outro, como transparece nas equações de reação, que em sua forma mais simples podem ser expressas como apresentado nas equações 12a e 12b a seguir:



Desse modo, se na lagoa há equilíbrio entre a produção e o consumo de oxigênio dissolvido, existirá também um balanceamento entre a produção e o consumo biológico de dióxido de carbono. Contudo, em LPs que não tratam esgoto bruto, mas efluentes de esgoto digerido em sistemas anaeróbios, a situação é diferente. Nessa condição, a taxa de fotossíntese tende a ser maior por causa da maior transparência do líquido, além disso, a taxa de oxidação também será menor, uma vez que há menos material orgânico para ser oxidado. Assim, em lagoas de polimento, a concentração do oxigênio dissolvido (OD) tende a aumentar enquanto a concentração de dióxido de carbono pode diminuir (VAN HAANDEL e SANTOS, 2021).

A radiação e temperatura aliada a características típicas de efluentes de reatores UASB, como alta transparência e baixa concentração de matéria orgânica, favorecem o processo de fotossíntese, assim, a taxa de utilização fotossintética de CO_2 em lagoas de polimento prevalece sobre a de produção por oxidação biológica (CAVALCANTI, 2009, VAN HAANDEL e SANTOS, 2021).

As taxas de consumo de CO_2 pelo processo fotossintético e a produção de CO_2 por meio da oxidação biológica da matéria orgânica, podem ser avaliadas a partir da taxa de mudança da concentração do oxigênio dissolvido, como nas Equações 12a e 12b. Conforme Van Haandel e Santos (2021) e Moreira (2005), a partir da estequiometria química e das duas reações, pode-se concluir que, para a produção de 1 mmol de oxigênio dissolvido, em lagoas de polimento, haverá um consumo de 1 mmol de CO_2 e vice-versa. No qual, o consumo de 1 mmol.L^{-1} de CO_2 corresponde a um consumo de 2 meq.L^{-1} de acidez e à produção de 32mg de oxigênio dissolvido, ou seja, há produção de 16 mg de oxigênio dissolvido por meq de acidez consumida. Com isso, a variação da acidez devido à fotossíntese pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta \text{Acid}_f = \Delta \text{OD}/16 \quad \text{Equação 13}$$

Em que: ΔAcdf : Variação da acidez devido à fotossíntese (meq.L^{-1});

ΔOD : Variação na produção de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}).

5.8.3 Remoção de Amônia

Conforme apresentado no tópico 5.6.1 a amônia pode ser removida em sistemas de lagoas, principalmente, pela dessorção de amônia, ou ainda, decorrente da incorporação na biomassa aquática, processo que transcorre em menor relevância, já o processo de nitrificação, não é levado em consideração nesses sistemas de lagoas por não ter bactérias nitrificantes no efluente do reator UASB. O íon amônio (NH_4^+) e o gás amoníaco (NH_3) estão em equilíbrio na água, segundo apresentado na reação da Equação 1, descrito no tópico 5.6.1.



Em que:

$$pK_a = -\log K_a = 0,09018 + 2729,92/T_1 \quad (\text{EMERSON } et \text{ al.}, 1975)$$

T_1 = Temperatura em Kelvin.

Com base na Equação acima, a remoção de amônia por dessorção equivale à remoção de uma base forte ou à adição de um ácido forte, onde a produção de 1 mol H^+ resulta na remoção de 1 meq de alcalinidade e na produção de 1 meq de acidez por meq de NH_3 removido.

5.8.4 Precipitação de Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

A precipitação de cálcio na forma de carbonato (CaCO_3) dá-se em condições de pH elevado (CAVALCANTI, 2009). Esse processo pode ser descrito como nas Equações 14 e 15 abaixo:



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Equação 15}$$

Em que: $K_{ps} = 8,03 + 0,01183T$ (T em $^\circ\text{C}$) (TRUESDALE; JONES, 1973)

De acordo com Capri e Marais (1974), quando se trata de águas naturais e residuárias, o valor da constante de solubilidade aparente é muito maior que o seu valor

termodinâmico, o que significa dizer que, o produto iônico tende a ser maior que a constante de solubilidade teórica, sem que ocorra a precipitação. Segundo Van Haandel e Van der Lubbe (2019), não se obtém precipitação de CaCO₃ para valores de pH abaixo de 10.

5.9 Equilíbrio termodinâmico para precipitação de fosfato em lagoas de polimento

Conforme o tópico anterior, dentre todos os processos que afetam o pH em sistemas de LP, os que resultam na elevação do pH se sobressaem. Assim, o aumento do pH nesses sistemas acarreta uma mudança de equilíbrio das espécies de fosfatos, aumentando a concentração do íon PO₄³⁻ que pode precipitar na forma de sais de fosfato na presença de cátions como Cálcio (Ca) ou Magnésio (Mg) (SANTOS, SANTOS e VAN HAANDEL, 2021).

Sabe-se que o ortofosfato é a forma predominante de fósforo em esgotos, e admite as seguintes formas, dependendo do pH da fase líquida: PO₄³⁻ (fosfato), H₂PO₄⁻ (dihidrogenofosfato), HPO₄²⁻ (hidrogenofosfato), H₃PO₄ (ácido fosfórico) (AZAM *et al.*, 2019). O equilíbrio entre essas formas é apresentado nas Equações 16, 17 e 18 que segue:



$$[H_3PO_4] = ([H_2PO_4^-][H^+]) / K_1 \quad \text{Equação 16}$$



$$[H_2PO_4^-] = ([HPO_4^{2-}][H^+]) / K_2 \quad \text{Equação 17}$$



$$[HPO_4^{2-}] = ([PO_4^{3-}][H^+]) / K_3 \quad \text{Equação 18}$$

Em que, K₁, K₂ e k₃ são as constantes de dissociação.

Os valores das constantes revelam o estado de desprotonação de uma molécula em um solvente específico. Para temperatura de 25°C, têm-se as seguintes constantes de dissociação:

$$pK_1 = 2,23; \text{ logo } K_1 = 10^{-pK_1} = 0,00468$$

$$pK_2 = 7,21; \text{ logo } K_2 = 10^{-pK_2} = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$pK_3 = 12,32; \text{ logo } K_3 = 10^{-pK_3} = 4,8 \times 10^{-13}$$

De acordo com Dorozhkin (2016), as variações de pH alteram as concentrações relativas das quatro espécies de ortofosfato, além da sua composição química e consequente relação Ca/P que afetam a forma do fosfato de cálcio que pode precipitar em solução. Na Tabela 4 são apresentadas algumas das principais fases minerais encontradas em sistemas biológicos através da razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo (razão Ca/P), suas respectivas fórmulas químicas e constantes de solubilidade (K_{ps}) além da faixa de estabilidade desses sais de fosfato em diferentes valores de pH.

Tabela 4 – Sais de fosfato, sua composição e constantes de solubilidade

Sais de fosfato	Reação de dissociação	Relação Teórica de Ca/P	Faixa de estabilidade de pH em soluções aquosas	Constante K_{ps} (20-25°C)
Fosfato de Octacálcio (OCP)	$Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O(s) \leftrightarrow 4Ca^{+2} + 3PO_4^{-3} + H^+ + 3H_2O$	1,33	5,5-7,0	10^{-48}
Fosfato tricálcico amorfo (ACP)	$Ca_3(PO_4)_2(s) \leftrightarrow 3Ca^{+2} + 2PO_4^{-3}$	1,5	5-12 ^a	$10^{-25.2}$
Fosfato Dicálcico Dihidratado (DCDP)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O(s) \leftrightarrow Ca^{+2} + HPO_4^{-2} + 2H_2O$	1	2,0-6,0	$10^{-25.2}$
Hidroxiapatita de cálcio (HA)	$Ca_5(OH)(PO_4)_3(s) \leftrightarrow 5Ca^{+2} + 3PO_4^{-3} + OH^-$	1,67	9,5-12	$10^{-58.5}$

^a - Sempre metaestável

Fonte: Adaptado Chow e Eanes (2001) e Dorozhkin (2016).

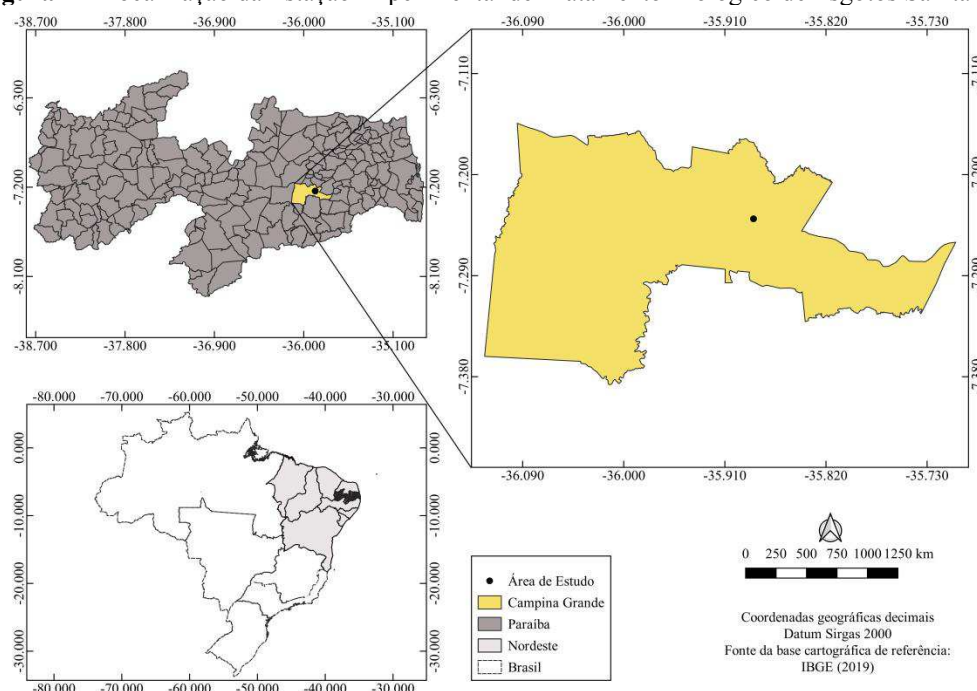
A solubilidade dos ortofosfatos de cálcio em água diminui com o aumento do pH, sendo o HA a fase mais insolúvel e estável (DOROZHKIN, 2016). Lee *et al.* (2013) afirmam que, o pH e o Ca afetam de forma significativa a solubilidade termodinâmica. Para que haja a precipitação de fosfato de cálcio, é necessário reações termodinamicamente favoráveis, o que pode ser previsto a partir de equilíbrios de solubilidade, conforme pode-se verificar nas reações de dissociação e relação Ca/P presentes na Tabela 4.

6.0 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Localização da pesquisa

A pesquisa foi desenvolvida na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES), localizada no bairro do Catolé em Campina Grande-PB, sob coordenadas geográficas de 7° 14' 21.8"S 35° 53' 04.0"W e altitude de 512 metros, sua localização pode ser melhor visualizada na Figura 4. O laboratório pertence à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e a Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Figura 4 – Localização da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários.

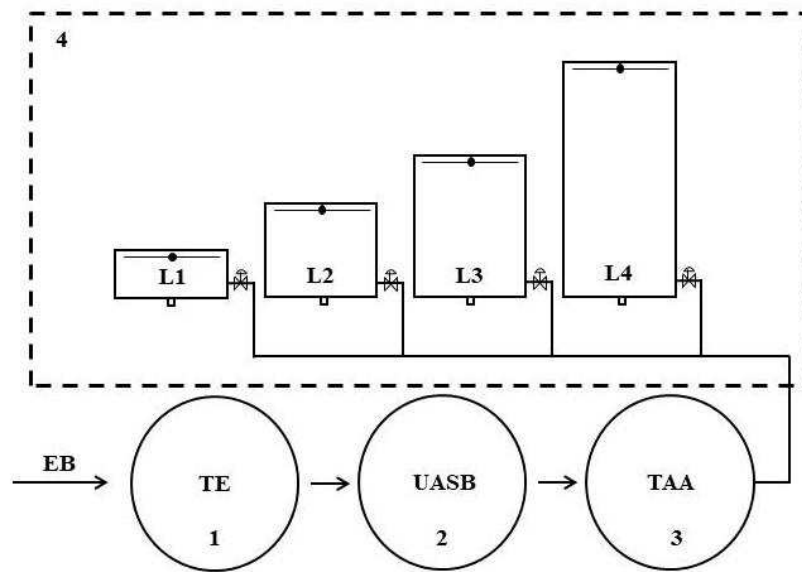


Fonte: Autor (2022)

6.2 Construção e operação do sistema

O aparato experimental para o desenvolvimento da pesquisa foi composto por um reator UASB seguido de lagoas de polimento operadas em regime de bateladas sequenciais. O Esgoto Bruto (EB) municipal é proveniente da rede coletora da Companhia de Águas e Esgotos do Estado da Paraíba (CAGEPA), por meio do interceptor leste. O sistema foi formado por quatro componentes básicos conforme fluxograma apresentado na Figura 5:

Figura 5 – Fluxograma do sistema experimental.



Legenda:

- (1) Tanque de equalização;
- (2) Reator UASB;
- (3) Tanque de armazenamento e alimentação;
- (4) Conjunto de lagoas de polimento;
- L1: profundidade 0,2 m; volume 40 L;
- L2: profundidade 0,4 m; volume 80 L;
- L3: profundidade 0,6 m; volume 120 L;
- L4: profundidade 1,0 m; volume 200 L;

(1) – Tanque de Equalização (TE): confeccionado em fibra de vidro com capacidade de 2 m³, que além de servir para armazenamento e homogeneização, esse tanque também era equipado com um dispositivo de peneiramento. Deste, o esgoto é bombeado continuamente para o reator UASB.

(2) – Reator UASB: projetado para um volume de 2,5 m³ e altura de 1,7 m, e para tratar uma vazão de até 10 m³/d de esgoto, o qual possui uma configuração diferenciada dos reatores UASB convencionais, apresentando melhor desempenho, conforme descrição apresentada por Santos *et al.* (2016).

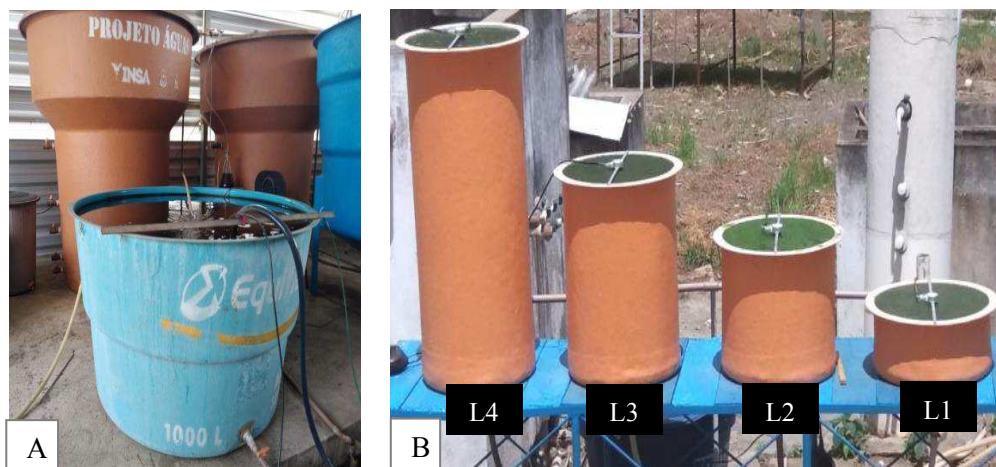
(3) – Tanque de Armazenamento e Alimentação (TAA): o efluente do reator UASB era lançado em um segundo tanque confeccionado em fibra de vidro com capacidade de 1 m³, e bombeado (bomba modelo ECCO 300W ANAUGER) de forma descontínua, para enchimento das lagoas de polimento.

(4) – Conjunto de lagoas de polimento: constituído por quatro lagoas confeccionadas em fibra de vidro (L1, L2, L3 e L4), em escala experimental, com profundidades de, 0,2, 0,4, 0,6 e 1,0 m e volume total de 40, 80, 120 e 200 L

respectivamente, as quais possuíam diâmetro de 0,5 m, e cada lagoa dispunha de registro para enchimento e descarte individualizado. Para manter o líquido homogêneo e assim, simular a ação dos ventos, foi instalado um agitador mecânico lento com espessura de 1 cm e rotação de 6 rpm em cada lagoa. O regime de operação ocorreu através de bateladas sequenciais, em que cada ciclo de tratamento o efluente tratado era descartado e as lagoas eram realimentadas.

Na Figura 6(A), pode-se visualizar o reator UASB e o tanque de armazenamento do efluente do reator UASB, do qual as LPBS eram alimentadas e na Figura 6(B) o conjunto de lagoas de polimento, conforme descritos no fluxograma experimental acima.

Figura 6 – Sistema experimental.



Fonte: Autor (2022)

6.3 Avaliação e monitoramento do sistema de tratamento

O município de Campina Grande-PB está localizado na área geográfica de abrangência do clima semiárido brasileiro, onde o verão é longo, quente e de céu quase sem nuvens. Já o inverno é curto, com precipitação e de céu encoberto. Em geral, a temperatura varia de 20°C a 32°C e raramente é inferior a 17°C ou superior a 34°C (INMET, 2020). Dessa forma, o ano pode ser subdividido em dois períodos. O período quente entre setembro e maio e o período frio, entre junho e agosto. A partir dos dados do INMET (2020) calcularam-se as temperaturas médias para ambos os períodos monitorados. Para o período quente, a temperatura média foi de 25°C e para o período frio 21°C.

O monitoramento do sistema estudado compreendeu essas duas condições de temperatura, com horário de coleta das amostras fixado às 9 horas para acompanhar melhor o comportamento do sistema ao longo das bateladas, para ambos os períodos. Sempre com realização de análises diárias.

Para o monitoramento do sistema, foram realizadas análises dos parâmetros físico-químicos listados na Tabela 5. As metodologias utilizadas seguiram os procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water e Wastewater* (APHA, AWWA, WWF, 2012), exceto para a alcalinidade total, que foi pelo método de Kapp proposto por Buchauer (1998). Para o pH, oxigênio dissolvido e temperatura, os valores foram registrados com auxílio do multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO que permaneceu no fundo da lagoa.

Tabela 5 – Análises físico-químicas para o monitoramento do sistema de tratamento.

Parâmetro	Frequência	Método analítico	Referência	Unidade
pH	Contínuo	Direto, Potenciômetro	multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO	----
Temperatura	Contínuo	Termômetro digital	multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO	°C
OD	Contínuo	Eletrométrico	multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO	mgO ₂ /L
Alcalinidade	Diário	Titulométrico com potenciômetro	BUCHAUER (1998)	meqCaCO ₃ /L
Amônia	Diário	Titulométrico	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 4500NH ₃ -C	mgNH ₃ /L
Ortofosfato	Diário	Método do ácido ascórbico	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 4500P-E	mgPO ₄ ³⁻ /L
DQO	Diário	Titulométrico por refluxação fechada	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 5220-C	mgO ₂ /L
DBO	Diário	Teste de DBO _{5,20}	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 5310-B	mgO ₂ /L
SST	Diário	Gravimétrico	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 2540-D	mg/L

pH: potencial hidrogeniônico; OD: oxigênio dissolvido; DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio; SST: sólidos suspensos totais.

Na Tabela 6 encontram-se as informações sobre as bateladas e TDH adotados durante monitoramento do sistema.

Tabela 6 – Síntese dos dados amostrais para cada período de monitoramento das LPBS.

Lagoa	Período Quente		Período Frio	
	Nº Bateladas	TDH	Nº Bateladas	TDH
L1	45	5	11	8
L2	23	10	5	16
L3	10	16	3	24
L4	8	30	3	30

6.4 Modelo de intercâmbio de componentes voláteis

A taxa de transferência de um componente volátil dissolvido num líquido em contato com uma fase gasosa pode ser descrita pela lei de Fick, que expressa que a taxa é proporcional com o grau de supersaturação na fase líquida, conforme Equação 19:

$$r_d = (dC/dt)_a = k_d (C_s - C) \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

$r_d = (dC/dt)_a$ = taxa de transferência de C para a fase gasosa (mg/L/h)

k_d = constante de transferência (h)

C_s = concentração de saturação do componente volátil

C = concentração momentânea do componente volátil na superfície do líquido

Na Equação 19 pode-se observar que não há transferência ($r_d = 0$) quando a concentração do componente volátil é igual à de saturação, que é a concentração no líquido quando as fases líquida e gasosa (o ar) estão em equilíbrio. Se a concentração do componente na fase líquida for menor que a saturação, a taxa de transferência é negativa: a solução é subsaturada e procede a absorção de modo que a do componente dissolvido aumenta. Se a concentração for supersaturada, a taxa de transferência é negativa: há transferência do componente volátil da fase líquida para a atmosfera, que é expressa pela mesma Equação 19.

A constante de transferência pode ser determinada experimentalmente ao ver a concentração do composto C em função do tempo em uma solução sub ou supersaturada. Pela integração da Equação 19 tem-se no caso de uma concentração uniforme de C na fase líquida como apresentado na Equação 20:

$$\ln((C_s - C)/(C_s - C_0)) = - k_d t \quad \text{Equação 20}$$

Em que:

C_0 = concentração inicial de C

t = tempo

Aplicando a Equação 20 para os componentes voláteis OD, CO₂ e NH₃ vem:

$$\ln (([OD]_s - [OD])/([OD]_s - [OD]_0)) = - k_{dO} t \quad \text{Equação 20a}$$

$$\ln (([CO_2]_s - [CO_2])/([CO_2]_s - [CO_2]_0)) = - k_{dC} t \quad \text{Equação 20b}$$

$$\ln ([NH_3]/[NH_3]_0) = - k_{dN} t \quad \text{Equação 20c}$$

Em que:

k_{do} , k_{dc} e k_{dn} = constantes de transferência de OD, CO₂ e NH₃, respectivamente;

Índice “s” e “0” indicam valores de saturação e iniciais.

Como absorção e dessorção são fenômenos que se efetuam na superfície da fase líquida e para um determinado volume, a área é inversamente proporcional a profundidade da fase líquida, se a área não variar com a profundidade. Pode-se então esperar que o valor das constantes seja inversamente proporcional com a profundidade conforme Equação 21:

$$k_{dh} = k_{d1}/H \quad \text{Equação 21}$$

Em que:

k_{dh} = valor da constante a uma profundidade qualquer H

k_{d1} = valor da constante a uma profundidade H = 1 m

H = profundidade da fase líquida

A constante também depende da temperatura. Supondo uma dependência tipo Arrhenius, que tem sido verificada (KLOCK, 1971), como pode se verificar na Equação 21a:

$$k_{dT} = k_{d20}\theta^{(T-20)} \quad \text{Equação 21a}$$

Em que:

k_{dT} = valor da constante a uma temperatura qualquer (°C)

k_{d20} = valor da constante a uma temperatura padrão de 20 °C

T = temperatura da fase líquida (°C)

θ = coeficiente de dependência da temperatura

Assim, tem-se para qualquer profundidade e temperatura a Equação 21b que segue:

$$k_{dTh} = (k_{d20,1}/H)\theta^{(T-20)} \quad \text{Equação 21b}$$

Em que:

k_{dTh} = constante de transferência para uma determinada temperatura e profundidade

$k_{d20,1}$ = constante de transferência para condições padrão (t = 20°C; H = 1 m)

Portanto, para saber o valor da constante de transferência de um componente volátil para qualquer profundidade, é necessário saber seu valor para uma determinada

temperatura e profundidade, além da dependência do valor da constante da temperatura e da profundidade.

6.4.1 Determinação das constantes de transferência dos componentes voláteis (CO_2 , NH_3 e OD) em LPBS

A determinação da influência da profundidade e da temperatura, sobre o valor das constantes de transferência dos três componentes voláteis em LPBS se deu por meio de modelos de lagoas L1 e L2 com as mesmas características já apresentadas no tópico 6.2, e temperaturas previamente determinadas, 20 e 30°C.

O experimento se dividiu em duas fases. Na primeira, utilizaram-se concentrações dos compostos voláteis na faixa de valores normalmente encontrados no efluente dos reatores UASB, o afluente das lagoas de polimento. Já na segunda empregou-se valores maiores dos compostos para estabelecer a que concentração a supersaturação levava à formação de bolhas de gás que se desprendiam do líquido para a atmosfera.

Dependendo da finalidade do teste, adicionava-se à água, concentrações conhecidas de um dos três componentes voláteis (O_2 , CO_2 , NH_3) e, após eventual correção do pH, era identificada a variação da concentração dos componentes voláteis em função do tempo, o que permitia calcular o valor das constantes. Para determinar o valor das constantes de transferência, convém realizar experimentos em reatores operados em regime de batelada, onde a concentração do componente volátil varia com o tempo da maneira prevista nas Equações 5a, 5b e 5c.

6.4.1.1 Determinação da constante de transferência de oxigênio dissolvido, k_{do}

Para determinar a constante de absorção de OD, eliminou-se o OD da água mediante a adição de sulfito de sódio, tendo-se adicionado antes 50 mg/L de cloreto de cobalto ($CoCl_2$) que catalisa a oxidação de sulfito pelo OD (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999). Observou-se então o valor da concentração de OD nas lagoas, enquanto se aplicava suave agitação para uniformizar a concentração de OD. A concentração de OD foi monitorada com auxílio de um medidor multiparâmetro (Hanna HI 98196 pH/ORP/DO), com dados registrados a cada 10 minutos. De posse dos dados, utilizou-se então a Equação 5a para calcular o valor da constante nas lagoas. A

concentração de saturação de oxigênio para os experimentos, considerando 550 metros acima do nível do mar, foi 8,5 e 7,1 mg/L, para as temperaturas de 20 e 30°C, respectivamente. O efeito da agitação foi avaliado repetindo o experimento com o agitador desligado.

Também se repetiu o experimento numa lagoa com alta concentração de oxigênio. Esta alta concentração foi criada com peróxido de hidrogênio que era decomposto em água e oxigênio nas lagoas pela adição de óxido de manganês.

6.4.1.2 Determinação da constante de transferência de dióxido de carbono, k_{dc}

Para determinar a constante de transferência de CO₂, preparou-se uma solução supersaturada do gás na água dentro das lagoas, dissolvendo 20 mmol/L de NaHCO₃ e reduzindo o pH para aproximadamente 5,5. Dessa forma, grande parte do bicarbonato era transformado em CO₂ e assim, criou-se uma solução supersaturada deste gás. Os valores de pH e temperatura foram monitorados com auxílio do medidor multiparâmetro (Hanna HI 98196 pH/ORP/DO), sendo registrados a cada hora e a alcalinidade encontrada segundo metodologia descrita por Buchauer (1998).

De posse dos dados experimentais, calculou-se a constante de transferência de CO₂ adotando-se o seguinte procedimento:

(1) Loewenthal e Marais (1976) definiram a alcalinidade e a acidez de uma água como apresentado nas Equações 19 e 20 a seguir:

$$\text{Alc} = 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad \text{Equação 19}$$

$$\text{Acd} = 2[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad \text{Equação 20}$$

Na faixa de pH = 5 a pH = 9 (que foi a faixa utilizada no experimento) os valores das concentrações de H⁺ e OH⁻ são muito pequenos e em boa aproximação tem-se as Equações 21 e 22:

$$\text{Alc} = 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{HCO}_3^-] \quad \text{Equação 21}$$

$$\text{Acd} = 2[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_2](2+K_1/[\text{H}^+]) \quad \text{Equação 22}$$

(2) As Equações 21 e 22 podem ser reescritas como a Equação de Deffeyes como apresentado na Equação 23:

$$\text{Alc} \approx \text{Acd}[1+2,10^{(\text{pH}-\text{pK}_2)}]/[1+2,10^{(\text{pK}_1-\text{pH})}] \quad (5 < \text{pH} < 9) \quad \text{Equação 23}$$

- (3) Para diferentes valores do pH e o valor médio da alcalinidade medidos em uma batelada de água com CO₂ supersaturado, calcula-se a acidez com a Equação 9;
- (4) Calcula-se a concentração de CO₂: $CO_2 = Acd / (2 + 10^{(pH - pK^1)})$;
- (5) Plota-se $\ln [(CO_{2,t} - CO_{2,t+1}) / (CO_{2,0} - CO_{2s})]$ em função do tempo de transferência;
- (6) Estabelece-se a declividade da reta que melhor descreve a tendência que é o valor da constante de transferência.

Os experimentos foram realizados com duas concentrações iniciais de CO₂, uma com um valor compatível com a concentração de CO₂ no efluente de um UASB tratando esgoto (CO₂ = 5 meq/L) e outra com uma concentração 10 vezes maior para avaliar a possibilidade de formação de bolhas de CO₂ na fase líquida.

6.4.1.3 Determinação da constante de transferência de dióxido de amônia, k_{dn}

A solução supersaturada de NH₃ era preparada da seguinte maneira: aumentava-se o pH da água até o valor de 12 aproximadamente, usando hidróxido de sódio, o que resultava na precipitação de carbonato de cálcio. Depois de deixar a água em repouso por 24 horas, separava-se o sobrenadante e adicionava-se 100 mgN/L na forma de bicarbonato de amônia e transferia-se esta solução para os tanques de transferência.

Os valores da constante de transferência eram obtidos conforme o seguinte roteiro:

- (1) Para as diferentes profundidades, determinava o pH e calculava a concentração de amônio total ($N_{tot} = NH_4^+ + NH_3$) e a alcalinidade em função do tempo e calculava a concentração de amônia não ionizada (NH₃).
- (2) Calcular, para cada intervalo de tempo, a razão $\Delta NH_3 / \Delta t = (NH_{3,i+1} - NH_{3,i}) / (t_{i+1} - t_i)$.
- (3) Calcular os valores de k_{dn} para os diferentes intervalos com auxílio da Equação 2c.
- (4) Determinar a constante para diferentes profundidades e temperaturas.
- (5) Verificar se a diminuição da alcalinidade é compatível com a diminuição de $[NH_3] + [NH_4^+]$.

Novamente realizou-se dois experimentos, sendo um com uma concentração inicial de amônia com um valor compatível com a concentração de CO₂ no efluente de um UASB tratando esgoto (amônia \approx 4 meq/L) e outro com uma concentração 5 vezes maior para avaliar a possibilidade de formação de bolhas de NH₃ na fase líquida.

6.5 Modelo de variação de pH e dessorção de amônia em LPBS

Os processos que se desenvolvem em LPBS que afetam o pH foram apresentados no tópico 5.8. Verificou-se que apenas a remoção de CO₂ leva a uma elevação do valor do pH. De acordo com Van Haandel e Santos (2021), as mudanças na alcalinidade e na acidez em decorrência dos processos que atingem o sistema carbônico em lagoas de polimento podem ser calculadas conforme as Equações 24 e 25:

$$\Delta\text{Alc} = \Delta\text{N}/14 - 2\Delta\text{Ca}^{2+}/100 \quad \text{Equação 24}$$

$$\Delta\text{Acd} = 2\Delta\text{CO}_{2,\text{des}} + 2\Delta\text{OD}/32 + \Delta\text{N}/14 \quad \text{Equação 25}$$

Em que:

ΔAlc : Variação no valor da alcalinidade (meq/L);

ΔAcd : Variação na acidez (meq/L);

ΔNH_3 : Variação observada na concentração de amônia na lagoa (mg/L);

ΔCa^{2+} : Variação da concentração de Ca²⁺ devido à precipitação de CaCO₃ (mg/L);

$\Delta\text{CO}_{2,\text{des}}$: Variação da concentração de CO₂ devido a dessorção;

ΔOD + Produção líquida de OD (fotossíntese – respiração) (mg/L).

Segundo Van Haandel e Van der Lubbe (2019), a precipitação de CaCO₃ só ocorre de forma apreciável para valores de pH maiores que 10. Para valores do pH menor que este, as Equações 24 e 25 podem ser simplificadas como segue nas Equações 26 e 27:

$$\Delta\text{Alc} = \Delta\text{NH}_3/14 \quad \text{Equação 26}$$

$$\Delta\text{Acd} = 2\Delta\text{CO}_{2,\text{des}} + 2\Delta\text{OD}/32 + \Delta\text{NH}_3/14 \quad \text{Equação 27}$$

A partir das Equações 26 e 27 pode-se determinar a magnitude da variação do pH como resultado de variações da alcalinidade e da acidez. Para saber o tempo necessário para os processos se desenvolverem, é necessário levar em consideração a cinética dos processos relevantes. A partir das definições apresentadas no tópico 6.4, onde se atribui que os processos de dessorção/absorção podem ser descritos adequadamente com a aplicação da Lei de Fick. A qual afirma que a velocidade de um processo é proporcional à força indutora do processo. Assim, para os componentes

voláteis (CO₂, NH₃ e OD), a força indutora é a diferença entre a concentração de saturação e a concentração atual existente. A partir das Equações 20a, 20b e 20c tem-se:

$$\text{Ln} \left(\frac{[\text{OD}]_s - [\text{OD}]}{[\text{OD}]_s - [\text{OD}]_0} \right) = -k_{d0}t \quad \text{Equação 20a}$$

$$\text{Ln} \left(\frac{[\text{CO}_2]_s - [\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]_s - [\text{CO}_2]_0} \right) = -k_{dct} \quad \text{Equação 20b}$$

$$\text{Ln} \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3]_0} \right) = -k_{dnt} \quad \text{Equação 20c}$$

Além da dessorção de CO₂ e de NH₃ a remoção biológica de CO₂ pela fotossíntese, que consome CO₂ e produz oxigênio dissolvido pode ocasionar mudança no pH. A taxa desse processo pode ser alcançada convenientemente pela produção de oxigênio na lagoa. Como mostra a Equação 12a, a produção de 1 mol de oxigênio na lagoa é acompanhada estequiometricamente pelo consumo de 1 mol CO₂. Portanto, a taxa de produção de oxigênio pode ser expressa como apresentado na Equação 28:

$$\text{TPO} = -(\text{dCO}_2/\text{dt})_c = (\text{dO}_2/\Delta t)_p \quad \text{Equação 28}$$

Em que:

$$\text{TPO} = (\text{dO}_2/\text{dt})_p = \text{taxa de produção de OD na lagoa (molO}_2\text{.L}^{-1}\text{d}^{-1})$$

: taxa de fotossíntese – taxa de consumo de OD

: taxa de consumo biológico de CO₂ (molCO₂.L⁻¹d⁻¹).

Para LPBS, a TPO é a diferença entre a taxa de variação de OD e a taxa de absorção de oxigênio atmosférico apresentado na Equação 28, assim têm-se origem a Equação 29:

$$\text{TPO} = (\text{dOD}/\text{dt}) - \text{rabs} = (\text{dOD}/\text{dt}) - k_{d0}(\text{OD}_s - \text{OD}) \quad \text{Equação 29}$$

A Equação 29 forma com as Equações 26 e 27, a base para prever a variação do pH e a remoção de amônia em LPBS. Como as equações diferenciais não têm solução analítica, deve-se resolvê-las numericamente, conforme apresentado em Van Haandel e Van der Lubbe (2019). Para isso, as equações diferenciais devem ser escritas em termos de elementos de tempo finito que causam uma mudança finita nas concentrações de CO₂ e NH₃, como mostram as Equações 30 e 31:

$$\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = -K_{dc}[(\text{CO}_2) - (\text{CO}_2)_s] - \text{TPO} \quad \text{Equação 30}$$

$$\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \text{NH}_3 - K_{dn}[(\text{NH}_3)_0] \quad \text{Equação 31}$$

Estas variações resultam em alterações da alcalinidade (Equação 32) e da acidez (Equação 33), e também da concentração de amônia (Equação 34) da seguinte forma:

$$\frac{\Delta Alc}{\Delta t} = -Kdn[NH_3] \quad \text{Equação 32}$$

$$\frac{\Delta Ac}{\Delta t} = -2\{Kdc[(CO_2) - (CO_2)_s] - 2TPO + Kdn[NH_3]\} \quad \text{Equação 33}$$

$$\frac{\Delta N_{tot}}{\Delta t} = N_{tot} - Kdn[NH_3] \quad \text{Equação 33}$$

Como as mudanças de alcalinidade afetam o valor do pH, a variação do pH também pode ser calculada a partir das de alcalinidade e acidez. Considerando que as concentrações de H^+ e OH^- são tão baixas que não influenciam a alcalinidade e acidez, tem-se da Equação 23 (mencionada anteriormente):

$$Alc = Acd \frac{\left[1 + \left(\frac{2PK_2}{H^+}\right)\right]}{\left[1 + \left(\frac{H^+}{PK_1}\right)\right]} \quad \text{Equação 23}$$

Esta é uma expressão quadrática implícita que pode ser resolvida para $[H^+]$ resultando na Equação 34 que segue:

$$H^+ = \frac{\left\{ PK_1 \frac{(Ac-1)}{2} + PK_1 \left[\frac{(Acd-1)}{2} \right]^2 - 4PK_1 * PK_2 \right\}^{0,5}}{2} \quad \text{Equação 34}$$

Contudo, como mostrado anteriormente, tem-se que $pH = -\log [H^+]$ de modo que obtêm-se a Equação 35 que segue:

$$pH = -\log \left\{ \frac{1}{2} * \left[PK_1 \frac{(Ac-1)}{2} \right] + \left[PK_1 \left(\frac{(Acd-1)}{2} \right)^2 - 4PK_1 * PK_2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{Equação 35}$$

Assim, têm-se a base de um modelo que pode descrever as variações do pH, alcalinidade, acidez e a concentração de amônia em função do tempo em LPBS. A Tabela 7 resume as equações que descrevem a variação de pH e de NH_3 em LPBS.

Tabela 7 – Equações para calcular as taxas de mudanças de processos e concentrações de variáveis em lagoas de polimento em bateladas sequenciais.

Variável	Equação
Taxa produção de OD	$TPO = \Delta OD / \Delta t = - (\Delta CO_2 / \Delta t)$
Taxa dessorção de CO ₂	$(\Delta [CO_2] / \Delta t)_d = k_{dc}([CO_2] - [CO_2]_s)$
Taxa dessorção de NH ₃	$(\Delta [NH_3] / \Delta t)_d = k_{dn}[NH_3]$
Variação Alcalinidade	$\Delta Alk / \Delta t = - k_{dn}[NH_3]$
Variação Acidez	$\Delta Accd / \Delta t = - 2 \{ k_{dc}([CO_2] - [CO_2]_s) - 2TPO + k_{dn}[NH_3] \}$
Variação do pH	$pH_1 = -\log \{ (0,5(k_1(Acd_1/Alc_1 - 1)/2 + ((k_1(Acd_1/Alc_1/2)^2 - k_1K_2)^{1/2})) \}$
Variação de CO ₂	$\Delta [CO_2] / \Delta t = - k_{dc}([CO_2] - [CO_2]_s) - TPO$
Variação de NH ₃	$\Delta [NH_3] / \Delta t = - k_{dn}[NH_3]$
Variação N total	$\Delta N_{tot} / \Delta t = N_{tot} - k_{dn}[NH_3]$

6.6 Modelo de equilíbrio termodinâmico para precipitação do ortofosfato em LPBS

No tópico 5.9 da fundamentação teórica foram expostas as Equações 16, 17 e 18 que apresentam variações entre as formas de ortofosfato. A partir delas, pode-se calcular a concentração total de todas as espécies de ortofosfato por meio das Equações 36 ou 37 que seguem:

$$C_t = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad \text{Equação 36}$$

Ou

$$C_t = [PO_4^{3-}] (1 + [H^+] / k_3 + [H^+]^2 / k_2 k_3 + [H^+]^3 / k_1 \cdot K_2 \cdot K_3) \quad \text{Equação 37}$$

A equação 37 pode ser reescrita diretamente na forma de PO_4^{3-} , obtendo-se a Equação 38:

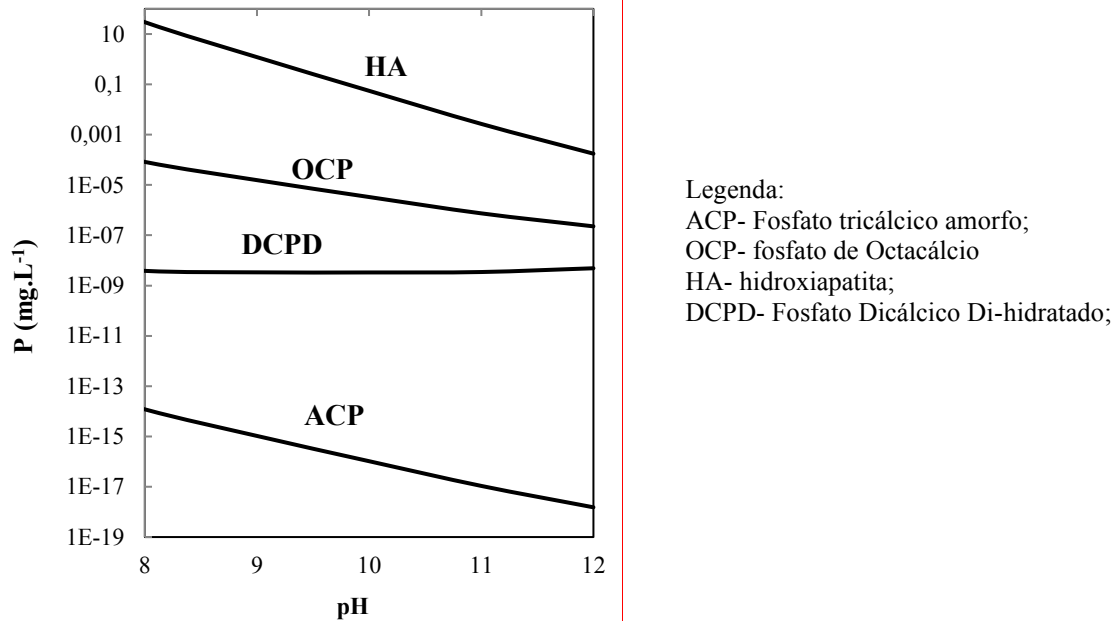
$$[PO_4^{3-}] = C_t / (1 + [H^+] / k_3 + [H^+]^2 / k_2 k_3 + [H^+]^3 / k_1 \cdot K_2 \cdot K_3) \quad \text{Equação 38}$$

Assim, por intermédio da Equação 38, pode-se calcular a concentração das quatro formas de sais de fosfato de cálcio em função do pH para os valores das constantes de solubilidade termodinâmica (K_{ps}) apresentados na Tabela 4. Para isso, adotou-se uma concentração de 1 mmol.L⁻¹ de cálcio, isto é, uma água moderadamente dura, como é o caso do esgoto de Campina Grande.

- Para o fosfato de octacálcio: $[Ca^{+2}]^4 [PO_4^{-3}]^3 [H^+] = 10^{-48}$
- Para o hidroxiapatita: $[Ca^{+2}]^5 [PO_4^{-3}]^3 [OH^-] = 10^{-58.5}$
- Para o fosfato tricálcico amorfo: $[Ca^{+2}]^3 [PO_4^{-3}]^2 = 10^{-25.2}$
- Para o fosfato dicálcico di-hidratado: $[Ca^{+2}]^2 [PO_4^{-3}] [H^+] = 10^{-25.2}$

Após os cálculos das concentrações das formas de fosfatos de cálcio, foi plotado um diagrama de solubilidade para estes sais em função do pH (Figura 7). Conforme apresentado no referencial teórico, na faixa do pH alcalino, a forma de fosfato PO_4^{3-} pode precipitar. Dessa forma, definiu-se uma faixa de pH entre 8 a 12.

Figura 7 – Diagrama da solubilidade para quatro minerais fosfatados em relação ao pH.



Fonte: Santos, Santos e Van Haandel (2021)

O modelo matemático é uma simples ferramenta de simulação, pela qual pode-se estimar a forma na qual o sal de fosfato precipita em LPBS, bem como sua concentração residual em função do pH. Para avaliar o efeito da precipitação de ortofosfato nas lagoas é necessário avaliar a influência exercida por alguns parâmetros como o pH, temperatura e a profundidade dessas.

7.0 RESULTADOS

Os resultados serão apresentados na forma de artigos em que cada um aborda um objetivo específico. Ao todo, foram elaborados quatro artigos contemplando os objetivos específicos propostos neste trabalho.

Do tópico 7.1 foi extraído o artigo “REMOÇÃO DE NUTRIENTES EM LAGOAS DE POLIMENTO DE BATELADAS SEQUENCIAIS NO PÓS-TRATAMENTO DO EFLUENTE DE REATOR UASB” aprovado pela revista Engenharia Sanitária e Ambiental em 10-Nov-2022.

7.1 Análise da influência da profundidade e da temperatura em Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais no pós-tratamento de efluentes de UASB

Resumo

O lançamento indiscriminado de nutrientes em corpos hídricos pode provocar o processo de eutrofização desses corpos, assim, deve-se buscar a remoção prévia de nitrogênio e fósforo. Uma alternativa que pode desempenhar satisfatoriamente esse papel é a utilização de Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais (LPBS) no pós-tratamento de UASB, uma vez que, nessas lagoas o pH tende a se elevar podendo acarretar a dessorção de amônia e precipitação de fósforo. Assim, o presente trabalho objetivou aprofundar o estudo de UASB + LPBS abordando a importância do pH na remoção de nitrogênio e fósforo, e avaliar a influência da profundidade e da temperatura no tempo de detenção hidráulica. Operou-se LPBS durante 12 meses, compreendendo os períodos quente e frio na cidade de Campina Grande/PB e avaliando quatro lagoas, L1, L2, L3 e L4 com profundidades de 0,2, 0,4, 0,6 e 1,0m respectivamente. O tratamento anaeróbio eficiente permitiu a elevação do pH nas LPBS independente do período do ano, sendo que o processo foi favorecido em L1, L2 e L3. A remoção de amônia ocorreu completa em um curto TDH, independentemente da profundidade e do período do ano. A remoção de fósforo se deu de forma eficiente, sobretudo, quando se utilizou lagoas com menores profundidades, 0,2, 0,4 e 0,6 m em ambos os períodos, embora o processo seja favorecido durante o período quente, resultando em um menor TDH, assim, demanda uma menor área no período quente. O sistema é mais indicado para localidades com temperaturas mais elevadas e para as de média à baixa população.

Palavras-chave: Lagoas de polimento; Remoção de nitrogênio; Remoção de fósforo; UASB.

7.1.1 Introdução

Os Sistemas de Lagoas de Estabilização (SLE) notadamente, anaeróbia, facultativa e de maturação, embora bastante utilizados no tratamento de águas residuárias municipais pela boa remoção de matéria orgânica e de patógenos, podem apresentar algumas desvantagens, como elevado Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) (FORESTI, 2013; VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2019), odor desagradável (VAN HAANDEL *et al.*, 2006) e emissão de metano (VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2019). Devido à necessidade de grande área esses sistemas tornam-se caros quando próximos a zona urbana (CHERNICHARO *et al.*, 2015), sendo necessário o afastamento das cidades, o que encarece os custos com a rede (CAVALCANTI, 2009). Além da acumulação relativamente rápida de lodo no fundo da lagoa (CAVALCANTI *et al.*, 2001), e da baixa remoção dos nutrientes como nitrogênio e fósforo (BROWN e SHILTON, 2014; JORDÃO e PESSOA, 2017).

Por outro lado, sistemas anaeróbios como os reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), possuem grande atratividade, em especial, nas regiões de clima quente, por serem de baixo custo, simplicidade operacional, baixo consumo de energia, recuperação de energia na forma de biogás e pouca produção de lodo já digerido (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; VON SPERLING e OLIVEIRA, 2010; KHAN *et al.*, 2011). Nessas unidades, a eficiência de remoção do material orgânico e dos sólidos em suspensão é elevada em um curto período de tempo (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 2007; KHAN *et al.*, 2011). Contudo, a desvantagem desse reator é que a eficiência de remoção de DQO de esgoto sanitário raramente ultrapassa 70% e o efluente contém, além de fração remanescente de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e sulfeto (CHERNICHARO, 2007; VON SPERLING e OLIVEIRA, 2010; FORESTI, 2013).

Por isso, uma maneira de reduzir os problemas típicos dos sistemas naturais (SLE) é a utilização de Lagoas de Polimento (LP) no pós-tratamento de reator UASB (POSSMOSER-NASCIMENTO *et al.*, 2014). As LPs constituem uma das alternativas mais atraentes de polimento de efluentes de reatores UASB, por conseguirem manter a simplicidade operacional e o baixo custo, típico dos reatores UASB e sem demandar aplicação de produtos químicos (MASCARENHAS *et al.*, 2004; CHERNICHARO *et al.*, 2018). Além disso, as LPs possuem condições adequadas para remoção de

nutrientes e também de patógenos (VON SPERLING, 2017; JORDÃO e PESSOA, 2017).

Segundo Van Haandel e Marais (1999), o lançamento de grandes quantidades de nutrientes dissolvidos em corpos hídricos, tende a causar um crescimento exacerbado de algas. Assim, em todo o mundo a carga excessiva de nitrogênio e fósforo é uma preocupação ambiental constante para as águas superficiais (TROESCH *et al.*, 2016; QUEVEDO *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2019).

Nesse contexto, Alves *et al.* (2011) relatam que, quando a remoção de nitrogênio é desejável, a utilização de LP no pós-tratamento de reatores UASB se torna uma alternativa, tendo em vista que, o pH tende a subir, desencadeando a dessorção da amônia. Com a elevação do pH é possível remover tanto nitrogênio com fósforo em LP. Cavalcanti *et al.* (2001) afirmam que, a remoção de fósforo, na forma de seu íon fosfato, começa a ser significativa quando o pH supera o valor de 9. Ademais, para Von Sperling (2002) essa remoção é maior em LP de baixas profundidades, <1,0 m. No entanto, Cavalcanti (2009) afirma que, quando as LPs são operadas em regime de bateladas, é mais factível que se dê a remoção de nutrientes já que é mais provável a elevação do pH, mecanismo necessário para que haja dessorção da amônia e precipitação de fosfato.

Diversos trabalhos relatam que parâmetros operacionais podem interferir no funcionamento das lagoas de polimento, como o regime de alimentação, o tempo de detenção hidráulica, a profundidade e a sazonalidade (CAVALCANTI, 2009; VON SPERLING e OLIVEIRA, 2010; SUTHERLAND *et al.*, 2014; SUTHERLAND *et al.*, 2018).

No que se refere ao regime de alimentação, vários estudos versam sobre a utilização de Lagoas de Polimento de Fluxo Contínuo (LPFC) no pós-tratamento de UASB (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CAVALCANTI *et al.*, 2001; MASCARENHAS *et al.*, 2004; SATO *et al.*, 2007; VON SPERLING e OLIVEIRA, 2010; BASTOS *et al.*, 2010; KHAN *et al.*, 2011; ASSUNÇÃO e VON SPERLING, 2012; ASSUNÇÃO e VON SPERLING, 2013; PONTES *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2017; DIAS *et al.*, 2018). Contudo, quando se deseja a remoção de nutrientes, esses sistemas não desempenham todo o potencial possível, pois, estudos iniciais apresentados por Cavalcanti (2003), Pontes *et al.* (2017) e Albuquerque *et al.* (2021) apontam que, a utilização de Lagoas de Polimentos em Bateladas Sequenciais (LPBS)

induz a elevação mais intensa do pH e, conseqüentemente, podem acelerar a remoção de nitrogênio e fósforo.

Diante do exposto, o presente trabalho visa aprofundar os estudos acerca da utilização de LPBS no pós-tratamento de reator UASB, abordando a importância do pH na remoção de nutrientes, e também avaliar a influência da profundidade e da temperatura no tempo de detenção hidráulica.

7.1.2 Materiais e métodos

7.1.2.1 Montagem e operação do sistema

O aparato experimental foi montado e operado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES), localizada no bairro do Catolé em Campina Grande-PB, sob coordenadas geográficas de 7° 14' 21.8"S 35° 53' 04.0"W e altitude de 512 metros. O sistema de tratamento investigado compreendia um reator UASB seguido de lagoas de polimento operadas em regime de bateladas sequenciais. O esgoto Bruto (EB) municipal proveio da rede coletora da Companhia de Águas e Esgotos do Estado da Paraíba (CAGEPA), por meio do interceptor leste. O sistema foi composto de quatro componentes básicos conforme fluxograma apresentado na Figura 7.1-1.

(1) – Tanque de Equalização (TE): confeccionado em fibra de vidro com capacidade de 2 m³, e que além de servir para armazenamento e homogeneização, também era equipado com um dispositivo de peneiramento. Deste, o esgoto era bombeado continuamente para o reator UASB.

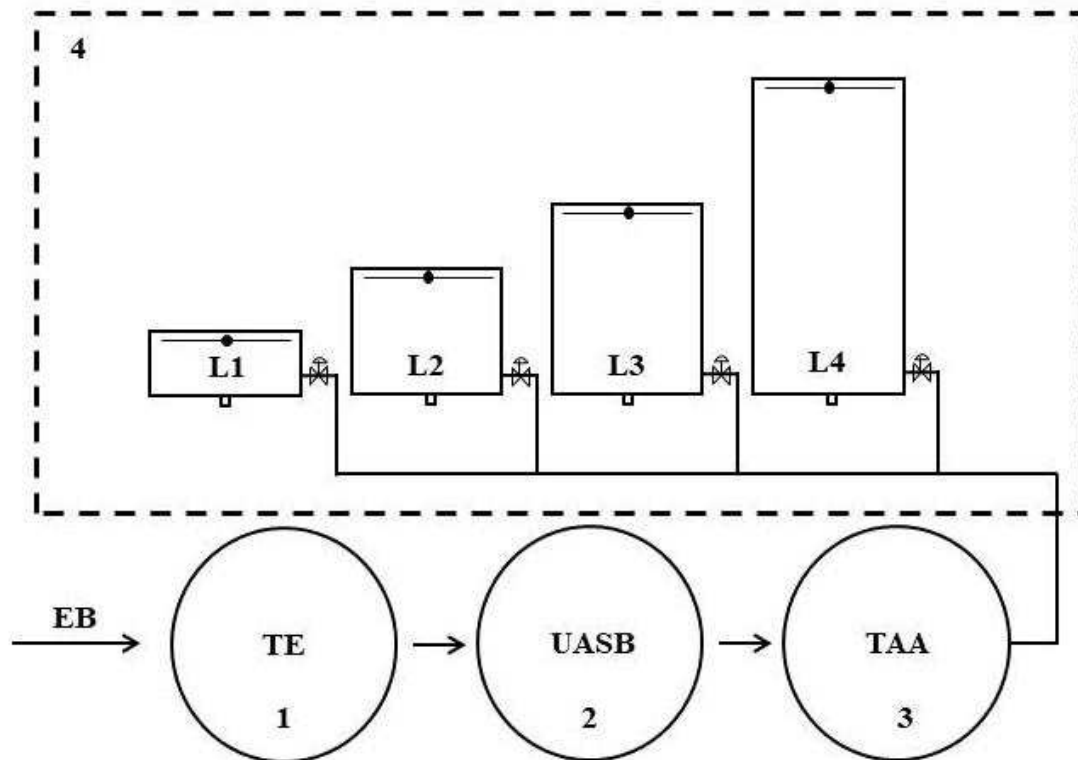
(2) – Reator UASB: projetado para um volume de 2,5 m³ e altura de 1,7 m, e para tratar uma vazão de até 10 m³/d de esgoto, o qual possuía uma configuração diferenciada dos reatores UASB convencionais, conforme descrição de Santos *et al.* (2016).

(3) – Tanque de Armazenamento e Alimentação (TAA): após o efluente do reator UASB era lançado em um segundo tanque confeccionado em fibra de vidro com capacidade de 1 m³, e bombeado (bomba modelo ECCO 300W ANAUGER) de forma descontínua, para encher as lagoas de polimento.

(4) – Conjunto de lagoas de polimento: constituído por quatro lagoas confeccionadas em fibra de vidro (L1, L2, L3 e L4), em escala experimental, com

profundidades de, 0,2, 0,4, 0,6 e 1,0 m e volumes de 40, 80, 120 e 200 L respectivamente, as quais possuíam diâmetro de 0,5 m cada lagoa dispuha de registro para enchimento e descarte individualizado. Essas profundidades foram adotadas porque Van Haandel e Lettinga (1994) e Cavalcanti (2003) afirmam que, a utilização de lagoas rasas no pós-tratamento de reator UASB operam em alta taxa. Para manter o líquido homogêneo e simular a ação dos ventos, foi instalado um agitador mecânico lento com espessura de 1 cm e rotação de 6 rpm em cada lagoa. O regime de operação foi por bateladas sequenciais, em que ao término de cada ciclo de tratamento o efluente tratado era descartado e as lagoas realimentadas.

Figura 7.1-1 – Fluxograma do sistema de tratamento investigado.



Fonte: Autor (2022)

7.1.2.2 Avaliação e monitoramento do sistema

O município de Campina Grande-PB está localizado na área geográfica de abrangência do clima semiárido brasileiro, onde o verão é longo, quente e de céu quase sem nuvens, já o inverno é curto, com precipitação e de céu encoberto. Em geral, a temperatura varia de 20°C a 32°C e raramente é inferior a 17°C ou superior a 34°C (INMET, 2020). Dessa forma, o ano pode ser dividido em dois períodos. Os períodos quente e frio ocorreram entre setembro e maio e entre junho e agosto, respectivamente. Os experimentos foram realizados entre novembro de 2018 e agosto de 2019. A partir

dos dados do INMET (2020) calculou-se as temperaturas médias para ambos os períodos monitorados. Para o período quente, a temperatura média foi de 25°C e para o período frio 21°C.

O monitoramento do sistema em estudo compreendeu essas duas condições de temperatura, com horário de coleta das amostras fixado às 9 horas para acompanhar melhor o comportamento do sistema ao longo das bateladas, para ambos os períodos. Sempre com realização de análises diárias.

Foram feitas análises dos parâmetros físico-químicos listados na Tabela 7.1-1, cujas metodologias seguiram os procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water e Wastewater* (APHA, AWWA, WWF, 2012), exceto para a alcalinidade total, que foi determinado pelo método de Kapp descrito por Buchauer (1998). Para o pH, oxigênio dissolvido e temperatura, os valores foram registrados com auxílio do multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO que permanecera no fundo da lagoa.

Tabela 7.1-1 – Principais parâmetros analisados, frequência e métodos.

Parâmetro	Frequência	Método analítico	Referência	Unidade
pH	Contínuo	Direto, Potenciômetro	multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO	----
Temperatura	Contínuo	Termômetro digital	multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO	°C
OD	Contínuo	Eletrométrico	multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO	mgO ₂ /L
Alcalinidade	Diário	Titulométrico com potenciômetro	BUCHAUER (1998)	meqCaCO ₃ /L
Amônia	Diário	Titulométrico	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 4500NH ₃ -C	mgNH ₃ /L
Ortofosfato	Diário	Método do ácido ascórbico	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 4500P-E	mgPO ₄ ³⁻ /L
DQO	Diário	Titulométrico por refluxação fechada	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 5220-C	mgO ₂ /L
DBO	Diário	Teste de DBO _{5, 20}	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 5310-B	mgO ₂ /L
SST	Diário	Gravimétrico	(APHA, AWWA, WWF, 2012) 2540-D	mg/L

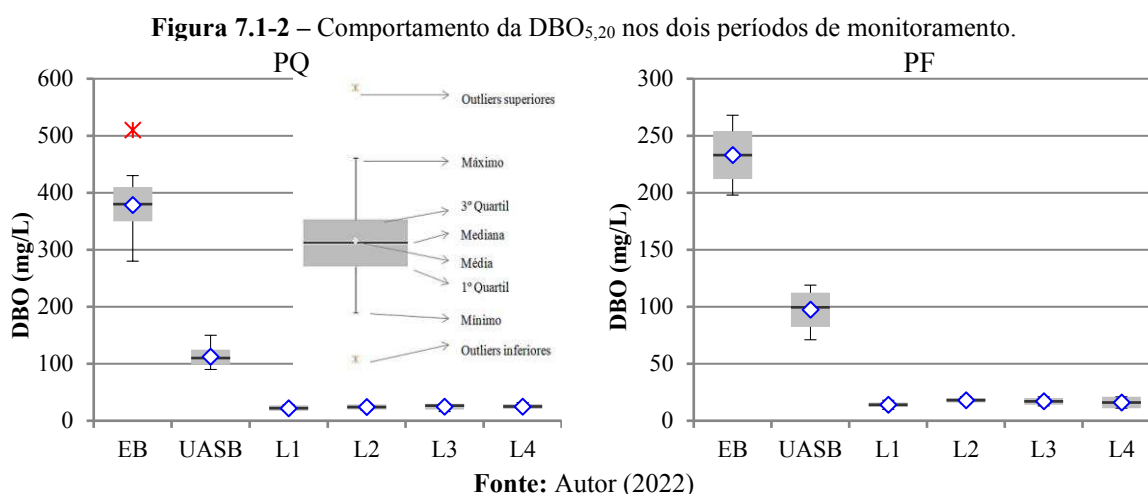
pH: potencial hidrogeniônico; OD: oxigênio dissolvido; DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio; SST: sólidos suspensos totais.

7.1.3 Resultados e discussão

7.1.3.1 Remoção de matéria orgânica e sólidos

Para acompanhamento do efluente que adentrava o sistema ao longo de todo o período de monitoramento, sempre ao início de cada batelada foram realizadas análises

do esgoto bruto, bem como do efluente do reator UASB. Para o TDH estabeleceu-se que a batelada teria duração até obter-se uma concentração de fósforo próximo de 1 mg.L^{-1} ou duração máxima de 30 dias. Na Figura 7.1-2 estão disponíveis os valores da DBO durante os períodos quente e frio. Apesar do ciclo de duração para cada batelada ser dinâmico, verificou-se um TDH médio necessário para atender os objetivos de 1 mg.L^{-1} de fósforo ou extrapolar o tempo máximo de 30 dias. Estabelecendo-se assim, o TDH médio de 5, 10, 16 e 30 dias para o período quente e de 8, 16, 24 e 30 dias para o período frio para L1, L2, L3 e L4, respectivamente.



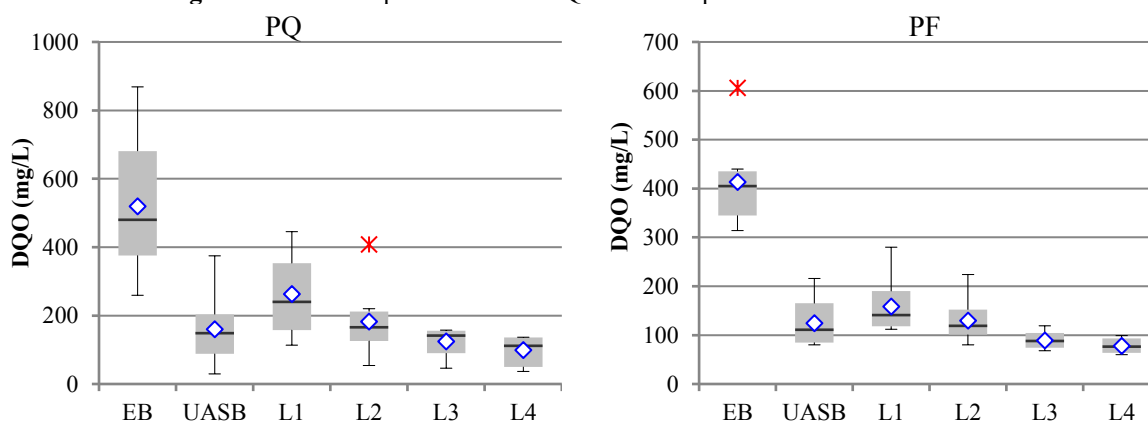
Os valores do esgoto bruto estão dentro da faixa de concentração típica para esgotos domésticos relatados por Von Sperling (2017) e Jordão e Pessoa (2017). Como se sabe, o intuito do reator UASB é a remoção de sólidos e matéria orgânica, assim, dentro do objetivo proposto o UASB apresentou elevada eficiência. Para a $\text{DBO}_{5,20}$, o UASB se mostrou eficaz em 70 e 69% para os períodos quente e frio, respectivamente, dentro da faixa de eficiência típica para reator UASB descrita por Von Sperling (2017). Nessa linha, o autor destaca a necessidade de uma unidade de pós-tratamento, para atender padrões de lançamento. A utilização das lagoas de polimento no pós-tratamento de reator UASB parte da necessidade da remoção adicional de $\text{DBO}_{5,20}$, e da remoção de patógenos e nutrientes, onde Cavalcanti (2009) relata que a remoção de nutrientes é a que demanda um maior TDH. Portanto, o TDH das LPBS foi determinado pela remoção de nutrientes.

As LPBS apresentaram-se muito eficientes na remoção de $\text{DBO}_{5,20}$, como se verifica na Figura 7.1-2. Em todas as lagoas estudadas, para ambos os períodos, a concentração final de $\text{DBO}_{5,20}$ foi muito baixa, com eficiência média acima de 78%. Esses resultados ratificam o que Van Haandel e Van der Lubbe (2019) afirmaram, que

no pós-tratamento de reator UASB em LP, a concentração média final de DBO é na faixa 30 mg.L⁻¹. Nesse trabalho as concentrações finais estão abaixo de 30 mg.L⁻¹. Vale destacar que, para que essa concentração seja alcançada, o TDH adotado pode ser bem menor, uma vez que, normalmente um quarto desse tempo foi suficiente para atingir tais valores. Constata-se que, as quatro lagoas promoveram uma importante remoção adicional de DBO_{5,20}, independente do período analisado, dessa forma, complementando a remoção efetuada pelo reator UASB.

A nível Federal, a resolução CONAMA 430/2011 estabelece o limite máximo para lançamento da DBO em 120 mg.L⁻¹, sendo que este, somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento com eficiência de remoção mínima de 60% de DBO, ou mediante estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor (BRASIL, 2011). Algumas resoluções a nível estadual são mais restritivas, Alagoas, São Paulo, Minas Gerais, Goiás e Santa Catarina adotam 60 mg/L como concentração máxima de lançamento permitida (MORAIS e SANTOS, 2019). Já o Rio Grande do Sul por meio da CONSEMA 355/2017 permite a concentração máxima de lançamento da DBO de acordo com a vazão do efluente, variando de 120 a 40 mg.L⁻¹ para uma vazão Q < 200 m³/dia a Q ≥ 10.000 m³/dia, respectivamente (RIO GRANDE DO SUL, 2017). Ou seja, apenas o UASB já atenderia a resolução CONAMA 430/2011 e a resolução CONSEMA 355/2017 que apresenta valores mais restritivos quando a vazão efluente for < 200 m³/dia. Quanto as LPBS em todos os casos elas atendem aos padrões de lançamento, seja no período quente ou frio. Na Figura 7.1-3 encontram-se os valores da DQO durante os períodos quente e frio.

Figura 7.1-3 – Comportamento da DQO nos dois períodos de monitoramento.



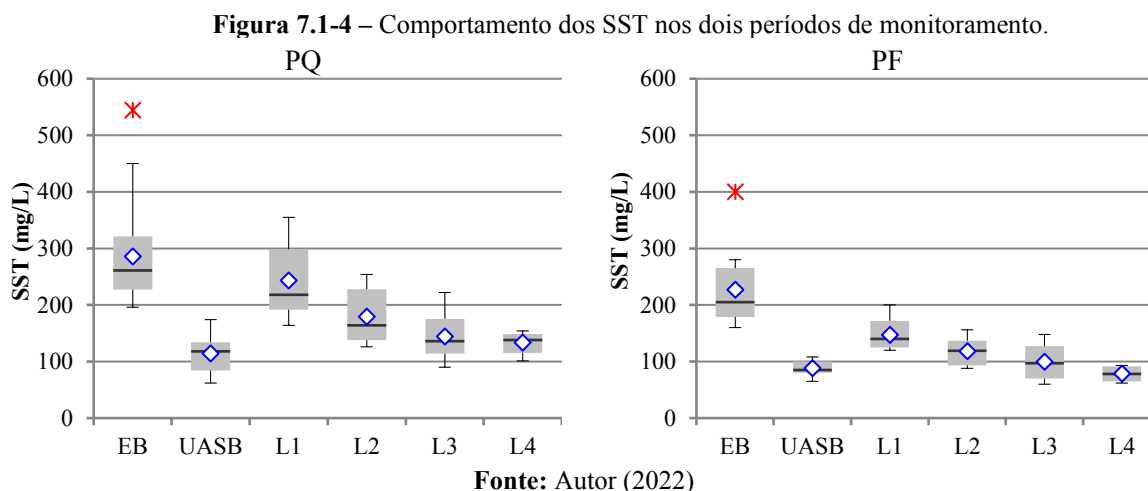
Fonte: Autor (2022)

Verifica-se que o reator UASB apresentou remoção média para DQO de 69 e 70% respectivamente, para os períodos quente e frio. Esses valores estão de acordo com as eficiências típicas apresentadas por Van Haandel e Lettinga (1994). Já as LPBS não exibiram remoção significativa de DQO, pelo contrário, em L1 e L2 houve um acréscimo de DQO, enquanto L3 e L4 tiveram uma pequena remoção adicional de DQO com 27 e 37% respectivamente. A não remoção de DQO nas LPBS se deve a produção de matéria orgânica ocasionada pela elevada atividade fotossintética que essas lagoas mostram, sobretudo, L1 e L2. Esse comportamento também foi relatado por Dias *et al.* (2014) operando lagoas de fluxo contínuo. A não remoção adicional de DQO nas LPBS, em particular, as de menor profundidade, decorreu, da abundante presença de algas. Assim, raramente a DQO foi inferior a 100 mg.L^{-1} , corroborando com os resultados encontrados por Cavalcanti (2003).

Quanto ao padrão de lançamento da DQO, a resolução CONAMA nº 430/2011 não estabelece um valor teto a ser cumprido (BRASIL, 2011). Todavia, a nível estadual a norma COPAM 01/2008 em Minas Gerais estabelece para a DQO um limite de 180 mg.L^{-1} ou um tratamento com eficiência de no mínimo 55% e média anual igual ou superior a 65% para sistemas de esgotos sanitários (MINAS GERAIS, 2008). No Rio Grande do Sul, a CONSEMA 355/2017 informa a concentração máxima de lançamento da DQO de acordo com a vazão do efluente, variando de 330 a 150 mg.L^{-1} para uma vazão $Q < 200 \text{ m}^3/\text{dia}$ a $Q \geq 10.000 \text{ m}^3/\text{dia}$, respectivamente (RIO GRANDE DO SUL, 2017). Ou seja, apenas o UASB já seria suficiente para satisfazer a exigência da legislação para vazões inferiores a $200 \text{ m}^3/\text{dia}$. Entretanto, é importante destacar que devido às LPBS receberem um efluente com uma carga orgânica já reduzida, seu objetivo deixa de ser estabilização de matéria orgânica e passa a ser a remoção de patógenos e nutrientes.

No que refere aos SST o UASB apresentou 66 e 62% de remoção, para os períodos quente e frio respectivamente, eficiências essas, dentro da esperada para esse tipo de tratamento, conforme afirma Von Sperling (2017). Vale salientar que, a remoção de SST é de particular importância quando se objetiva realizar o pós-tratamento desse efluente em LP, dado que, uma boa remoção de SST contribui para redução da turbidez do afluente das lagoas, favorecendo a atividade fotossintética e com isso, a elevação do pH e posterior remoção de nutrientes. Da mesma forma que ocorreu para a DQO, as LPBS não se mostraram eficientes para remoção adicional de SST em todas as lagoas analisadas, onde a concentração de SST se elevou, especialmente, em L1 e L2 para os

períodos quente e frio, com exceção de L4 para o período frio. Esse comportamento também foi identificado por Pontes *et al.* (2017), que observaram tal comportamento operando lagoas de polimento com alimentação em fluxo contínuo e em regime de batelada. Pode-se atribuir essa ineficiência a presença de algas. Na Figura 7.1-4 estão os valores de SST durante os períodos quente e frio.



Assim como para o parâmetro DQO, também não existe uma concentração limite de lançamento para os SST na legislação federal. No Rio Grande do Sul, a CONSEMA 355/2017 estipula a concentração máxima de lançamento da SST de acordo com a vazão do efluente, variando de 140 a 50 mg.L⁻¹ para uma vazão $Q < 200$ m³/dia a $Q \geq 10.000$ m³/dia, respectivamente. O UASB apresentou concentração média de 114 e 87 mg.L⁻¹ respectivamente, para os períodos quente e frio, dessa forma, apenas o UASB já atenderia ao limite máximo estipulado pela resolução (RIO GRANDE DO SUL, 2017). Quanto às LPBS, no período quente essa concentração só foi atendida em L4 enquanto no período frio apenas L1 não atendem o limite máximo para vazões inferiores a 200 m³/dia.

Quanto à temperatura da fase líquida, as LPBS apresentaram uma variação entre 19 e 31°C conforme expõe a Tabela 7.1-2. No período quente variou entre 22 e 31°C e no período frio entre 19 e 28°C. Para ambos os períodos as temperaturas permaneceram abaixo do máximo estabelecido para o lançamento de efluentes líquidos, preconizado pela resolução CONAMA 430/2011, que estipula um limite máximo de 40°C (BRASIL, 2011).

Tabela 7.1-2 – Média e desvio padrão das temperaturas máximas e mínimas nas LPBS ao longo dos períodos quente e frio.

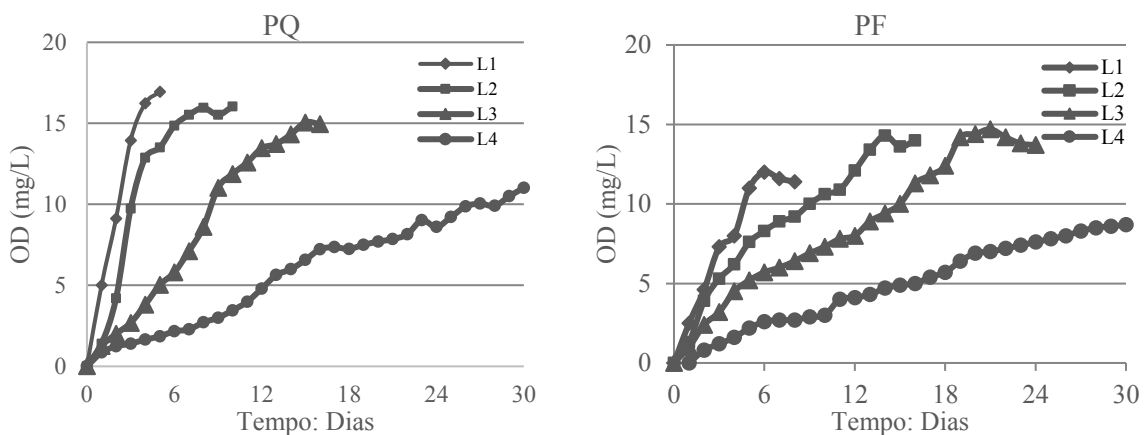
Período Quente	Mínima $\bar{x} \pm \sigma$	Máxima $\bar{x} \pm \sigma$	Período Frio	Mínima $\bar{x} \pm \sigma$	Máxima $\bar{x} \pm \sigma$
L1	23,2±1,1	29,8±1,0	L1	21,6±1,1	26,8±0,9
L2	23,9±0,7	28,8±0,7	L2	20,9±0,7	24,8±0,7
L3	24,0±0,8	28,4±0,9	L3	20,0±0,8	24,5±0,8
L4	24,3±0,7	28,1±0,6	L4	20,3±0,7	24,1±0,5

Fonte: Autor (2022)

7.1.3.2 Remoção de nutrientes

Em virtude das LPBS receberem um efluente com uma baixa concentração de matéria orgânica, advinda do reator UASB, foi possível a penetração da luz solar em toda a coluna de água, em específico L1, L2 e L3, acelerando a atividade de fotossíntese que prevalece sobre a oxidação biológica da matéria orgânica, o que acarreta na produção fotossintética de oxigênio. Se por um lado a intensa atividade algal causa elevados níveis de OD nas LPBS, por outro interferem na concentração de DQO. Por meio da Figura 7.1-5 percebe-se as médias diárias do OD nas quatro lagoas, observados no fundo das lagoas são crescentes ao longo da batelada para ambos os períodos analisados. Dessa forma, pode-se afirmar que em LPBS, independente da profundidade da lagoa e do período, seja quente ou frio, os níveis de oxigênio mantêm o ambiente aeróbio. Tão logo o efluente do UASB adentra à lagoa, os níveis de OD começam a elevarem-se, esses valores não retornam aos do dia anterior, mostrando-se sempre crescente, não havendo, portanto, depleção, apesar de consumo, em que quanto menor a profundidade da lagoa, mais rápido o oxigênio se eleva, independente do período.

Figura 7.1-5 – Variação do OD no decorrer das bateladas para as quatro lagoas e ambos períodos analisados.

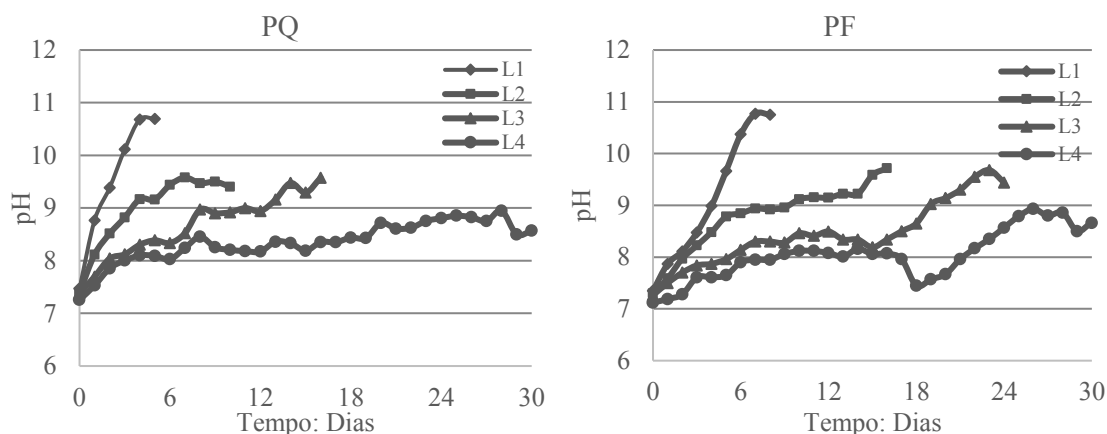


Fonte: Autor (2022)

Nota-se que todas as lagoas apresentam elevada concentração de OD, no fim do tratamento, inclusive, maior que o OD de saturação, em que para o período frio essa concentração seria de 8,4 enquanto para o período quente de 7,8 mg.L⁻¹. Tal fato justifica-se pela presença abundante de algas, representando assim, um estado de supersaturação temporária. Outro aspecto importante é que todas as lagoas exibem uma concentração de OD desde o início do tratamento, isto é, a taxa de fotossíntese sempre foi maior que a taxa de oxidação.

Assim, nas LPBS o oxigênio se eleva rapidamente em decorrência da predominância da fotossíntese sobre a oxidação do material orgânico, esse fator acarreta um elevado consumo de CO₂ causado pela fotossíntese. Dessa forma, o pH dessas lagoas tende a aumentar significativamente. Na Figura 7.1-6 observam-se as médias diárias dos valores de pH para as quatro lagoas e para os dois períodos analisados.

Figura 7.1-6 – Valores médios de pH para as quatro lagoas estudadas em ambos os períodos de monitoramento.



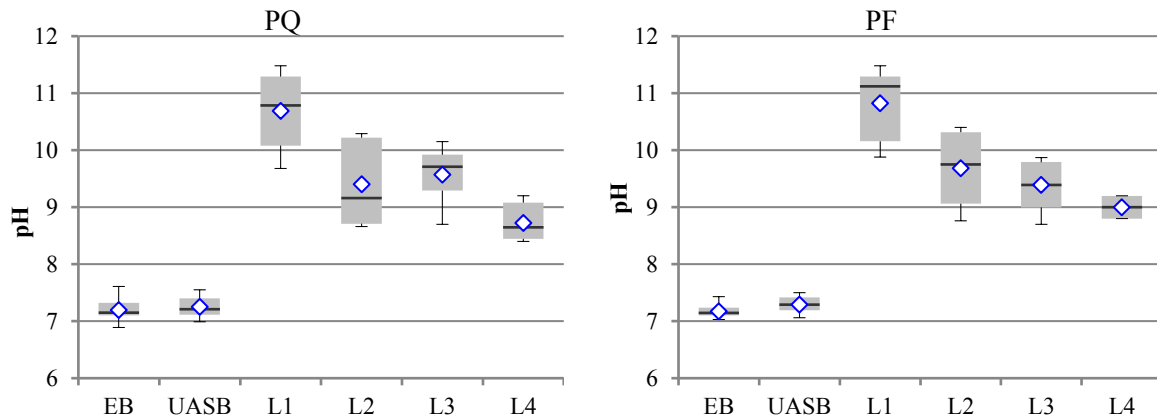
Fonte: Autor (2022)

O valor do pH é afetado pela remoção física e biológica de CO₂ positivamente, ou seja, dá-se o consumo de acidez para que o pH aumente, bem como de forma negativa pela dessorção de amônia, que acontece quando o pH é alto, aumentando a acidez. A remoção do CO₂ reduz a acidez em 2 meq.mmol⁻¹, conseqüentemente, acarretando na elevação do pH (CAVALCANTI *et al.*, 2001). De forma geral, a remoção de acidez prevalece, o que resulta no aumento do pH. Apesar da dessorção da amônia ampliar a acidez, afetando negativamente no pH, prevalecem as remoções física e biológica de CO₂ resultando na elevação do pH nas LPBS.

Na Figura 7.1-7 estão os valores de pH do EB e UASB, bem como para a saída de cada uma das LPBS tomando como base o TDH final apresentado na Figura 7.1-6. Verifica-se que, o pH do EB e do reator UASB é praticamente idêntico para ambos os

períodos, em torno de 7,2. Enquanto as LPBS apresentam valores elevados, próximo a 11 para L1, em torno de 9,5 para L2 e L3 para ambos os períodos, embora seja constatado que para o período frio seja necessário um TDH maior que para o período quente.

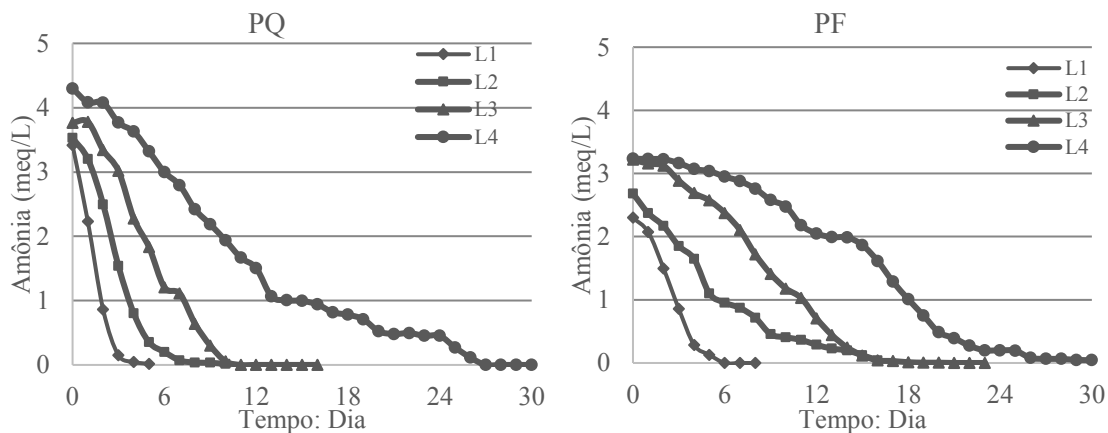
Figura 7.1-7 – Comportamento do pH nos dois períodos de monitoramento.



Fonte: Autor (2022)

Se por um lado o pH elevado é favorável a remoção de nutrientes, por outro, necessita-se de ajuste para atender os limites especificados pela resolução CONAMA nº 430/2011 que indica o limite máximo do pH para lançamento em 9,0 (BRASIL, 2011). Como na Figura 7.1-7, as LPBS com exceção de L4 no período quente, apresentam pH superior ao máximo permitido para lançamento, sendo necessária à sua correção para posterior lançamento. Na Figura 7.1-8 estão as concentrações médias diárias do nitrogênio amoniacal, para as quatro lagoas analisadas e para os dois períodos monitorados.

Figura 7.1-8 – Valores médios de Amônia para as quatro lagoas estudadas em ambos os períodos de monitoramento.

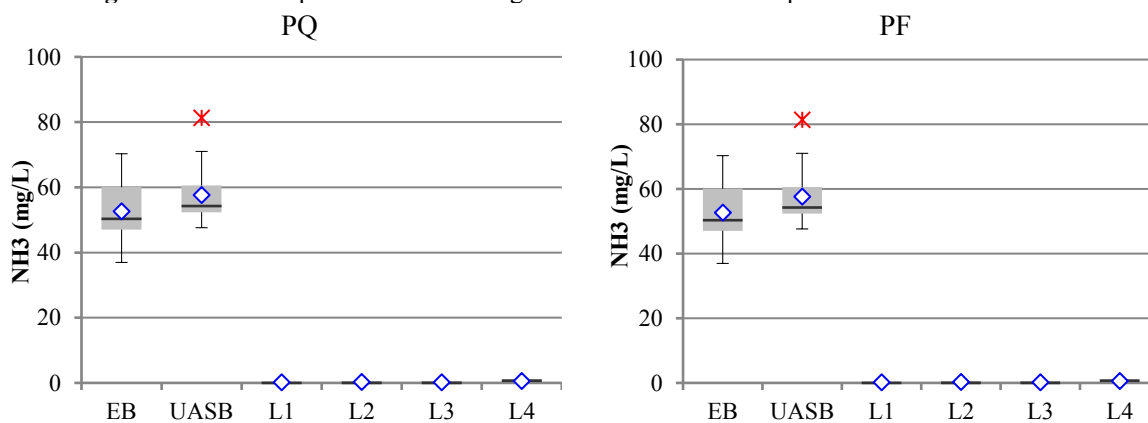


Fonte: Autor (2022)

Os dados apontam para uma estreita relação entre o pH e a concentração de amônia, sendo possível entender que, a remoção do nitrogênio amoniacal se dá via dessorção do gás amônia, posto que em LPBS não há nitrificação. Picot *et al.* (1991), trabalharam com lagoas de alta taxa na França e constataram que, o nitrogênio representa apenas 7% do peso seco da massa de algas. Descartando esse mecanismo como primordial para as LPBS. Morais, Santos e Van Haandel (2021) mostraram que, a remoção do nitrogênio em LPBS se deve ao desprendimento de amônia da fase líquida, sendo este o mecanismo predominante em elevados valores de pH e responsável pela remoção do nitrogênio.

De fato, comparando as Figuras 7.1-6 e 7.1-8 constata-se que à medida que o pH se eleva, a concentração de amônia é reduzida. Como se sabe a volatilização da amônia, decorre da mudança de pH causada pela fotossíntese. Onde a fotossíntese consome CO₂, ou ácido carbônico em sua forma hidratada, provocando um aumento no pH. A elevação do pH faz com que o amônio (NH₄⁺) seja convertido em sua forma neutra de amônia (NH₃), assim, essa pode então ser perdida por volatilização (SNIFFEN *et al.*, 2018). Na Figura 7.1-9 encontram-se os valores de nitrogênio amoniacal do EB e UASB, além do efluente final de cada uma das LPBS onde se utiliza o TDH final apresentado na Figura 7.1-8.

Figura 7.1-9 – Comportamento do nitrogênio amoniacal nos dois períodos de monitoramento.



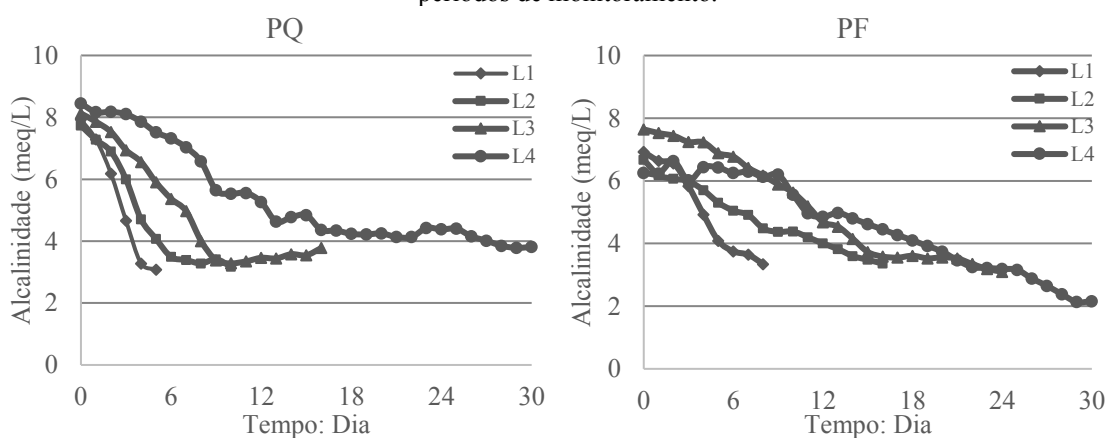
Fonte: Autor (2022)

Como esperado, o UASB não apresenta remoção de nitrogênio amoniacal. No que se refere à legislação federal, a CONAMA 430/2011 não aponta um padrão de lançamento para o nitrogênio amoniacal, deixando a critério do órgão ambiental local em função das características locais (BRASIL, 2017). Como se sabe, o nitrogênio amoniacal é potencialmente tóxico, assim, mesmo sem exigência de limite máximo para lançamento, tem que garantir que o corpo receptor a jusante não desenvolva toxicidade,

não promova mudança de classe no corpo receptor, tampouco reduza a concentração de oxigênio abaixo do padrão do rio. Assim, mesmo sem ser exigida uma concentração mínima para lançamento, o efluente só pode ser adicionado se não alterar a qualidade da água do corpo receptor. Algumas resoluções a nível estadual como a CONSEMA nº 355/2017 no Rio Grande do Sul podem exigir que as estações de tratamento atendam a uma concentração máxima de 20 mg.L^{-1} de nitrogênio amoniacal (RIO GRANDE DO SUL, 2017). Na Paraíba, a Norma Técnica nº 301/1988 informa o limite de nitrogênio amoniacal em 10 mg-N/L para lançamento em corpos hídricos contribuintes de lagoas ou lagoas ou estuários (PARAÍBA, 1988). Verifica-se assim, que as LPBS para ambos os períodos e todas as lagoas atenderam ao padrão exigido para o lançamento.

Dessa forma, pode-se afirmar que a amônia removida nas LPBS, se dá através da volatilização do gás amônia que ocorre em decorrência dos elevados valores de pH, além de ser justificado pela remoção praticamente proporcional da alcalinidade, como pode-se visualizar na Figura 7.1-10 onde se encontram as concentrações médias diárias da alcalinidade para as quatro lagoas nos dois períodos estudados.

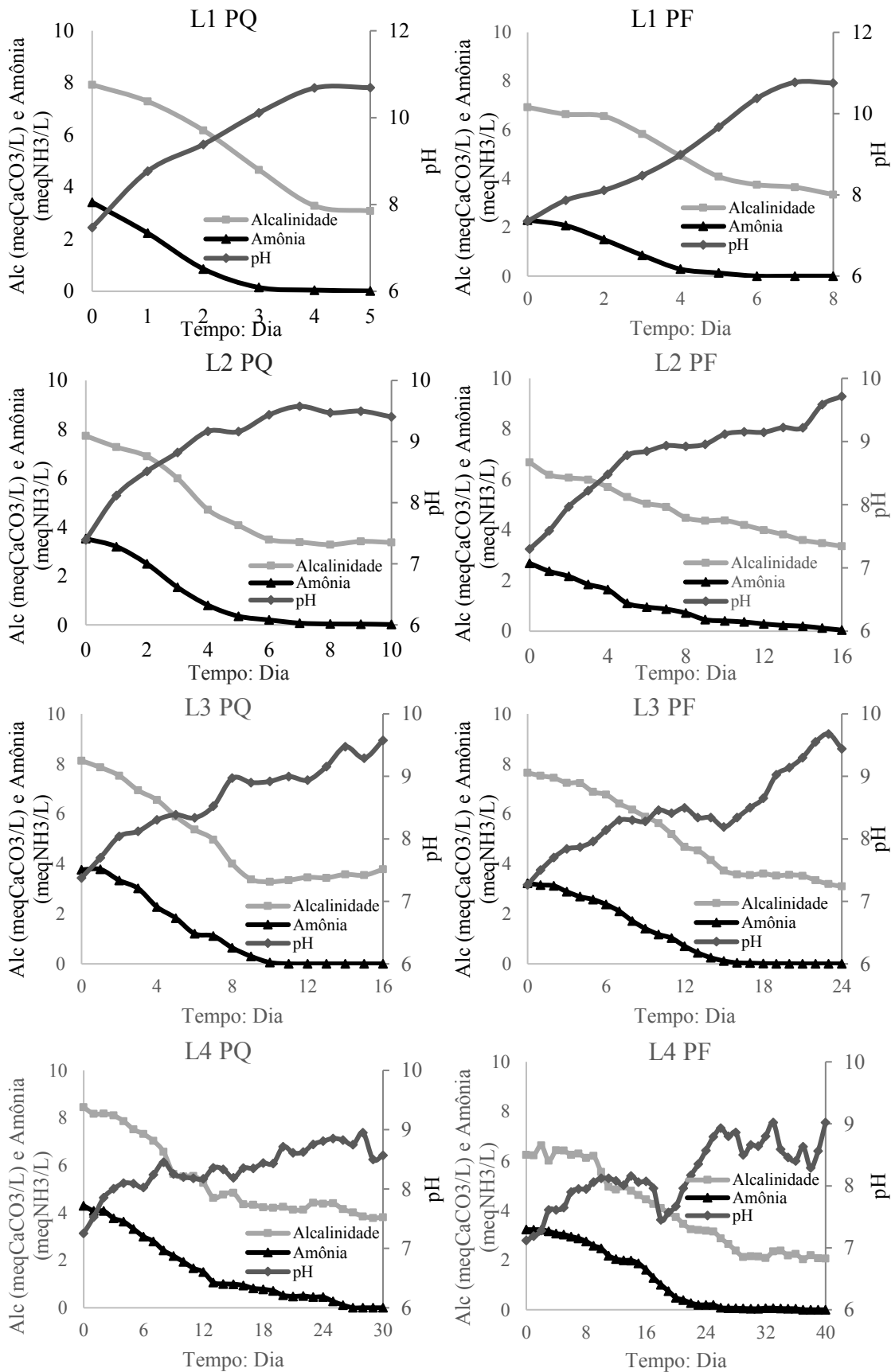
Figura 7.1-10 – Valores de médios da Alcalinidade para as quatro lagoas estudadas para ambos os períodos de monitoramento.



Fonte: Autor (2022)

Da mesma forma que para a amônia, a alcalinidade apresenta comportamento decrescente ao longo das bateladas, para as quatro lagoas estudadas e para os dois períodos. Fazendo-se uma análise minuciosa, as Figuras 7.1-6, 7.1-8 e 7.1-10 evidenciam-se que o pH, a amônia e a alcalinidade são fortemente correlacionadas como exibe a Figura 7.1-11. À medida que ocorre o aumento do pH nas lagoas, se observa uma redução na concentração de amônia e, praticamente na mesma proporção que se procede a dessorção da amônia à medida que o pH se eleva, a alcalinidade é consumida.

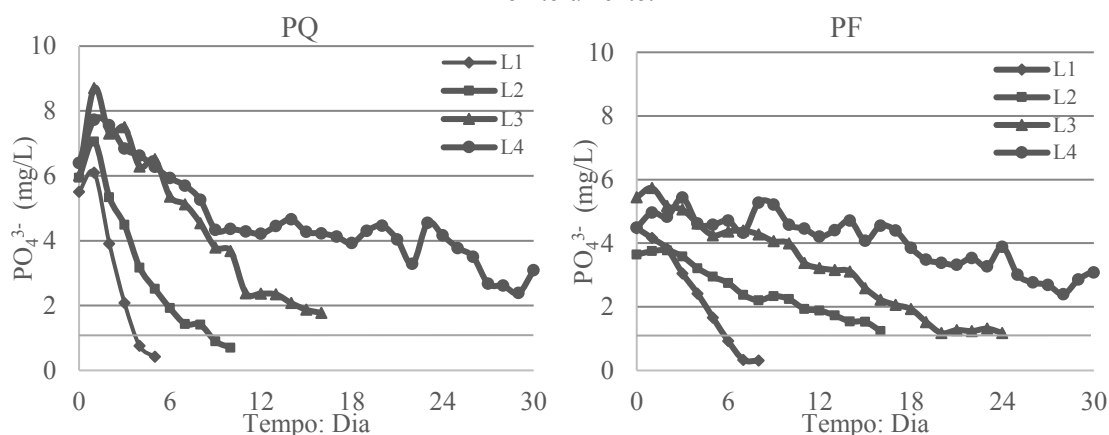
Figura 7.1-11 – Inter-relação entre pH Alcalinidade e Amônia ao longo do tempo em LPBS para ambos os períodos de monitoramento.



Fonte: Autor (2022)

Para o fósforo, de início estabeleceu-se que as concentrações de fósforo total eram praticamente idênticas às concentrações de ortofosfato, passando-se a usar o teste de ortofosfato. Na Figura 7.1-12, têm-se as médias diárias das concentrações de ortofosfato para as quatro lagoas em ambos os períodos de monitoramento.

Figura 7.1-12 – Valores médios de ortofosfato para as quatro lagoas estudadas em ambos os períodos de monitoramento.



Fonte: Autor (2022)

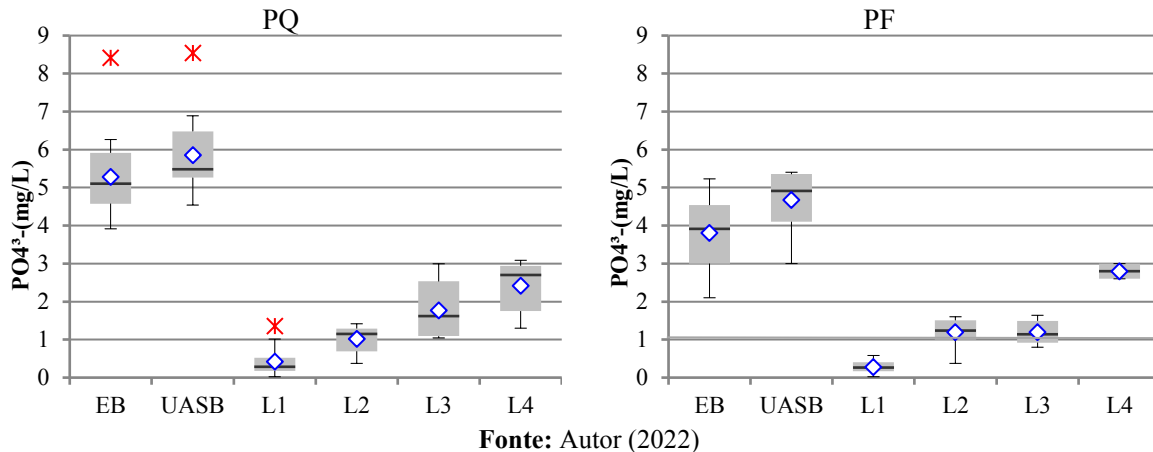
PO_4^{3-} A partir da Figura 7.1-12 percebe-se que a concentração de ortofosfato tem um aumento no primeiro dia nas LPBS, em que se justifica pela transformação de outras formas de fosfato em ortofosfato, após a concentração vai sendo reduzida com o aumento do TDH. Esse decréscimo transcorre de maneira mais rápida nas lagoas de menor profundidade. No período quente vê-se que as lagoas com menor profundidade possuem maiores eficiências de remoção de fósforo, com efluente final com concentração 0,4, 1,0, 1,7 e 2,4 respectivamente para L1, L2, L3 e L4, apresentando remoção média de 92, 83, 71 e 62%.

Ao se comparar as Figuras 7.1-6 e 7.1-12, pode-se constatar que o valor do pH da lagoa influi diretamente na concentração de ortofosfato, onde para o final de cada batelada o pH foi 10,7, 9,6, 9,5 e 8,7 respectivamente para as lagoas L1, L2, L3 e L4. Já no período frio, o mesmo comportamento observado no período quente, em que as menores profundidades apresentaram maiores eficiências de remoção. O efluente final teve concentração média de 0,3, 1,2, 1,2 e 2,8 respectivamente para L1, L2, L3 e L4, apresentando remoção média de 93, 66, 77 e 37%. O pH final foi de 10,8, 9,7, 9,2 e 9 para as lagoas L1, L2, L3 e L4, respectivamente.

Verifica-se que em LPBS o pH tende a elevar mais intensamente nas lagoas mais rasas. De acordo com Gonçalves *et al.* (2017), altos valores de pH são responsáveis pela remoção de amônia e precipitação de fosfato. Segundo Cavalcanti *et al.* (2001), sob

condições favoráveis (baixa carga orgânica, intensa radiação solar e alta temperatura) o consumo de dióxido de carbono causado pela atividade fotossintética é suficiente para elevar o pH para valores na faixa de 9 a 10, principalmente, em lagoas rasas. O que foi visto operando LPBS, principalmente, nas lagoas de menor profundidade (L1, L2 e L3). Van Haandel e Van de Lubbe (2019) reportam que, em pH acima de 9 a tendência da concentração de fósforo é de 1 mg.L^{-1} . Os resultados indicam que uma remoção significativa de ortofosfato é possível em LPBS quando, de fato se atinge essa faixa de pH. Nessa mesma linha, Von Sperling (2002) diz que a remoção de fósforo é mais dependente do pH do que a de nitrogênio, sendo necessário valores de pH acima de 9 para remoção por precipitação relevante. Na Figura 7.1-13 encontram-se os valores de ortofosfato no EB e UASB, e também para a saída de cada uma das LPBS onde se utiliza o TDH final apresentado na Figura 7.1-12.

Figura 7.1-13 – Comportamento do ortofosfato nos dois períodos de monitoramento.



Fonte: Autor (2022)

As maiores eficiências são para as lagoas mais rasas, independentemente do período. De acordo com Van Haandel e Lettinga (1994), o fosfato pode precipitar na forma de hidroxiapatita ou estruvita e em lagoas rasas, a remoção de fósforo pode ser elevada, o que de fato foi observado nesse trabalho. Descarta-se a absorção de fósforo como mecanismo principal de remoção de fósforo, uma vez que Powell *et al.* (2011) observaram que a absorção de fósforo por algas contribui com menos de 4% no peso total da massa de algas. Com isso, pode-se inferir que em por causa dos elevados valores de pH, a remoção de ortofosfato nas lagoas de polimento é via precipitação. Conforme apontam Santos, Santos e Van Haandel (2021) em estudo no mesmo sistema de LPBS, que atribuem a remoção de ortofosfato nessas lagoas a precipitação do fósforo na forma de hidroxiapatita de cálcio $\text{C}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$.

Albuquerque, Santos e Van Haandel (2021) em estudo comparativo do regime hidrodinâmico sobre LPFC e LPBS apontam que, a remoção de fosfato é parcial e tende a aumentar com o tempo de permanência em LPFC. Todavia, mesmo utilizando lagoas de 0,2 e 0,4 m, com um TDH de 16 dias em uma lagoa e 32 dias quando utilizado lagoas em série a eficiência não atingiu 60%. Nessa mesma linha, Mascarenhas *et al.* (2004) operando lagoas em fluxo contínuo e em série obtiveram uma remoção de fósforo de 41 e 58% para lagoas de 0,6 e 0,4 m, respectivamente.

Pontes *et al.* (2017), analisando lagoas de polimento em regime de bateladas, com TDH total de 8 dias, sendo que o afluente de uma lagoa permanecia por dois dias em uma lagoa de transbordo e seis na lagoa de polimento, enquanto o afluente da segunda lagoa permanecia os oito dias na lagoa de polimento, a profundidade utilizada foi de 0,45 m, identificaram uma eficiência de remoção de ortofosfato 43% e 57%, respectivamente nas lagoas 1 e 2.

Nos SLE a remoção média de fósforo situa-se próximo a 50% (VON SPERLING, 2017). Dessa forma, a utilização de LPBS em termos de eficiência de remoção de fósforo como de área necessária apresenta-se superior aos sistemas de lagoas de estabilização, bem como LPFC.

Já quando comparado aos sistemas projetados para remoção de fósforo, como o sistema de lodo ativado, as eficiências encontradas para as LPBS apresentam-se bem próximas, sobretudo, no período quente. De acordo com Van Haandel e Marais (1999), em lodo ativado, procura-se uma concentração final de fósforo menor que 1 mg.L^{-1} . Contudo, os autores ainda acrescentam que, nem sempre é possível. Para Van Haandel *et al.* (2009), as estações de tratamento de lodo ativado a concentração final de fósforo é na ordem de 1 a $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Von Sperling (2017) afirma que, esses sistemas podem apresentar eficiência de 75 a 88% de remoção de fósforo. Como no presente estudo, L1 e L2 apresentaram no período quente concentração final de ortofosfato em torno de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e eficiência de 92 e 83%, respectivamente. Da mesma forma, no período frio, L1, L2 e L3 com $0,3, 1,2, 1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ apresentam concentrações finais típica dos sistemas de lodo ativado.

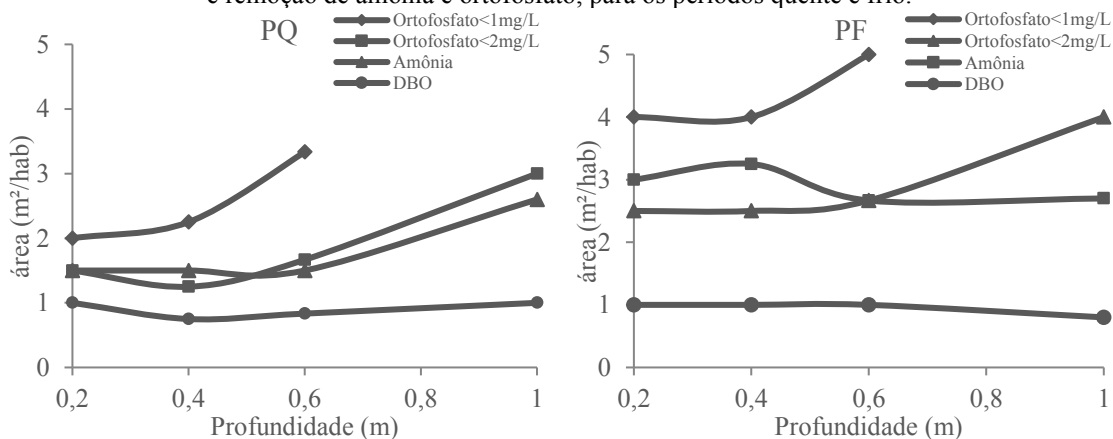
As menores remoções de ortofosfato são para L4, como era esperado pois, em decorrência da profundidade de 1m os raios solares não atingem todo o perfil da lagoa, assim, não ocorre elevada atividade fotossintética e conseqüentemente os valores de pH não se elevam como nas menores profundidades. O TDH nas LPBS para a remoção de fósforo foi menor no período de verão, onde a radiação solar foi mais intensa,

destacando-se as lagoas de menor profundidade, L1 e L2, com concentrações de fósforo inferiores a 1 mgP.L⁻¹.

Apesar da Legislação Federal não estabelecer padrões de lançamento de fósforo, algumas legislações a nível estadual apresentam requisitos de remoção de fósforo, como a CONSEMA 355/2017 no Rio Grande do Sul, que podem exigir que as estações de tratamento atendam a uma concentração máxima conforme a vazão do efluente, variando de 4 até 1 mg.L⁻¹ quando a vazão $Q < 1000$ até $Q \geq 10.000$ m³/dia respectivamente, ou eficiência mínima de 75%. Com base nessas informações, L1 e L2 se ajustaram os requisitos para o período quente, independente da vazão. Já considerando a vazão <1000 todas as lagoas para ambos os períodos se enquadram ao padrão de lançamento (RIO GRANDE DO SUL, 2017). Na Paraíba, a Norma Técnica nº 301/1988 o limite de fósforo total é 1,0 mg-P/L para lançamento em corpos hídricos contribuintes de lagoas ou lagunas ou estuários (PARAÍBA, 1988). Assim, L1 e L2 atingem a essa exigência em ambos os períodos, lembrando da necessidade de correção do pH para lançamento do efluente final.

A partir dos dados de TDH necessários para que haja remoção eficiente de DBO₅ (<30mg.L⁻¹), de amônia (<1mg.L⁻¹) e de ortofosfato (<1mg.L⁻¹ ou <2mg.L⁻¹) plotou-se na Figura 7.1-14 a área requerida para construção das lagoas em ambos os períodos, para que essas condições sejam atendidas. Para o ortofosfato atribuiu-se duas estimativas de remoção, uma vez que L4 não atingiu 1mg.L⁻¹, porém apresentou eficiência de remoção superior a 60% no período quente. Admitiu-se a estimativa para uma cidade pequena ou média, em que a contribuição de efluente doméstico por hab/dia é em torno de 100 L (VON SPERLING, 2017).

Figura 7.1-14 – Área per capita das LPBS em função da profundidade para remoção adicional de DBO₅, e remoção de amônia e ortofosfato, para os períodos quente e frio.



Fonte: Autor (2022)

Em SLE normalmente a área requerida é da ordem de 3 a 5 m²/hab (VON SPERLING, 2017). Assim, no período quente todas as profundidades de LPBS exigem uma demanda menor de área seja para remoção de DBO₅, amônia ou ortofosfato, que o uso de SLE. Já para o período frio, a área média requerida é bem maior para remoção de amônia e ortofosfato, ainda assim, dentro da faixa típica dos SLE, contudo, com eficiente remoção de fósforo, diferente dos SLE. Por outro lado, para que se atinja 30mg.L⁻¹ de DBO₅ não há interferência da profundidade da lagoa no TDH e, conseqüentemente, também na área demandada. Caso o objetivo do uso do sistema UASB + LPBS seja apenas a remoção adicional de matéria orgânica, a necessidade de área é de aproximadamente 25% da requerida nos SLE. Para remoção adicional de DBO₅ e amônia, a área demandada pela associação UASB + LPBS é apenas metade da área necessária para SLE mesmo esses sistemas apresentando eficiência máxima de mais ou menos 65%.

Na Figura 7.1-14 verifica-se que, em boa aproximação que a área necessária para remoção de amônia e atingir uma concentração residual de ortofosfato <2mg.L⁻¹ é muito próxima, principalmente para o período quente. Por outro lado, para que se atinja 1mg.L⁻¹, apenas as lagoas L1, L2 e L3 podem ser adotadas, sendo necessário uma área por volta de 60% maior para que se atinja 1mg.L⁻¹ tanto para o período quente quanto para o período frio.

Ao comparar a área requerida para se obter uma concentração de ortofosfato inferior a 1mg.L⁻¹ no sistema UASB + LPBS, apenas L1 e L2 estão dentro da faixa de área típica relata por Von Sperling (2017) para UASB + LP, ou seja, até 2,5 m²/hab.dia. É importante destacar que esses sistemas, são os LPFC, onde a remoção de fósforo é inferior à utilização de LPBS, assim, em uma área similar a eficiência é maior no último. O sistema UASB + LPBS apresentou os melhores resultados no verão, e para as lagoas com menor profundidade, L1, L2 e L3.

Quantitativamente, as lagoas L1, L2 e L3 necessitam de área cerca de 75% maior para remoção de ortofosfato, seja para atingir 1mg.L⁻¹ ou 2 mg.L⁻¹ para o período frio, que possui temperatura média de 21°C, ante o período quente que tem temperatura média de 25°C. Já para a amônia, para o mesmo conjunto de lagoas, é necessário o dobro da área para o período frio frente ao período quente.

Uma desvantagem do sistema UASB + LPBS encontra-se na área necessária, que apesar de ser inferior aos SLE dificulta sua aplicação em cidades de grande porte,

uma vez que a área necessária nesses grandes centros se torna um fator limitante. Contudo, para cidade de pequena e média população torna-se muito atraente, além de poder ser aplicado próximo de áreas urbanas. Assim, o uso do sistema UASB + LPBS fornece um efluente final com qualidade similar ou superior aos SLE e do UASB + LPFC, em um TDH bem menor, tendo como vantagem a eficiente remoção de nutrientes, tornando-se uma alternativa viável do ponto de vista técnico e ambiental.

7.1.4 Conclusões

Todas as lagoas apresentaram elevada remoção de DBO para ambos os períodos. Quanto a DQO e os SST as lagoas L1 e L2 demonstraram um aumento em decorrência da presença de biomassa algal.

O tratamento anaeróbio eficiente permite a elevação do pH nas LPBS independente do período do ano, processo favorecido em L1, L2 e L3. Acrescenta-se ainda que o pH do efluente tratado deve ser corrigido antes do lançamento em corpo receptor.

A remoção de amônia se deu completa em um curto TDH, independentemente da profundidade e do período do ano, contudo, verificou-se que é necessário o dobro do TDH para que se obtenha a mesma eficiência do período quente para o período frio.

A remoção de fósforo foi eficiente quando se utilizou lagoas com menores profundidades, 0,2, 0,4 e 0,6 m em ambos os períodos, embora, o processo seja favorecido durante o período quente, resultando em um menor TDH. Para que se atinja a concentração residual de ortofosfato de 1mg.L^{-1} é necessária uma área de aproximadamente 60% maior que a para 2mg.L^{-1} tanto para o período quente quanto para o período frio.

Quantitativamente, as lagoas L1, L2 e L3 necessitam de uma área cerca de 75% maior para remoção de ortofosfato, seja para atingir 1mg.L^{-1} ou 2mg.L^{-1} de concentração residual, para o período frio, que possui temperatura média de 21°C , ante o período quente que apresentou temperatura média de 25°C . Além disso, mostrou-se que LPBS mostrou remoção de ortofosfato muito superior aos SLE e LPFC.

No que se refere à sazonalidade, ela afeta diretamente o TDH necessário para que se obtenha um tratamento eficiente, aumentando a área demandada, em 75% para o

período frio, assim a utilização de UASB+LPBS torna-se mais indicado para localidades com temperaturas mais elevadas.

Quanto à área requerida, as LPBS necessitam de uma área similar as LPFC no período de verão e similar aos SLE no inverno. Tendo como vantagem a remoção de nutrientes que esses sistemas não apresentam eficientemente. Caso o objetivo das LPBS seja apenas a remoção adicional de matéria orgânica, a necessidade de área seria pelo menos um quarto dos SLE. Para remoção adicional de DBO₅ e amônia, a área demandada pela associação de reator UASB + LPBS é apenas metade da área necessária para SLE mesmo esses sistemas apresentando uma eficiência máxima próxima de 65%.

Apesar de elevada remoção de poluentes, especialmente DBO, nitrogênio e ortofosfato, a utilização de UASB + LPBS é mais indicada para localidades de média à baixa população, porque nos grandes centros urbanos a área necessária torna-se um fator limitante.

7.2 Determinação de constantes de transferência de compostos voláteis em lagoas de tratamento de esgotos

Do tópico 7.2 foi extraído o artigo “Determinação de constantes de transferência de compostos voláteis em lagoas de tratamento de esgoto” publicado na revista DAE.

MORAIS, C. E. P.; SANTOS, S. L.; VAN HAANDEL, A. Determinação de constantes de transferência de compostos voláteis em lagoas de tratamento de esgoto. *Revista DAE*: Edição especial, São Paulo, n. 229, março 2021.

RESUMO

Em lagoas que tratam águas residuárias há componentes voláteis em intercâmbio com gases na atmosfera. Os principais componentes são dióxido de carbono, oxigênio dissolvido e amônia. O intercâmbio destes compostos com o ar é importante porque afetam o pH e a disponibilidade de oxigênio dissolvido em lagoas de polimento. Uma investigação experimental demonstrou que a cinética de transferência dos compostos é regida pela lei de Fick, que afirma que a taxa de transferência é proporcional ao déficit, a diferença entre a concentração do composto volátil dissolvido e sua concentração de saturação. As constantes de transferência foram determinadas experimentalmente e as influências da temperatura e da profundidade foram estabelecidas. Em soluções supersaturadas os componentes tendem a se desprender como bolhas de gás, mas este desprendimento não se verifica para concentrações normalmente encontradas para O₂, CO₂ e NH₃ em lagoas de tratamento de esgoto.

Palavras-chave: Lagoas de polimento. Cinética de transferência. Compostos voláteis.

7.2.1 Introdução

Em lagoas de tratamento de águas residuárias há intercâmbio com a atmosfera de compostos voláteis: dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3), oxigênio dissolvido (OD), gás sulfídrico (H_2S) e metano (CH_4). Estes compostos são gases e tem uma solubilidade limitada em água, por isso tendem a se estabelecer na fase líquida uma concentração que está em equilíbrio com a concentração do gás no ar: a concentração de saturação. Se a concentração do gás dissolvido é temporariamente menor que a de saturação haverá absorção do gás pela fase líquida, caso contrário haverá transferência. No caso de amônia, gás sulfídrico e metano não há uma concentração mensurável no ar, de modo que só há dessorção destes gases. No caso de CO_2 e OD pode haver absorção ou dessorção, dependendo se as suas concentrações na lagoa estão sub ou supersaturadas em relação à concentração de saturação.

O intercâmbio de alguns componentes voláteis entre a lagoa e a atmosfera é importante, porque afeta diretamente vários parâmetros. Outros como metano e gás sulfídrico não afetam mensuravelmente parâmetros na lagoa, mas têm sua importância: o metano é um gás do efeito estufa, 21 vezes mais danoso que o CO_2 (YVON-DUROCHER, 2014) e o gás sulfídrico é o responsável principal por odores terríveis que lagoas podem exalar. Contudo, como estes componentes não têm efeito sobre as variáveis nas lagoas não serão considerados neste trabalho.

No caso de OD a absorção de oxigênio enquanto a lagoa está sub saturada ajuda a manter o ambiente da lagoa aeróbio, o que facilita a produção de um efluente com baixo teor de material orgânico biodegradável. Se uma lagoa recebe um efluente com uma concentração elevada de material orgânico, a taxa de oxidação (consumidora de OD) será grande em comparação com a taxa de fotossíntese (produtora de OD). Nestas condições a concentração de OD tende a ser baixa, mas poderá ser mantida uma concentração de OD pelo processo de absorção, apesar do consumo líquido de OD na lagoa. Caso a absorção de OD não seja suficiente para manter oxigênio dissolvido na lagoa, um ambiente anaeróbio se estabelecerá, e a remoção do material orgânico procederá via a digestão anaeróbia. Se na lagoa há mais fotossíntese que oxidação, há produção biológica de oxigênio e a concentração de OD tende a aumentar, possivelmente chegando acima da concentração de saturação, o que leva à dessorção de OD. Se o grau de supersaturação for grande, pode haver formação de bolhas de oxigênio que emergem da fase líquida e na sua trajetória ascendente tendem a se agregar a flocos

de algas, formando assim uma camada superficial de sólidos sobre a lagoa, prejudicando a transparência e, portanto, o processo de fotossíntese na lagoa.

No caso de CO_2 e NH_3 o intercâmbio causa variação do pH. O CO_2 em efluente anaeróbio normalmente está supersaturado com CO_2 (equilíbrio com biogás) e a consequente dessorção tende a aumentar o pH (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). A transferência de NH_3 é equivalente à adição de um ácido forte: aumenta a acidez e diminui a alcalinidade de modo que o pH tende a diminuir (PIVELI e KATO, 2006).

Normalmente é de interesse aumentar o pH em lagoas para que se torne viável a remoção de nutrientes (SANTOS e VAN HAANDEL, 2021). A remoção de nutrientes em lagoas de tratamento é particularmente importante se o efluente está sendo tratado para ser lançado em águas de superfície, o que geralmente acontece, principalmente nas regiões do interior do país. A remoção de nutrientes de lagoas de tratamento pelo aumento do pH na prática é a alternativa mais plausível para evitar a eutrofização calamitosa que está se observando em quase todas as águas de superfície no País.

A supersaturação de CO_2 e NH_3 nas lagoas de polimento também pode formar bolhas de gás que se desprendem da fase líquida e a concentração para que tal fenômeno ocorra é investigada no presente trabalho.

7.2.1.1 Modelo de intercâmbio de componentes voláteis

A taxa de transferência de um componente volátil dissolvido num líquido em contato com uma fase gasosa pode ser descrita pela lei de Fick, que expressa que a taxa é proporcional com o grau de supersaturação na fase líquida:

$$r_d = (dC/dt)_a = k_d(C_s - C) \text{ (Equação 7.2.1)}$$

Em que:

$r_d = (dC/dt)_a$ = taxa de transferência de C para a fase gasosa (mg/L/h)

k_d = constante de transferência (h)

C_s = concentração de saturação do componente volátil

C = concentração momentânea do componente volátil na superfície do líquido

A Equação (7.2.1) mostra que não há transferência ($r_d = 0$) quando a concentração do componente volátil é igual à concentração de saturação, que é a

concentração de equilíbrio entre as fases líquida e gasosa (o ar). Se a concentração do componente na fase líquida for menor que a saturação a taxa de transferência é negativa: a solução é sub saturada e há absorção de modo que a concentração do componente dissolvido aumenta. Se a concentração for supersaturada a taxa de transferência é negativa: há transferência do componente volátil da fase líquida para a atmosfera, que é expressa pela mesma Equação (7.2.1). Todavia se a concentração dos compostos voláteis é muito maior que a saturação a lei de Fick deixa de ser válida e os compostos se desprendem como bolhas de gás subindo na fase líquida, como se vê ao abrir uma garrafa de champanhe ou refrigerante, onde bolhas de CO₂ se desprendem da fase líquida.

A constante de transferência pode ser determinada experimentalmente ao observar a concentração do composto C em função do tempo em uma solução sub ou supersaturada. Pela integração da Equação (7.2.1) tem-se no caso de uma concentração uniforme de C na fase líquida:

$$\text{Ln}((C_s - C)/(C_s - C_o)) = - k_{dt} \text{ (Equação 7.2.2)}$$

Em que:

C_o = concentração inicial de C

t = tempo

Aplicando a Equação (7.2.2) para os componentes voláteis OD, CO₂ e NH₃ vem:

$$\text{Ln}([(OD)_s - [OD])/([OD)_s - [OD]_o)] = - k_{do}t \text{ (Equação 7.2.2a)}$$

$$\text{Ln}([(CO_2)_s - [CO_2])/([CO_2)_s - [CO_2]_o)] = - k_{dc}t \text{ (Equação 7.2.2b)}$$

$$\text{Ln}([NH_3]/[NH_3]_o) = - k_{dn}t \text{ (Equação 7.2.2c)}$$

Em que:

k_{do}, k_{dc} e k_{dn} = constantes de transferência de OD, CO₂ e NH₃, respectivamente

Índice “s” e “o” indicam valores de saturação e iniciais

Como absorção e transferência (transferência) são fenômenos que ocorrem na superfície da fase líquida e para um determinado volume a área é inversamente proporcional com a profundidade da fase líquida, se a área não varia com a profundidade. Pode-se então esperar que o valor das constantes seja inversamente proporcional com a profundidade:

$$k_{dh} = k_{d1}/H \text{ (Equação 7.2.3)}$$

Em que:

k_{dh} = valor da constante a uma profundidade qualquer H

k_{d1} = valor da constante a uma profundidade H = 1 m

H = profundidade da fase líquida

A constante também depende da temperatura. Supondo uma dependência tipo Arrhenius, que tem sido observada por vários pesquisadores, vem:

$$k_{dT} = k_{d20}\theta^{(T-20)} \text{ (Equação 7.2.3a)}$$

Em que:

k_{dT} = valor da constante a uma temperatura qualquer (°C)

k_{d20} = valor da constante a uma temperatura padrão de 20 °C

T = temperatura da fase líquida (°C)

θ = coeficiente de dependência da temperatura

Assim tem-se para qualquer profundidade e temperatura que:

$$k_{dTh} = (k_{d20,1}/H)\theta^{(T-20)} \text{ Equação (7.2.3b)}$$

Em que:

k_{dTh} = constante de transferência para uma determinada temperatura e profundidade

$k_{d20,1}$ = constante de transferência para condições padrão (t = 20°C; H = 1 m)

Portanto para saber o valor da constante de transferência de um componente volátil para qualquer profundidade é necessário saber seu valor para um determinado valor da temperatura e da profundidade e a dependência do valor da constante da temperatura e da profundidade.

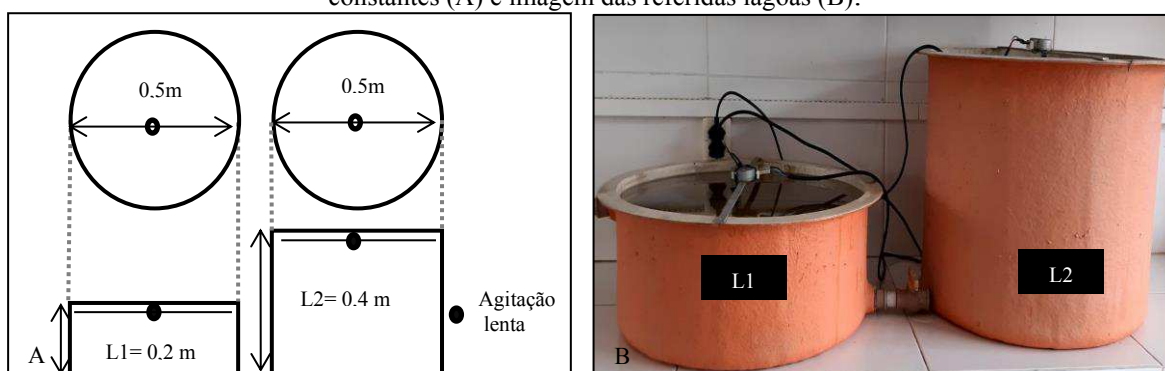
7.2.2 Materiais e Métodos

Realizou-se uma investigação experimental para determinar a influência da profundidade e da temperatura do líquido em lagoas em escala piloto, sobre o valor das constantes de transferência dos três componentes voláteis. Na primeira fase da investigação usou-se concentrações dos compostos voláteis na faixa de valores normalmente encontradas no afluente de lagoas de polimento. Numa segunda fase usou-

se valores maiores dos compostos para estabelecer a que concentração a supersaturação levava à formação de bolhas de gás que se desprendem.

A Figura 7.2-1 mostra uma representação esquemática do experimento construído para determinar o valor das constantes na primeira fase e a concentração mínima para formação de bolhas se desprendendo na segunda fase. Colocou-se água em modelos de lagoas com 0,20 (L1) e 0,40 (L2) m de profundidade e diâmetro de 0,50 m (volumes de 40 e 80L, respectivamente), mantendo-se temperaturas controladas de 20 e 30°C para oxigênio dissolvido e dióxido de carbono e 20 e 27,5°C para amônia.

Figura 7.2-1 – Representação esquemática das lagoas utilizadas nos ensaios de determinação das constantes (A) e imagem das referidas lagoas (B).



Fonte: Autor (2022)

Dependendo da finalidade do teste adicionava-se a água concentrações conhecidas de um dos três componentes voláteis (CO_2 , NH_3) e, após eventual correção do pH, era observado a variação da concentração dos componentes voláteis em função do tempo, o que permitia calcular o valor das constantes. Para determinar o valor das constantes de transferência convém realizar experimentos em reatores operados em regime de batelada, onde a concentração do componente volátil varia com o tempo da maneira prevista nas Equações (7.2.2a, 7.2.2b e 7.2.2c).

7.2.2.1 Constante de transferência de oxigênio dissolvido, k_{dO}

Para determinar a constante de absorção de OD eliminou-se o OD da água mediante a adição de sulfito de sódio, tendo-se adicionado antes 50 mg/L de cloreto de cobalto (CoCl_2) que catalisa a oxidação de sulfito pelo OD (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999). Observou-se então o valor da concentração de OD nas lagoas, enquanto se aplicava suave agitação para uniformizar a concentração de OD. A concentração de OD foi monitorada com auxílio do medidor multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO, com dados registrados a cada 10 minutos. De posse dos dados,

utilizou-se então a Equação (7.2.2a) para calcular o valor da constante nas lagoas. A concentração de saturação de oxigênio para os experimentos, a 550 metros acima do nível do mar, foi 8,5 e 7,1 mg/L, para as temperaturas de 20 e 30°C, respectivamente.

O efeito da agitação foi avaliado na constante de absorção, assim, da mesma forma que se procedeu para determinação da constante de absorção com agitação seguiu-se para as lagoas sem agitação.

O experimento era repetido com uma solução supersaturada de oxigênio criado com peróxido de hidrogênio que era decomposto em água e oxigênio nos tanques por adição de óxido de manganês, criando-se assim, uma solução com uma alta concentração de oxigênio dissolvido.

7.2.2.2 Constante de transferência de dióxido de carbono, k_{dc}

Para determinar a constante de transferência de CO_2 preparou-se uma solução supersaturada do gás na água nos modelos de lagoas, dissolvendo 20 mmol/L de $NaHCO_3$ e baixando o pH para aproximadamente 5,5 transformando-se grande parte do bicarbonato em CO_2 e criando-se uma solução supersaturada deste gás. Os valores de pH e temperatura foram monitorados com auxílio do medidor multiparâmetro Hanna 98196 pH/ORP/DO, sendo registrados a cada hora e a alcalinidade foi determinada segundo metodologia descrita por Buchauer (1998).

De posse dos dados experimentais calculou-se a constante de transferência de CO_2 pelo seguinte procedimento:

(7) Loewenthal e Marais (1976) definiram a alcalinidade e a acidez de uma água como:

$$Alc = 2[CO_3^{=}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] \text{ (Equação 7.2.4)}$$

$$Ac = 2[CO_2] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-] \text{ (Equação 7.2.5)}$$

Na faixa de pH = 5 a pH = 9 (que foi a faixa utilizada no experimento) os valores das concentrações de H^+ e OH^- são muito pequenas e em boa aproximação se tem:

$$Alc = 2[CO_3^{=}] + [HCO_3^-] \text{ (Equação 7.2.4a)}$$

$$Ac = 2[CO_2] + [HCO_3^-] = [CO_2](2+K_1/[H^+]) \text{ (Equação 7.2.5a)}$$

(8) As Equações (7.2.4a e 7.2.5a) podem ser reescritas como a Equação de Deffeyes:

$$Alc \approx Ac[1+2.10^{(pH-pK_2)}]/[1+2.10^{(pK_1-pH)}] \quad (5 < pH < 9) \text{ (Equação 7.2.6)}$$

- (9) Para diferentes valores do pH e o valor médio da alcalinidade medidos em uma batelada de água com CO₂ supersaturado, calcula-se a acidez com Equação (7.2.6);
- (2) Calcula-se a concentração de CO₂: $CO_2 = Ac/(2+10^{(pH-pK^1)})$;
- (4) Plota-se, $\ln[(CO_{2,t} - CO_{2,t+1})/(CO_{2,0}-CO_{2,s})]$ em função do tempo de transferência;
- (5) Estabelece a declividade da reta que melhor descreve a tendência que é o valor da constante de transferência.

O experimento era realizado com duas concentrações iniciais de CO₂, um com um valor compatível com a concentração de CO₂ no efluente de um UASB tratando esgoto (CO₂ = 5 meq/L) e outro com uma concentração 10 vezes maior para avaliar a possibilidade de formação de bolhas de CO₂ na fase líquida.

7.2.2.3 Constante de transferência de amônia, k_{dn}

A solução supersaturada de NH₃ era preparada da seguinte maneira. Aumentava-se o pH da água até um valor de 12 aproximadamente usando hidróxido de sódio, o que resultou na precipitação de carbonato de cálcio. Depois de deixar a água 24 horas, separa-se o sobrenadante e adiciona-se 100 mgN/L na forma de bicarbonato de amônia e transferiu-se esta solução para os tanques de transferência. Os valores da constante de transferência são obtidos como se segue:

1. Para as diferentes profundidades determina-se o pH, a concentração de amônio total ($N_{tot} = NH_4^+ + NH_3$) e a alcalinidade em função do tempo e calcula-se a concentração de amônia (NH₃).
1. Calcular para cada intervalo de tempo a razão $\Delta NH_3/\Delta t = (NH_{3,i+1}-NH_{3,i})/(t_{i+1}-t_i)$.
2. Calcular os valores de k_{dn} para os diferentes intervalos com auxílio da Eq (7.2c).
3. Determinar a constante para diferentes profundidades e temperaturas
4. Verifica-se se a diminuição observada da alcalinidade é compatível com a diminuição de $[NH_3] + [NH_4^+]$.

Novamente realizou-se dois experimentos um com uma concentração inicial de amônia com um valor compatível com a concentração de CO₂ no efluente de um UASB tratando esgoto (amônia \approx 4 meq/L) e outro com uma concentração 5 vezes maior para avaliar a possibilidade de formação de bolhas de NH₃ na fase líquida.

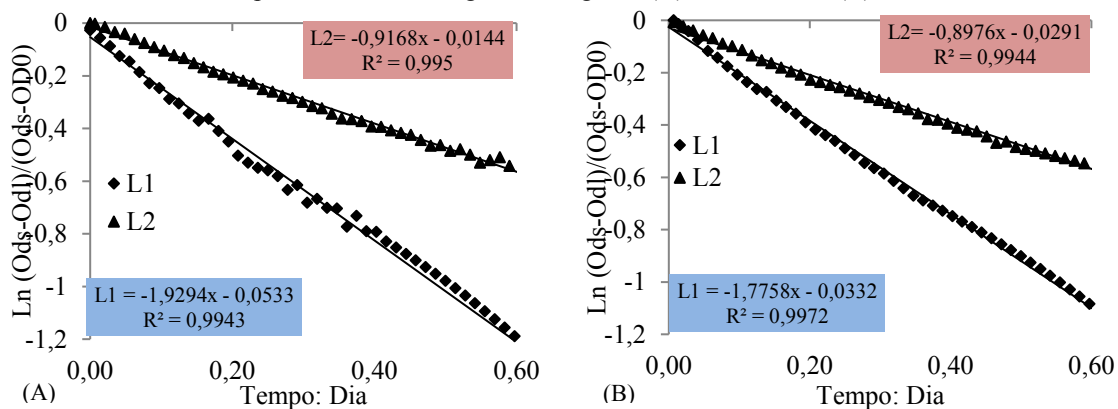
7.2.3 Resultados

7.2.3.1 Constante de Transferência de O₂

Na Figura 7.2-2 pode se observar o gráfico de $\text{Ln}\{[(\text{OD})_s - (\text{OD})]/[(\text{OD})_s - (\text{OD})_0]\}$ em função do tempo para profundidades de 0,2 e 0,4 m e temperaturas controladas de 20 e 30 °C. Pode-se notar que em todos os casos os valores experimentais plotam sobre uma reta e a declividade desta reta é igual a constante de transferência (Eq. 7.2a). Portanto, a lei de Fick foi observada em todos os casos. Com os resultados do experimento de O₂ foi possível traçar retas, que permitia estabelecer os valores para as diferentes profundidades e temperaturas. Com estes valores e as Equações (7.3a e 7.3b) pode se derivar a expressão geral para a absorção de OD em lagoas:

$$\text{OD subsaturado: } k_{d\text{OTh}} = 1,001^{(t-20)} * 0,374/H \text{ (Equação (7.2.7))}$$

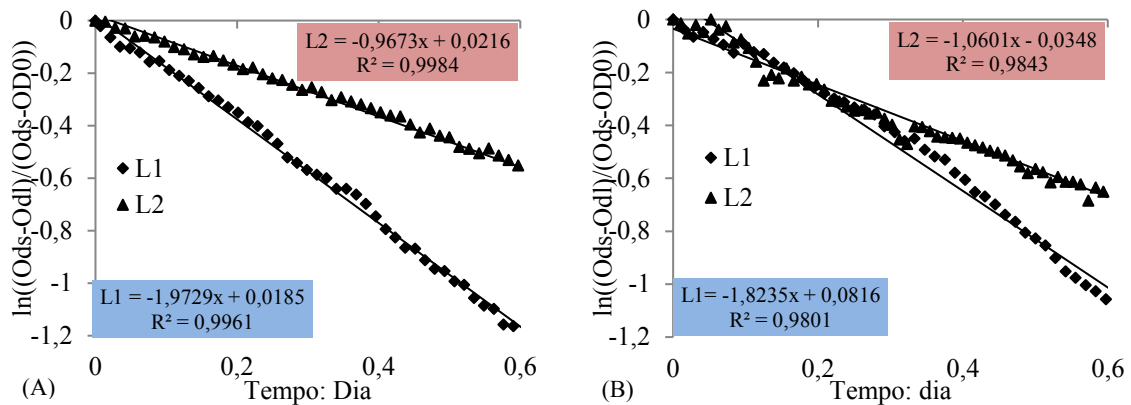
Figura 7.2-2 – Experimento para determinar a constante de absorção de oxigênio a 20°C para as duas profundidades de lagoa investigadas (A) e a 30°C em (B).



Quando o experimento foi repetido com soluções supersaturadas de OD, da mesma forma que se procedeu com o experimento subsaturado conforme pode-se observar na Figura 7.2-3. Verifica-se que em todos os casos os valores experimentais plotam sobre uma reta e a declividade desta reta é igual a constante de transferência (Eq. 7.2a). A variação também pôde ser descrita com a lei de Fick, mas neste caso o valor da constante determinada foi um pouco diferente:

$$\text{OD supersaturado: } k_{d\text{OTh}} = 1,001^{(t-20)} * 0,391/H \text{ (Equação 7.2.8)}$$

Figura 7.2-3– Experimento de transferência a 20°C para as duas profundidades de lagoa investigadas (A), e a 30°C em (B).



Assim, a melhor estimativa para a constante de transferência de oxigênio dissolvido em lagoas é dada por:

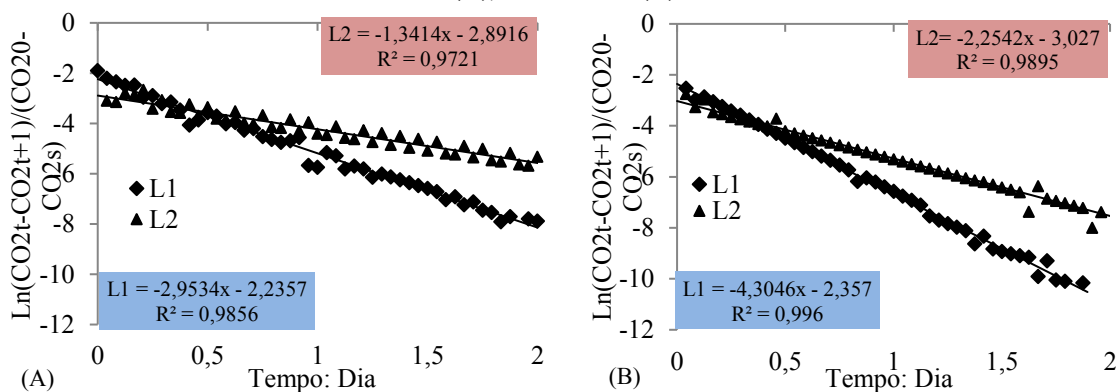
$$k_{doTh} = 1,001^{(t-20)}0,382/H \text{ (Equação 7.2.9)}$$

7.2.3.2 Constante de Transferência de CO₂

A constante de transferência de dióxido de carbono obtida foi conseguida com soluções supersaturadas do gás em tanques de água com profundidades de 0,2 e 0,4 m. Novamente se estabeleceu a validade da lei de Fick pela Equação (7.2.2b). Usando-se os dados experimentais obteve-se retas como mostrado na Figura 7.2-4 e calculou-se a constante de transferência em função da profundidade e da temperatura:

$$k_{dcTh} = 1,05^{(t-20)}*0,563/H \text{ (Equação 7.2.10)}$$

Figura 7.2-4 – Experimento de transferência a 20°C para as duas profundidades de lagoa investigadas (A), e a 30°C em (B).



7.2.3.3 Constante de Transferência de NH₃

Para determinação da constante de transferência de amônia, Nas Tabelas 7.2.1 e 7.2.2 estão dispostos os resultados obtidos para determinação da constate de

transferência de NH₃ na temperatura 1 (20°C) nas duas lagoas, respectivamente, 0,2 e 0,4 m.

Tabela 7.2.1 – Valores das constantes de transferência de NH₃ obtidos a partir dos valores do pH, concentração de amônia total e amônia na Lagoa de 0,2 m na temperatura 1.

Tempo (dia)	pH	Alc (meq/L)	NH ₃ tot (mg/L)	NH ₃ (mg/L)	rdN	KNH ₃
0	9,26	8,26	54,04	22,48	-	-
1	8,80	8,10	40,99	8,12	13,05	1,607
2	8,62	7,30	36,96	5,19	4,03	0,778
3	8,54	7,09	32,48	3,88	4,48	1,154
4	8,49	6,76	29,12	3,14	3,36	1,069
5	8,44	6,23	26,99	2,63	2,13	0,810
6	8,39	5,85	25,20	2,21	1,79	0,811
7	8,35	5,59	23,52	1,90	1,68	0,886

Tabela 7.2.2 – Valores das constantes de transferência de NH₃ obtidos a partir dos valores do pH, concentração de amônia total e amônia na Lagoa de 0,4 m na temperatura 1.

Tempo (dia)	pH	Alc (meq/L)	NH ₃ tot (mg/L)	NH ₃ (mg/L)	rdN	KNH ₃
0	9,5	8,5	54,15	29,95	-	-
1	9,47	7,5	43,68	23,41	10,47	0,447
2	9,35	6,7	38,64	18,05	5,04	0,279
3	9,23	6,5	34,72	13,86	3,92	0,283
4	9,14	6	30,24	10,61	4,48	0,422
5	9,05	5,8	27,44	8,37	2,80	0,334
6	8,96	5,6	22,40	5,89	5,04	0,855
7	8,9	5,5	19,04	4,52	3,36	0,744

Nas Tabelas 7.2.3 e 7.2.4 estão dispostos os resultados obtidos para determinação da constante de transferência de NH₃ na temperatura 2 (27,5°C) nas duas lagoas, respectivamente, 0,2 e 0,4 m.

Tabela 7.2.3 – Valores das constantes de transferência de NH₃ obtidos a partir dos valores do pH, concentração de amônia total e amônia na Lagoa de 0,2 m na temperatura 2.

Tempo (dia)	pH	Alc (meq/L)	NH ₃ tot (mg/L)	NH ₃ (mg/L)	rdN	KNH ₃
0	9,54	9,2	55,8	38,97		
1	9,22	7,5	33,3	17,52	22,48	1,283
2	9,04	6,9	18,7	7,91	14,60	1,845
3	8,8	6,4	11,6	3,44	7,11	2,068
4	8,7	6,3	7,2	1,81	4,37	2,409
5	8,6	6,2	5,1	1,07	2,12	1,981

Tabela 7.2.4 – Valores das constantes de transferência de NH₃ obtidos a partir dos valores do pH, concentração de amônia total e amônia na Lagoa de 0,4 m a 27,5°C.

Tempo (dia)	pH	Alc (meq/L)	NH ₃ tot (mg/L)	NH ₃ (mg/L)	rdN	KNH ₃
0	9,5	9,5	54,99	37,34		
1	9,30	8,5	36,96	21,13	18,03	0,854
2	9,18	7,7	27,33	13,75	9,63	0,701
3	9,11	7,5	19,50	9,02	7,83	0,867
4	9,03	7	13,40	5,59	6,10	1,091
5	8,99	6,8	8,00	3,16	5,40	1,708

Os resultados dos experimentos mostram uma relação inversamente proporcional com a profundidade, tal fato também foi reportado por Cavalcanti (2009). A partir dos resultados obtidos na temperatura padrão de 20°C para as duas profundidades analisadas, pode-se extrapolar o valor da constante para uma profundidade de 1 m obtendo-se um valor aproximado da constante de transferência de 0,20 dia⁻¹. Por meio da correlação entre os resultados experimentais da constante de transferência com as duas profundidades analisadas e utilizando a equação (7.2.3a) observa-se a influência da profundidade como:

$$K_{dn} = \frac{0,198}{H} \text{ (Equação 7.2.11)}$$

Para determinar o efeito da temperatura no valor da constante a partir da equação 7.2.3b, foi constatado que no intervalo de temperatura investigado a constante praticamente dobrou, assim, a expressão para a constante de transferência de NH₃ pode ser expressa em função da temperatura (T em Celsius) e da profundidade (H em metros) por meio da equação (7.2.3c) da seguinte forma:

$$K_{dnTh} = \frac{0,198 * 1,095^{(t-20)}}{H} \text{ (Equação 7.2.12)}$$

Os dados obtidos mostram com boa aproximação que as constantes de absorção e transferência são inversamente proporcionais a profundidade, ou seja, quanto menor profundidade maior será a velocidade de transferência e/ou absorção. Com o aumento da temperatura, dadas praticamente as mesmas condições iniciais para o teste de transferência de amônia, foi perceptível que em um tempo bem menor (dois e três dias, respectivamente para as lagoas de 0,2 e 0,4m), obteve-se valores de amônia total inferior ao teste a 20°C nas mesmas profundidades, explicitamente, refletiu-se na constante, que teve seu valor duplicado.

7.2.3.4 Determinação da faixa de validade da Lei de Fick

Realizaram-se testes com soluções supersaturadas dos três componentes voláteis. Na transferência do OD iniciou-se com uma concentração de aproximadamente 50 mg/L, e foi possível verificar que houve uma rápida transferência em decorrência do grande desprendimento de bolhas de oxigênio. Observou-se que a lei de Fick é obedecida quando a concentração de OD se torna inferior a 35 mg/L, como pode-se observar na Figura 7.2-5. Na Figura 7.2-5A plotou-se a concentração medida de OD em função do tempo. Na Figura 7.2-5B plotou-se o valor de $\ln\left(\frac{[OD]_s - [OD]}{[OD]_s - [OD]_0}\right)$ em função do tempo. Os dados só plotam numa reta para $[OD]_0 < 35$ mg/L, o que representa o limite da validade da lei de Fick. Verifica-se que a parte linear da Fig. 7.2-5B apresenta grande similaridade com a obtida na Fig. 7.2-2 (A e B). Na prática, a concentração de OD em lagoas de polimento frequentemente pode ficar acima da concentração de saturação (7-8 mg/L), mas dificilmente chega a um valor de 35 mg/L. Portanto, pode-se afirmar que a transferência de oxigênio em lagoas de tratamento se dá de acordo com a lei de Fick.

Para a transferência de CO_2 iniciou-se o teste com uma concentração de aproximadamente 80 meq/L. Os resultados estão na Figura 7.2-6. Pode-se observar que inicialmente a transferência de CO_2 ocorre aceleradamente, mas quando a concentração alcança 40 meq/L começa se comportar de acordo com a lei de Fick. Para estimar a concentração de CO_2 no efluente de um UASB a partir de valores “normais” de pH (7) e alcalinidade (8 meq/L). Nestas condições a concentração de CO_2 é menor que 10 meq/L. Conclui-se para lagoas de tratamento a transferência de CO_2 e descrita pela Lei de Fick. Como o valor da constante de CO_2 tem um valor relativamente elevado, a dessorção de CO_2 no efluente de um UASB normalmente se dá em pouco tempo: 1 a 2 dias. Quando o pH aumenta e atinge valores acima de 8,5-9, a absorção de CO_2 ocorre.

Para a transferência de amônia observa-se na Figura 7.2-7A que inicialmente ocorre uma rápida transferência, mas quando a concentração se torna menor que 60 mg/L essa taxa começa a se apresentar de acordo com a lei de Fick, conforme se constata na Figura 7.2-7B. Ademais, a declividade da parte linear da Figura 7.2-7B é similar às constantes de transferência obtidas nas Tabelas 7.2.1 e 7.2.2, para a mesma temperatura (20°C). Dessa forma, pode-se inferir que a lei de Fick é válida quando a concentração de amônia está abaixo de 60 mg/L, o que na prática quase sempre se

verifica para o tratamento de esgoto. Assim, conclui-se que quase sempre em lagoas de polimento a dessorção dos compostos voláteis OD, CO₂ e NH₃ ocorre de acordo com a lei de Fick.

Figura 7.2-5 – Experimento de supersaturação de oxigênio nas duas profundidades de lagoa investigadas (A) concentração de OD e em (B) influência dos pontos na determinação da reta.

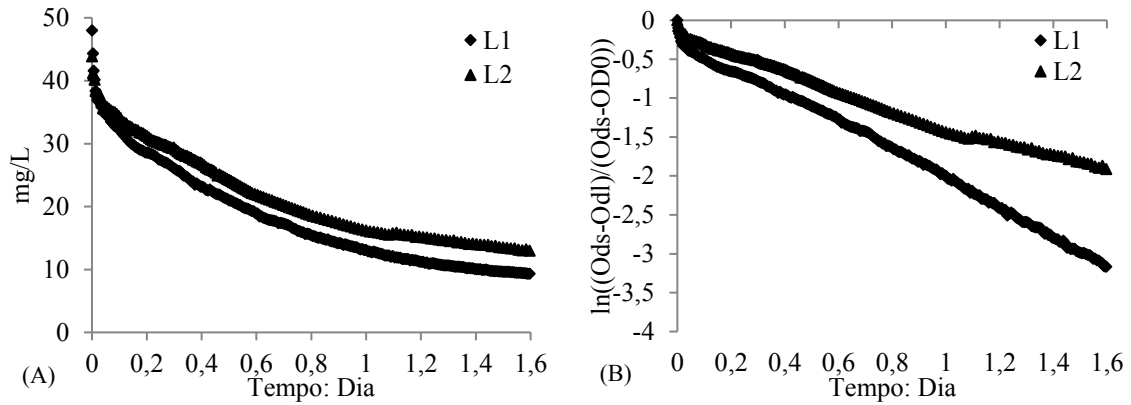


Figura 7.2-6 – Experimento de supersaturação de dióxido de carbono nas duas profundidades de lagoa investigadas em (A) concentração de CO₂ e em (B) influência dos pontos na determinação da reta.

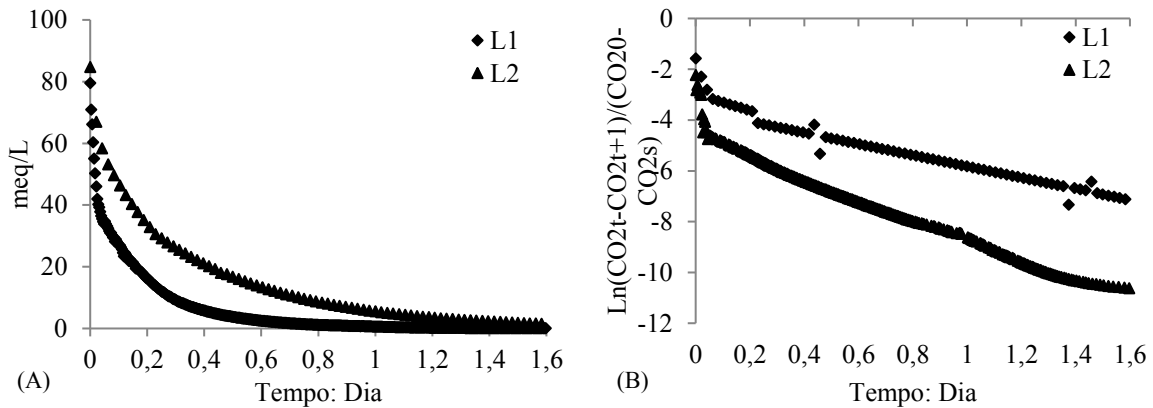
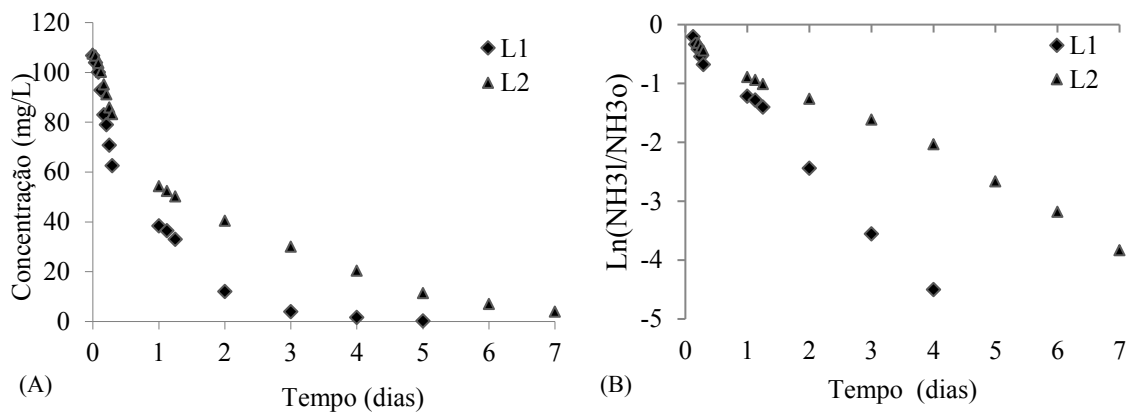


Figura 7.2-7 – Experimento de supersaturação de amônia nas duas profundidades de lagoa investigadas em (A) concentração de amônia e (B) influência dos pontos na determinação da reta.



7.2.4 Discussão

O aspecto divergente mais importante de lagoas de polimento de bateladas sequenciais (LPBS) e de fluxo contínuo (LPFC) é que nas LPBS a demanda de oxigênio para oxidação varia com o tempo, sendo maior logo depois que se inicia o tratamento de uma batelada. Como inicialmente não há algas na LPBS, a demanda tem de ser atendida pela absorção de oxigênio atmosférico. Se a concentração de OD inicialmente é zero, a taxa de transferência é dada pela Equação 7.2.13.

$$r_{do} = k_{do}OD_s = 1,001(T-20)^{0,38}/H*(51,6/31,6+T)^{9,2} \text{ (Equação 7.2.13)}$$

Em que: $r_{do} = (dC/dt)_a$ = taxa de transferência de OD (mg/L/h);

k_{do} = constantes de transferência de OD (h⁻¹);

T = temperatura (°C);

H = profundidade (m).

Assim, por exemplo, para uma profundidade de 0,4 m e uma temperatura de 25°C, a taxa de absorção é calculada em 8 mg.L⁻¹.d⁻¹. Esse valor é alto comparado com o valor da demanda de oxigênio. A demanda de oxigênio no primeiro dia da batelada pode ser estimada a partir da equação de Phelps (1944), que prevê uma diminuição exponencial da DBO, conforme a Equação (7.2.14).

$$DBO_t = DBO_i \exp(-k_{ph}t) \text{ (Equação 7.2.14)}$$

Em que: DBO_t , DBO_i = DBO depois de um tempo t e DBO inicial respectivamente (mg/L);

K_{ph} = constante de Phelps = 0,23 d⁻¹

t = tempo desde o início da batelada (d)

Tendo-se, por exemplo, uma DBO de 50 mg.L⁻¹ no efluente do reator UASB, calcula-se a DBO depois de 1 d como $DBO_1 = 39,7$ mg.L⁻¹, de modo que a demanda no primeiro dia é estimada em $50-39,7 = 10,3$ mg.L⁻¹. Portanto, a transferência de oxigênio (8 mg.L⁻¹.d⁻¹) é da mesma ordem de grandeza da demanda de oxigênio. Nessas condições, depois do primeiro dia da operação da batelada a concentração de OD continuaria zero, mas a partir do segundo dia haveria oxigênio dissolvido, não somente por causa da absorção de oxigênio, mas principalmente porque a partir do segundo dia já haveria presença de algas na lagoa e conseqüentemente produção fotossintética de

OD. Se a DBO do efluente do UASB for maior que 50 mg.L^{-1} ou se a profundidade da lagoa for maior que o 0,4 m que foi pressuposto, o tempo para aparecer OD na LPBS será mais longo, mas invariavelmente depois de um período inicial, OD aumenta com o tempo. Conclui-se que a absorção de OD por LPBS somente é importante nos primeiros dias de operação: depois a produção de oxigênio fotossintético predomina e o ambiente se torna aeróbio e quando a concentração de OD se torna maior que a concentração de saturação, oxigênio será transferido da fase líquida para a fase gasosa.

O mecanismo de dessorção predomina na remoção de amônia. A biomassa produzida em LPBS dificilmente tem uma concentração maior que 200 mg.L^{-1} e a proporção N/SVS em algas é menor que 5%, de modo que a incorporação de N é menor que 10 mg.L^{-1} . Nitrificação não se desenvolve na LPBS: mesmo com a concentração de OD maior que a saturação, não se detecta traços de nitrito nem de nitrato no efluente das LPBS. Pela mesma razão de abundância de OD, o processo de desnitrificação não pode se desenvolver.

Pelo fato de a taxa de dessorção se tornar lenta quando o pH chega a um valor de 7,5 (VAN HAANDEL; VAN DER LUBBE, 2019), a remoção de CO_2 por dessorção pouco contribui para a remoção de nutrientes, que precisa de um pH na faixa de 8,5 para a remoção de amônia e 9,7 para a remoção de fósforo. Portanto, para que haja a remoção de nutrientes, é necessário ocorrer a remoção biológica de CO_2 pelo processo de fotossíntese.

7.2.5 Conclusões

Foi possível estabelecer que a transferência dos compostos voláteis amônia, dióxido de carbono e oxigênio dissolvido em lagoas de tratamento é adequadamente descrita pela lei de Fick, que afirma que a taxa de transferência é proporcional à déficit do composto que é a diferença entre a concentração do composto e seu valor de saturação.

Observou-se que a constante de transferência é inversamente proporcional à profundidade da lagoa e depende da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius. Os seguintes valores numéricos foram determinados em lagoas pequenas, agitadas suavemente para uniformizar a concentração na fase líquida:

Para OD: $k_{doTh} = 1,001^{(t-20)}0,382/H$

Para CO₂: $k_{dcTh} = 1,05^{(t-20)}*0,563/H$

Para NH₃: $k_{dcTh} = 0,198^{(t-20)} * 1,095/H$

Para concentrações muito acima da concentração de saturação, os componentes voláteis tendem a se desprender, formando bolhas na fase líquida. A validade da lei de Fick se limita às seguintes concentrações máximas: OD < 35 mg/L; CO₂ < 40 mg/L e NH₃ < 60 mg/L. Esses valores são maiores que as concentrações normalmente encontradas em esgoto e, portanto, a lei de Fick descreve a transferência dos compostos adequadamente.

Sob condições normais de operação de LPBS (profundidade < 1 m; DBO < 50 mg.L⁻¹), a absorção de oxigênio é importante somente nos primeiros dias de operação; depois, a biomassa de algas se estabelece e sua taxa de produção de OD é maior que a taxa de absorção.

Em LPBS a dessorção de amônia é o mecanismo predominante de remoção de nitrogênio. Incorporação de nitrogênio na biomassa que se forma tem uma pequena contribuição, enquanto nitrificação e desnitrificação não se desenvolvem.

A dessorção de dióxido de carbono é um processo relativamente rápido que se desenvolve principalmente no primeiro dia da operação de LPBS.

7.3 Modelo preditivo para variação de pH e remoção de amônia em Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais

Do tópico 7.3 foi extraído o artigo “A predictive model for ammonium removal in polishing ponds operated in sequential bath mode” aceito na *Water Science and Technology* em 14-Dez-2022.

Resumo:

A magnitude das mudanças do pH em lagoas de polimento pode ser predita por simples regras estequiométricas, se a extensão dos processos que afetam este parâmetro é conhecida. Assim, o objetivo desse artigo foi desenvolver um modelo que prevê a variação do pH e dessorção de amônia em lagoas de polimento em bateladas sequenciais, dependendo das taxas dos processos que atingem o pH em lagoas e avaliar a influência da temperatura e da profundidade sobre essas taxas. Como as condições de temperatura mudam durante o ano, para validação do modelo, foram realizados ensaios sob duas condições de temperatura média, compreendendo os períodos quente (PQ) e frio (PF), com temperatura média de aproximadamente 25 e 21°C, respectivamente e quatro lagoas com profundidades de 0,2, 0,4, 0,6 e 1,0 m. O modelo proposto é validado pela boa correspondência entre valores simulados e obtidos experimentalmente para as duas condições de temperatura e para ambos os períodos. Para o período quente o modelo se sobressaiu, apresentando uma alta correlação linear, sempre com R^2 superior a 0,90 para todas as lagoas. Já para o período frio o menor R^2 foi de 0,74 para as quatro lagoas. Dessa forma, o modelo proposto é adequado para descrever a variação de pH e a dessorção de amônia em lagoas de polimento em bateladas sequenciais, em todas as profundidades analisadas e sob as duas condições de temperatura.

Palavras-chave: Lagoas de polimento; Modelos preditivos; Remoção de amônia.

7.3.1 Introdução

Em tratamento de águas residuárias, o ideal é combinar baixas exigências de área, alta eficiência e simplicidade operacional (DIAS *et al.*, 2018). De acordo com Sbahi *et al.* (2021), os melhores critérios para escolha de um sistema de tratamento de efluentes são a alta eficiência e o baixo custo. Apesar de não ser um sistema de tratamento natural, reatores UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) possuem funcionamento simples, e são amplamente utilizados em alguns países de clima quente como primeira fase de tratamento de efluentes (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; VON SPERLING, 2015). No Brasil, a aplicação de reator UASB requer, necessariamente, unidades de pós-tratamento dos efluentes para atender aos padrões de lançamento vigentes (VAN HAANDEL *et al.*, 2006; FORESTI, 2013). Isso porque, reatores UASB não apresentam remoção de nutrientes, organismos patogênicos e surfactantes, assim, a etapa de pós-tratamento torna-se necessária não somente para o polimento adicional do efluente em termos de concentrações de matéria orgânica (VAN HAANDEL *et al.*, 2006; CHERNICHARO *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2019; WALIA *et al.*, 2019)

Khan *et al.* (2011) relatam que, existe uma grande variedade de configurações de pós-tratamento que tomam como base combinações com reatores UASB, dentre esses, as Lagoas de Polimento (LPs). Essa associação também é uma maneira de reduzir as necessidades de área típica dos sistemas naturais, como os Sistemas de Lagoas de Estabilização (SLE) (CAVALCANTI, 2009; POSSMOSER-NASCIMENTO *et al.*, 2014). Neste contexto, LPs constituem uma das alternativas mais atraentes para pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, por manter a simplicidade operacional e o baixo custo típico dos reatores UASB (MASCARENHAS *et al.*, 2004; CHERNICHARO *et al.*, 2018). Além disso, as LPs apresentam condições adequadas para remoção de nutrientes e de patógenos (CAVALCANTI, 2003; VON SPERLING, 2017; CAVALCANTI, 2009; JORDÃO e PESSOA, 2011). Pode-se ainda acrescentar que LPs são sistemas que possuem baixo custo operacional, pois efetuam o tratamento do esgoto com reduzido consumo de energia elétrica e sem demandar a aplicação de produtos químicos (CHERNICHARO *et al.*, 2018).

Segundo Van Haandel e Marais (1999), o lançamento de grandes quantidades de nutrientes dissolvidos em corpos hídricos tende a causar um crescimento exacerbado de

vida aquática. Dessa forma, para manter os corpos de água dentro de suas classes de enquadramento, a qualidade dos efluentes lançados deve ser controlada, em que se torna necessário o atendimento aos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, bem como o respectivo enquadramento de qualidade dos corpos receptores (VON SPELING, 1998; MORAIS e SANTOS, 2019). Na maioria dos países, os níveis de nitrogênio no efluente das estações de tratamento de águas residuárias são regulados para mitigar os possíveis efeitos nocivos da descarga de nitrogênio nos corpos aquáticos (PARK *et al.*, 2015). Assim, torna-se necessária a remoção de nitrogênio antes do lançamento de águas residuárias em corpos receptores.

Nesse contexto, Possmoser-Nascimento *et al.* (2014) destacam que, o principal objetivo da LP é a remoção de agentes patogênicos e, dependendo das condições de funcionamento, de nitrogênio. Em LP, a volatilização da amônia é reportada como principal mecanismo de remoção de nitrogênio amoniacal (MASCARENHAS *et al.*, 2004; CAVALCANTI, 2009; BASTOS *et al.*, 2010; LEITE, *et al.*, 2011; ALVES *et al.*, 2011; PONTES *et al.*, 2017; SANTOS e VAN HAANDEL, 2021a). No que tange a volatilização da amônia, essa via é fisicamente dirigida pela mudança de pH causada pela fotossíntese. A fotossíntese consome CO₂, ou ácido carbônico em sua forma hidratada, provocando um aumento no pH. A fração de nitrogênio amoniacal pode estar como gás (NH₃) ou na forma iônica (NH₄⁺) dependendo fortemente do pH e da temperatura. A elevação do pH faz com que o íon amônio (NH₄⁺) seja convertido em sua forma neutra de amônia (NH₃), assim, essa pode então ser transferida à atmosfera por volatilização (SNIFFEN *et al.*, 2018). A constante de ionização de amônia é 9, de modo que a um pH neutro predomina a forma salina e a um pH acima de 9 prevalece a forma gasosa.

O pH não é apenas afetado pela remoção física e biológica de CO₂, mas também pela dessorção de amônia que ocorre quando o pH é alto. Pela estequiometria a dessorção de NH₃ é equivalente à adição de um ácido forte, reduzindo a alcalinidade e aumentando a acidez (CAVALCANTI, 2009). Ao mesmo tempo, uma elevação do pH cria uma situação de supersaturação de CaCO₃ podendo haver a precipitação deste sal. A precipitação de carbonato de cálcio resulta na diminuição da alcalinidade e é observada para valores de pH superiores a 10 (SANTOS e VAN HAANDEL, 2021). Os processos de dessorção de NH₃ e precipitação de CaCO₃ resultam na redução do valor do pH, contudo, essa última praticamente não ocorre. No entanto, o resultado global dos

processos que afetam o equilíbrio das espécies iônicas em LP aumenta o valor do pH, favorecendo o seu desempenho.

Na literatura técnica diversos trabalhos relatam que parâmetros operacionais podem interferir no funcionamento de sistemas de lagoas, como o regime de alimentação, o tempo de detenção hidráulica, a profundidade e a sazonalidade (CAVALCANTI, 2009; VON SPERLING e OLIVEIRA, 2010; SUTHERLAND *et al.*, 2014; SUTHERLAND *et al.*, 2018). Tais parâmetros influenciam, especialmente, nas concentrações de nutrientes (TOMPERI *et al.*, 2017).

A maioria dos estudos com LPs no pós-tratamento de reator UASB utilizam o regime de fluxo contínuo. Todavia, quando se deseja a remoção de nutrientes, esses sistemas não desempenham todo o potencial possível. A utilização de Lagoas de Polimento de Bateladas Sequenciais (LPBS) induz a elevação mais intensa do pH e com isso, podem acelerar a remoção de nitrogênio, como nos trabalhos de Cavalcanti (2003) Pontes *et al.* (2017) e Albuquerque *et al.* (2021).

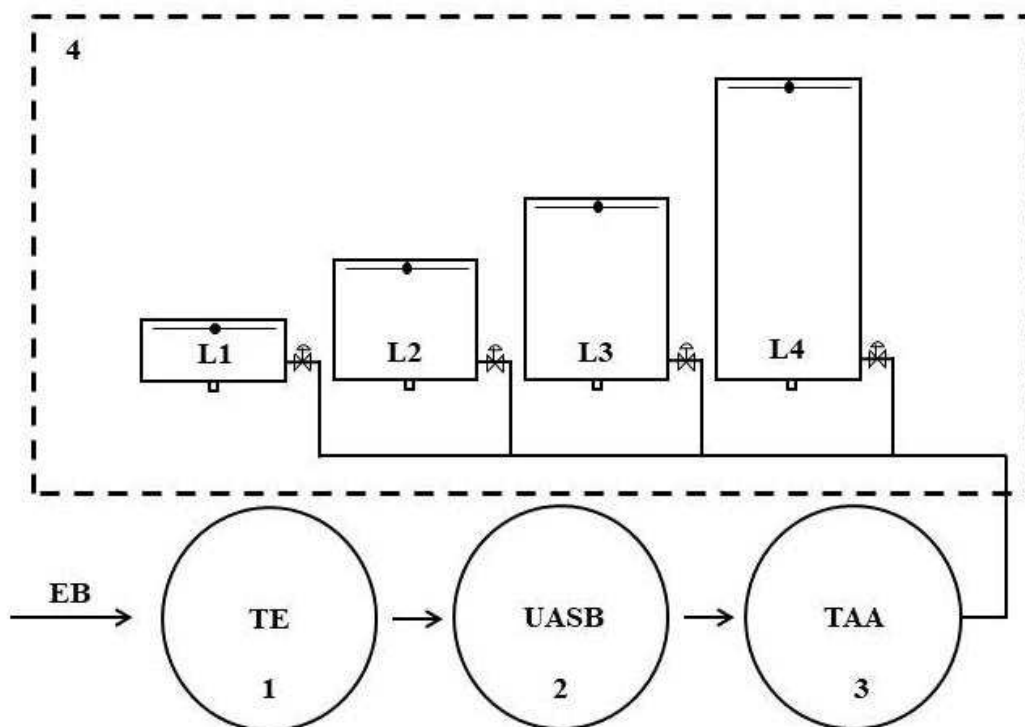
Segundo Casagli *et al.* (2021a), modelos são ferramentas poderosas para entender, prever e otimizar sistemas de tratamento de efluentes. Nesse contexto, Vijay e Yuan (2017) afirmam que, muito esforço foi feito nas últimas décadas para com vistas ao desenvolvimento de modelos para estimar a remoção de nitrogênio de lagoas. Conforme Casagli *et al.* (2021b), simular com precisão a dinâmica dos compostos de nitrogênio não é tarefa fácil, já que suas concentrações são afetadas por quase todos os processos do tratamento de águas residuárias. Casagli *et al.* (2021a) afirmam que, para terem boa precisão, os modelos de processos ao ar livre devem ser comprovadamente bem-sucedidos na previsão do comportamento ao longo de todas as estações do ano e das dinâmicas diárias, induzidos pelos ciclos solar e meteorológico para as variáveis de mudança rápida como o pH.

De acordo com Cavalcanti *et al.* (2001), a magnitude das mudanças do pH em LP pode ser predita por simples regras estequiométricas, se a extensão dos processos que afetam este parâmetro é conhecida. Assim, o objetivo desse artigo é desenvolver um modelo que prevê a variação do pH e dessorção de amônia em LPBS, dependendo das taxas dos processos que afetam o pH em lagoas e avaliar a influência de condições operacionais (notadamente a temperatura e a profundidade das lagoas) sobre essas taxas.

7.3.2 Material e Métodos

O aparato experimental para o desenvolvimento deste trabalho foi composto por um reator UASB seguido de LPBS. O Esgoto Bruto (EB) municipal foi proveniente da rede coletora da Companhia de Águas e Esgotos do Estado da Paraíba (CAGEPA). O era sistema composto por quatro componentes básicos conforme fluxograma apresentado na Figura 7.3-1.

Figura 7.3-1 – Fluxograma do sistema experimental.



Fonte: Autor (2022)

(1) Tanque de Equalização (TE): utilizado para armazenamento e homogeneização, deste o esgoto era bombeado continuamente para o reator UASB. (2) Reator UASB: projetado para um volume de 2,5 m³ e altura de 1,7 m, e para tratar uma vazão de até 10 m³/d de esgoto, o qual possuía uma configuração diferenciada dos reatores UASB convencionais, conforme descrição apresentada por Santos *et al.* (2016). (3) Tanque de Armazenamento e Alimentação (TAA): armazenava o efluente do reator UASB, confeccionado em fibra de vidro com capacidade de 1 m³, e bombeado em regime de bateladas para enchimento das LP. (4) Conjunto de LPBS: constituídas por quatro lagoas confeccionadas em fibra de vidro (L1, L2, L3 e L4), em escala experimental, com profundidades de, 0,2, 0,4, 0,6 e 1,0 m e volumes de 40, 80, 120 e 200 L respectivamente, as quais possuíam diâmetro de 0,5 m, e cada lagoa dispunha de

registro para enchimento e descarte individualizado. Para manter o líquido homogêneo e assim, simular a ação dos ventos, foi instalado um agitador mecânico lento com espessura de 1 cm e rotação de 6 rpm em cada lagoa. O regime de operação através de bateladas sequenciais, em que cada ciclo de tratamento o efluente tratado era descartado e as lagoas realimentadas.

7.3.2.1 Avaliação e monitoramento do sistema

O experimento transcorreu no município de Campina Grande-PB, localizado na área geográfica de abrangência do clima semiárido brasileiro, onde o verão é longo, quente e de céu quase sem nuvens, já o inverno é curto, com precipitação e de céu encoberto. Em geral, a temperatura varia de 20°C a 32°C e raramente é inferior a 17°C ou superior a 34°C (INMET, 2020). Dessa forma, o ano pode ser dividido em dois períodos. O período quente entre setembro e maio e o período frio, entre junho e agosto. A investigação experimental foi feita entre novembro de 2018 até agosto de 2019. A partir dos dados do INMET (2020) calcularam-se as temperaturas médias para ambos os períodos monitorados. Para o período quente, a temperatura média foi de 25°C e para o frio 21°C.

O monitoramento do sistema compreendeu essas duas condições de temperatura, com horário de coleta das amostras fixado às 9 horas, para acompanhar melhor o comportamento do sistema ao longo das bateladas, para ambos os períodos, e com realização de análises diárias. Foram realizados testes de Amônia – 4500NH₃-C, seguindo procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water e Wastewater* (APHA, AWWA, WWF, 2012), alcalinidade total, seguindo o método de Kapp descrito por Buchauer (1998), com registro do pH da amostra. Paralelamente utilizou-se instrumento multiparâmetro Hanna HI 98196 pH/ORP/DO para a coleta dos valores de Oxigênio Dissolvido, pH e temperatura. Na Tabela 7.3.1 encontram-se as informações sobre as bateladas e TDH adotados durante monitoramento do sistema.

Tabela 7.3.1 – Síntese dos dados amostrais para cada período de monitoramento das LPBS.

Lagoa	Período Quente		Período Frio	
	Nº Bateladas	TDH	Nº Bateladas	TDH
L1	45	5	11	8
L2	23	10	5	16
L3	10	16	3	24
L4	8	30	3	30

7.3.2.2 Modelo de variação de pH e dessorção de amônia em LPBS

Os processos que se desenvolvem em LPBS que afetam o pH são as remoções física e biológica de CO₂, remoção de amônia além da precipitação de CaCO₃. Em que apenas a remoção de CO₂ acarreta a elevação do valor do pH. De acordo com Van Haandel e Santos (2021), as mudanças na alcalinidade e na acidez em decorrência dos processos que atingem o sistema carbônico em LP podem ser calculadas conforme apresentado nas Equações 7.3.1 e 7.3.2:

$$\Delta\text{Alc} = \Delta\text{N}/14 - 2\Delta\text{Ca}^{2+}/100 \text{ (Equação 7.3.1)}$$

$$\Delta\text{Acd} = 2\Delta\text{CO}_{2,\text{des}} + 2\Delta\text{OD}/32 + \Delta\text{N}/14 \text{ (Equação 7.3.2)}$$

Em que:

ΔAlc : Variação no valor da alcalinidade (meq/L);

ΔAcd : Variação na acidez (meq/L);

ΔN : Variação observada na concentração de amônia na lagoa (mg/L);

ΔCa^{2+} : Variação da concentração de Ca²⁺ devido à precipitação de CaCO₃ (mg/L);

$\Delta\text{CO}_{2,\text{des}}$: Variação da concentração de CO₂ devido a dessorção;

$\Delta\text{OD} + \text{Produção líquida de O}_2$ (fotossíntese - respiração) (mg/L).

Segundo Van Haandel e Van der Lubbe (2019), a precipitação de CaCO₃ só se dá de forma apreciável para valores de pH maiores que 10. Dessa forma, para valores do pH menor que este, as Equações 7.3.1 e 7.3.2 podem ser simplificadas como se segue nas Equações 7.3.3 e 7.3.4:

$$\Delta\text{Alc} = \Delta\text{N}/14 \text{ (Equação 7.3.3)}$$

$$\Delta\text{Acd} = 2\Delta\text{CO}_{2,\text{des}} + 2\Delta\text{O}_2/32 + \Delta\text{N}/14 \text{ (Equação 7.3.4)}$$

A partir das Equações 7.3.3 e 7.3.4 pode-se determinar a magnitude da variação do pH como resultado de variações da alcalinidade e da acidez. Para saber o tempo necessário para os processos se desenvolverem, é necessário levar em consideração a cinética dos processos relevantes. Em trabalho desenvolvido por Moraes *et al.* (2021) constatou-se que, os processos de dessorção/absorção em sistemas de lagoas podem ser descritos adequadamente com a aplicação da Lei de Fick, a qual afirma que a velocidade de um processo é proporcional à força indutora do processo. Assim, para os componentes voláteis (CO₂ e NH₃), a força indutora é a diferença entre a concentração de saturação e a concentração atualmente existente, conforme Equações 7.3.5a e 7.3.5b que podem ser determinadas experimentalmente:

$$\text{Ln} \left(\frac{[\text{CO}_2]_s - [\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]_s - [\text{CO}_2]_0} \right) = -k_{dc}t \text{ (Equação 7.3.5a)}$$

$$\text{Ln} \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3]_0} \right) = -k_{dn}t \text{ (Equação 7.3.5b)}$$

Morais *et al.* (2021) determinaram os valores das constantes de transferência em função da temperatura e profundidade da lagoa conforme Equações 7.3.6 e 7.3.7:

$$k_{dc} = (0,56/H)1,056^{(t-20)} \text{ (Equação 7.3.6)}$$

$$k_{dn} = (0,20/H)1,095^{(t-20)} \text{ (Equação 7.3.7)}$$

A taxa de consumo de CO₂ pode ser determinada convenientemente a partir da taxa de produção de oxigênio na lagoa, considerando que se 1 mol de oxigênio é produzido 1 mol de CO₂ é consumido. A taxa de produção de oxigênio pode ser expressa como apresentado na Equação 7.3.8:

$$\text{TPO} = - (d\text{CO}_2/dt)_c = (d\text{O}_2/\Delta t)_p \text{ (Equação 7.3.8)}$$

Em que:

$$\text{TPO} = (d\text{O}_2/dt)_p = \text{taxa de produção de O}_2 \text{ na lagoa (molO}_2\text{.L}^{-1}\text{.d}^{-1}\text{)}$$

: taxa de fotossíntese - taxa de consumo de O₂

: taxa de consumo biológico de CO₂ (molCO₂.L⁻¹.d⁻¹).

A Equação 7.3.8 forma, com as Equações 7.3.3 e 7.3.4, a base para prever a variação do pH e a remoção de amônia em LPBS. Como as equações diferenciais não têm solução analítica deve-se resolvê-las numericamente, como menciona Van Haandel e Van der Lubbe (2019). Para isso, as equações diferenciais devem ser escritas em termos de elementos de tempo finito que causam uma mudança finita nas concentrações de CO₂ e NH₃, como mostram as Equações 7.3.9 e 7.3.10:

$$\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = -Kdc[(\text{CO}_2) - (\text{CO}_2)_s] - \text{TPO} \text{ (Equação 7.3.9)}$$

$$\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \text{NH}_3 - Kdn[(\text{NH}_3)_0] \text{ (Equação 7.3.10)}$$

Estas variações, por sua vez, resultam em variações da alcalinidade (Equação 7.3.11) e a acidez (Equação 7.3.12), e também da concentração de amônia (Equação 7.3.13) da seguinte forma:

$$\frac{\Delta\text{Alc}}{\Delta t} = -Kdn[\text{NH}_3] \text{ (Equação 7.3.11)}$$

$$\frac{\Delta\text{Ac}}{\Delta t} = -2\{Kdc[(\text{CO}_2) - (\text{CO}_2)_s] - 2\text{TPO} + Kdn[\text{NH}_3]\} \text{ (Equação 7.3.12)}$$

$$\frac{\Delta\text{N}_{\text{tot}}}{\Delta t} = \text{N}_{\text{tot}} - Kdn[\text{NH}_3] \text{ (Equação 7.3.13)}$$

Como as mudanças de alcalinidade afetam o valor do pH, a variação do pH também pode ser calculada a partir das variações de alcalinidade e acidez. Considerando que as concentrações de H⁺ e OH⁻ são tão baixas que não influenciam a alcalinidade e acidez, tem-se da Equação 7.3.14 (mencionada anteriormente):

$$\text{Alc} = \text{Ac} \frac{\left[1 + \left(\frac{2PK_2}{H^+}\right)\right]}{\left[1 + \left(\frac{H^+}{PK_1}\right)\right]} \quad (\text{Equação 7.3.14})$$

Esta é uma expressão quadrática implícita que pode ser resolvido para $[H^+]$ resultando na Equação 7.3.15 que segue:

$$H^+ = \frac{\left\{ PK_1 \left(\frac{\text{Ac}}{\text{Alc}} - 1 \right) + PK_1 \left[\left(\frac{\text{Ac}}{\text{Alc}} - 1 \right) \right]^2 - 4PK_1 * PK_2 \right\}^{0,5}}{2} \quad (\text{Equação 7.3.15})$$

Contudo, como mostrado anteriormente, tem-se que $\text{pH} = -\log [H^+]$ de modo que se obtêm a Equação 7.3.16 que segue:

$$\text{pH} = -\log \left\{ \frac{1}{2} * \left[PK_1 \left(\frac{\text{Ac}}{\text{Alc}} - 1 \right) \right] + \left[PK_1 \left(\left(\frac{\text{Ac}}{\text{Alc}} - 1 \right) \right)^2 - 4PK_1 * PK_2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{Equação 7.3.16})$$

Assim, têm-se a base de um modelo que pode descrever as variações do pH, alcalinidade, acidez e a concentração de amônio em função do tempo em LPBS. A Tabela 7.3.2 resume as equações que descrevem a variação de pH e de NH_3 em LPBS.

Tabela 7.3.2 – Equações para calcular as taxas de mudanças de processos e concentrações de variáveis em lagoas de polimento em bateladas sequenciais.

Variável	Equação
Taxa produção de OD	$TPO = \Delta O_2 / \Delta t = - (\Delta CO_2 / \Delta t)$
Taxa dessorção de CO_2	$(\Delta [CO_2] / \Delta t)_d = k_{dc}([CO_2] - [CO_2]_s)$
Taxa dessorção de NH_3	$(\Delta [NH_3] / \Delta t)_d = k_{dn}[NH_3]$
Varição Alcalinidade	$\Delta \text{Alk} / \Delta t = - k_{dn}[NH_3]$
Varição Acidez	$\Delta \text{Ac} / \Delta t = - 2 \{ k_{dc}([CO_2] - [CO_2]_s) - 2TPO + k_{dn}[NH_3] \}$
Varição do pH	$\text{pH}_1 = -\log \{ (0,5(k_1(\text{Ac}_1/\text{Alc}_1 - 1)/2 + ((k_1(\text{Ac}_1/\text{Alc}_1/2)^2 - k_1K_2)^{1/2})) \}$
Varição de CO_2	$\Delta [CO_2] / \Delta t = - k_{dc}([CO_2] - [CO_2]_s) - TPO$
Varição de NH_3	$\Delta [NH_3] / \Delta t = - k_{dn}[NH_3]$
Varição N total	$\Delta N_{\text{tot}} / \Delta t = N_{\text{tot}} - k_{dn}[NH_3]$

Além dos valores das constantes apresentados nas equações 7.3.6 e 7.3.7, os dados de entrada do modelo são características do efluente utilizado, que são obtidos experimentalmente. No modelo são adicionados os seguintes dados de entrada: Amônia total, pH e alcalinidade. A acidez pode ser calculada e inserida como dado de entrada. Esses valores dependem da temperatura e profundidade que também são dados de entrada. A TPO ainda não está definida, mas pode ser medida de forma experimental como a taxa de mudança na concentração de OD (Equação 7.3.8). Para Santos e Van Haandel (2021b), parece não haver expressão que vincule a velocidade desse processo às condições operacionais, às características do efluente e ao clima, de modo que deve ser determinado experimentalmente ou estimado a partir de experimentos anteriores em lagoas semelhantes.

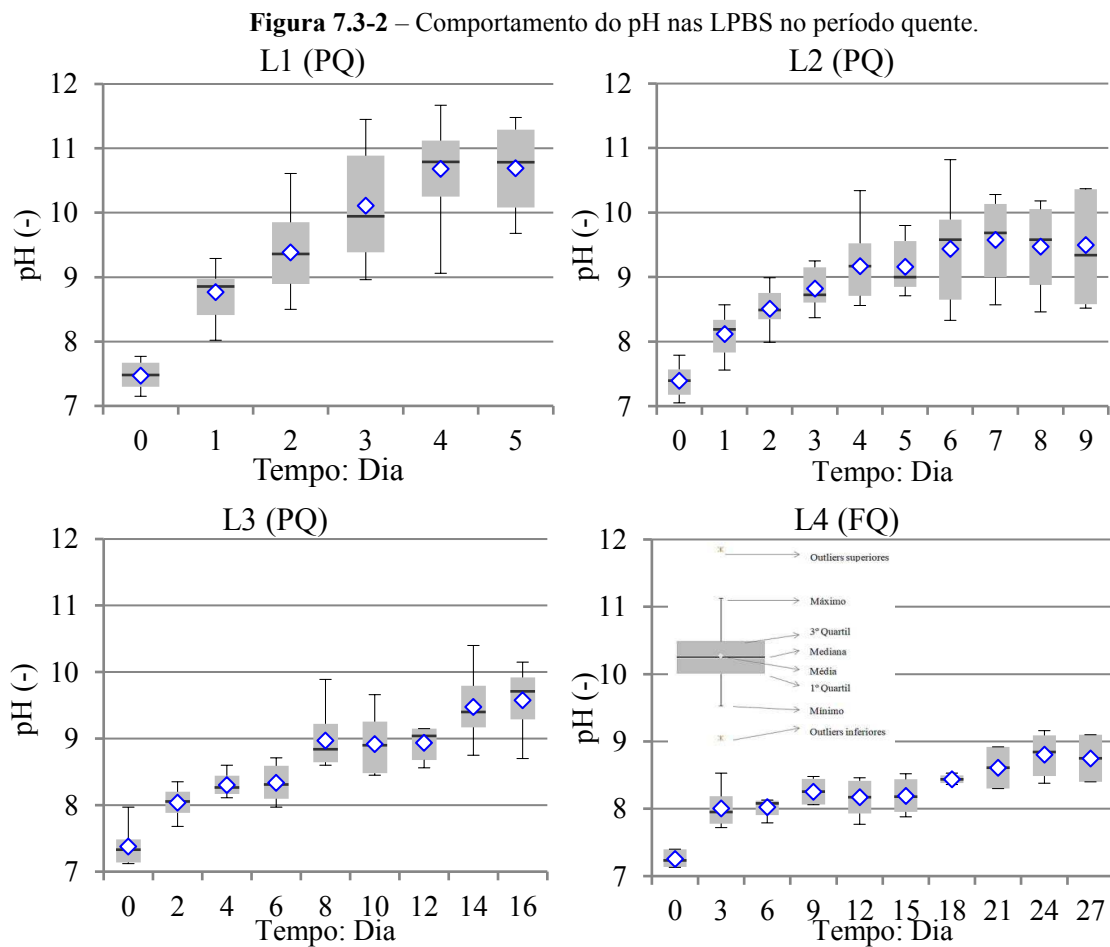
Como as condições de temperatura mudam durante o ano, para validação do modelo, foram realizados ensaios sob duas condições de temperatura média: 25 e 21°C

para os períodos quente e frio, respectivamente bem como para as quatro lagoas (L1, L2, L3 e L4).

7.3.3 Resultados e Discussão

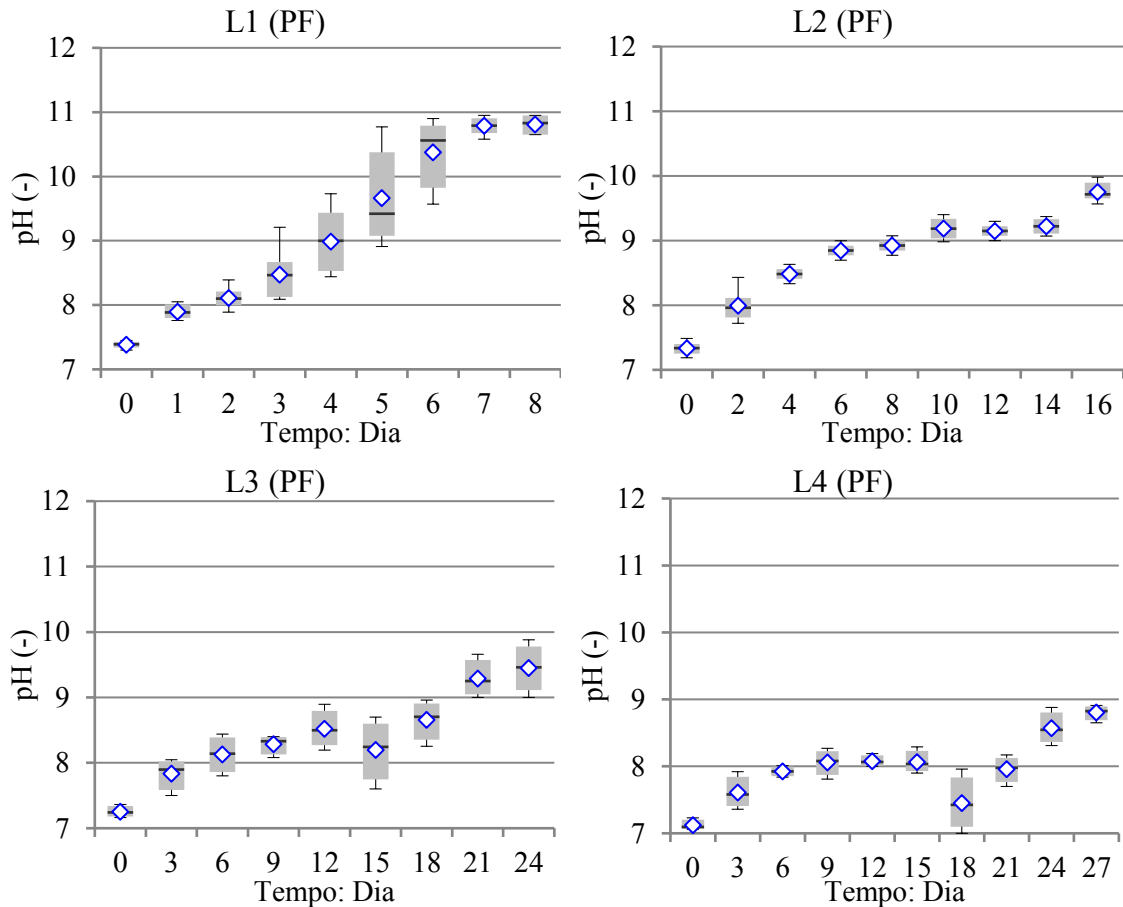
7.3.3.1 Operação das LPBS

Na Figura 7.3-2 pode-se visualizar os gráficos Box-plot do pH ao longo do período quente para as quatro lagoas estudadas. É possível observar uma boa homogeneidade dos dados, uma vez que não há outliers, ademais, os dados não apresentaram grande discrepância entre os máximos e mínimos. Percebe-se ainda que as médias e medianas também são praticamente coincidentes, o que indica a simetria dos dados. Esse comportamento foi encontrado para os dois períodos analisados conforme se verifica na Figura 7.3-3 onde estão os dados referentes ao pH para as quatro lagoas estudadas durante o período frio.



Fonte: Autor (2022)

Figura 7.3-3 – Comportamento do pH nas LPBS no período frio.



Fonte: Autor (2022)

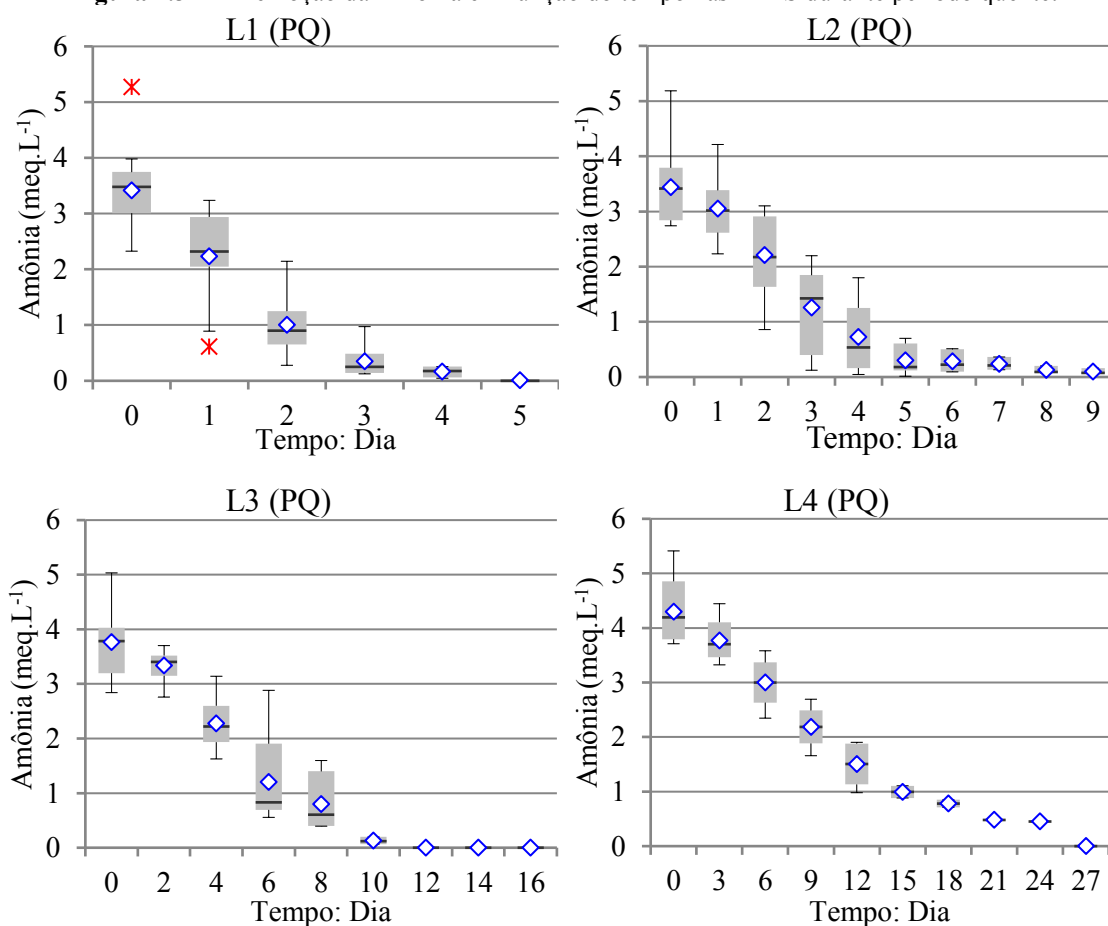
Comparando as Figuras 7.3-2 e 7.3-3, se constata que o pH tende a se elevar em ambos os períodos, sendo que no primeiro caso, por haver maior incidência da radiação solar, essa elevação é mais rápida, por exemplo, para L3, no dia 12 para o período quente o pH médio foi de 8,9, enquanto para o período frio, a média foi de 8,5. Contudo, sob ambas as condições se verificou o mesmo comportamento para as quatro lagoas, demonstrando que em LPBS o pH tende a elevar com o aumento do TDH, o que é condição para que haja remoção de nutrientes. De acordo com Gonçalves *et al.* (2017), altos valores de pH são responsáveis pela remoção de amônia e também da precipitação de fosfato.

Segundo Cavalcanti *et al.* (2001), sob condições favoráveis (baixa carga orgânica, intensa radiação solar e alta temperatura) o consumo de dióxido de carbono causado pela atividade fotossintética é suficiente para elevar o pH para valores na faixa de 9 a 10, principalmente, em lagoas rasas. Contudo, em LPBS notou-se que esse fenômeno também apareceu, mesmo sob condições desfavoráveis (período frio) onde a radiação solar média foi 32% menor que quando essas lagoas foram operadas no

período quente. É notório que esse fenômeno é mais facilitado nas lagoas com menor profundidade.

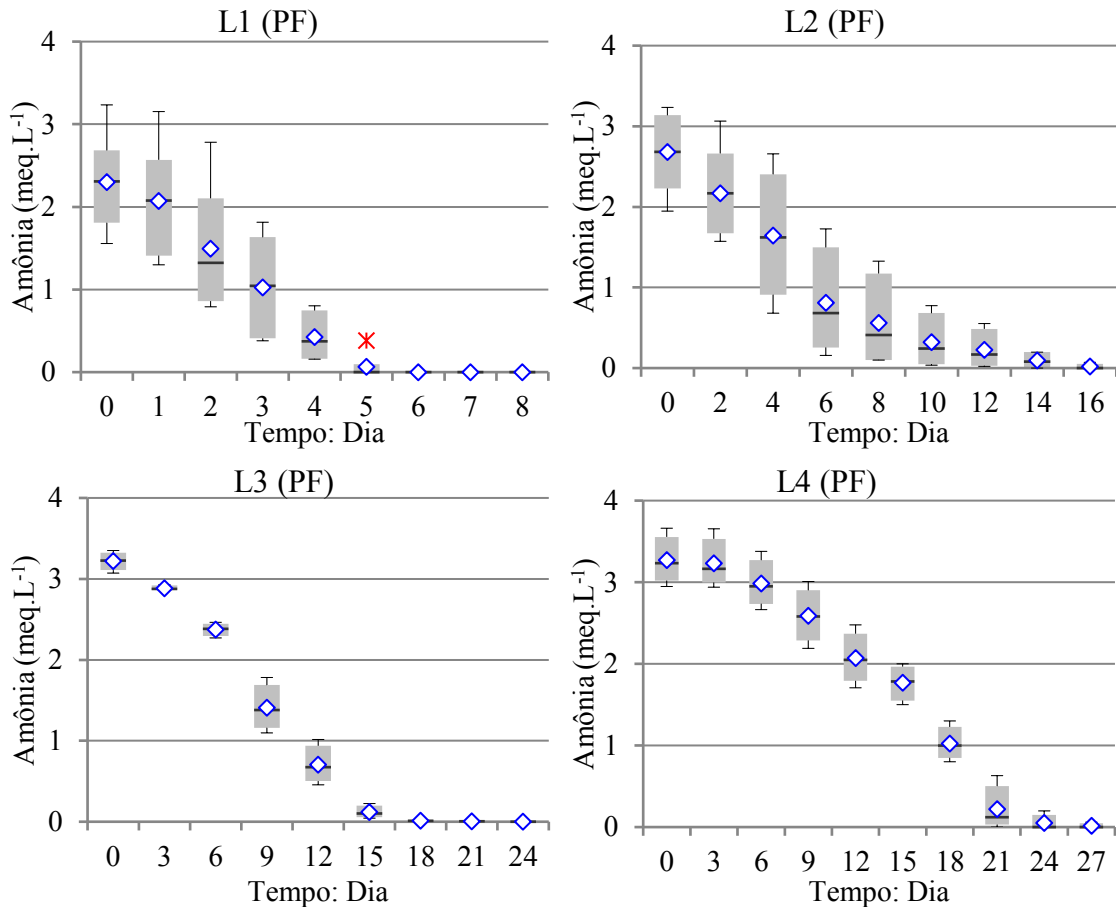
Na Figura 7.3-4 estão os gráficos Box-plot referentes à concentração de amônia nas LPBS durante o período quente. Existe uma boa homogeneidade dos dados, havendo outliers apenas em L1. Constata-se que os dados não apresentaram grande discrepância entre os máximos e mínimos. Percebe-se ainda que, as médias e medianas também são praticamente coincidentes, o que indica a simetria dos dados. Da mesma forma para o período frio conforme a Figura 7.3-5, em que apenas L1 apresentou outliers.

Figura 7.3-4 – Remoção da Amônia em função do tempo nas LPBS durante período quente.



Fonte: Autor (2022)

Figura 7.3-5 – Remoção da Amônia em função do tempo nas LPBS durante período frio.

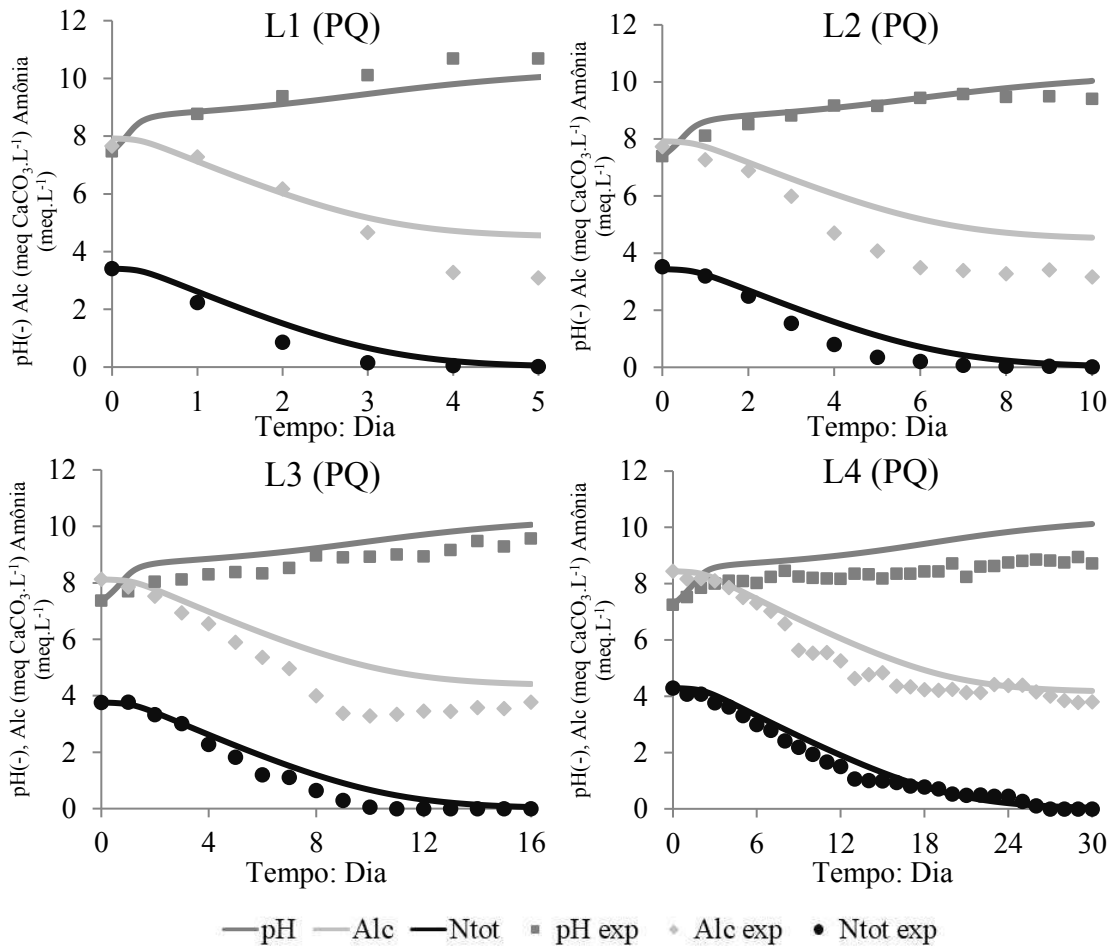


Fonte: Autor (2022)

7.3.3.2 Modelagem e validação da variação de pH e dessorção de amônia em LPBS

As expressões apresentadas na Tabela 7.3.2 podem servir para calcular os valores do pH e nitrogênio total em função do tempo em LPBS. As curvas simuladas assim geradas podem então, ser comparadas com os valores experimentais nas LPBS conforme as Figuras de 7.3-2 a 7.3-5. Na Figura 7.3-6 vê-se os perfis simulados e as médias obtidas experimentalmente em função do tempo para as quatro lagoas estudadas durante o período quente.

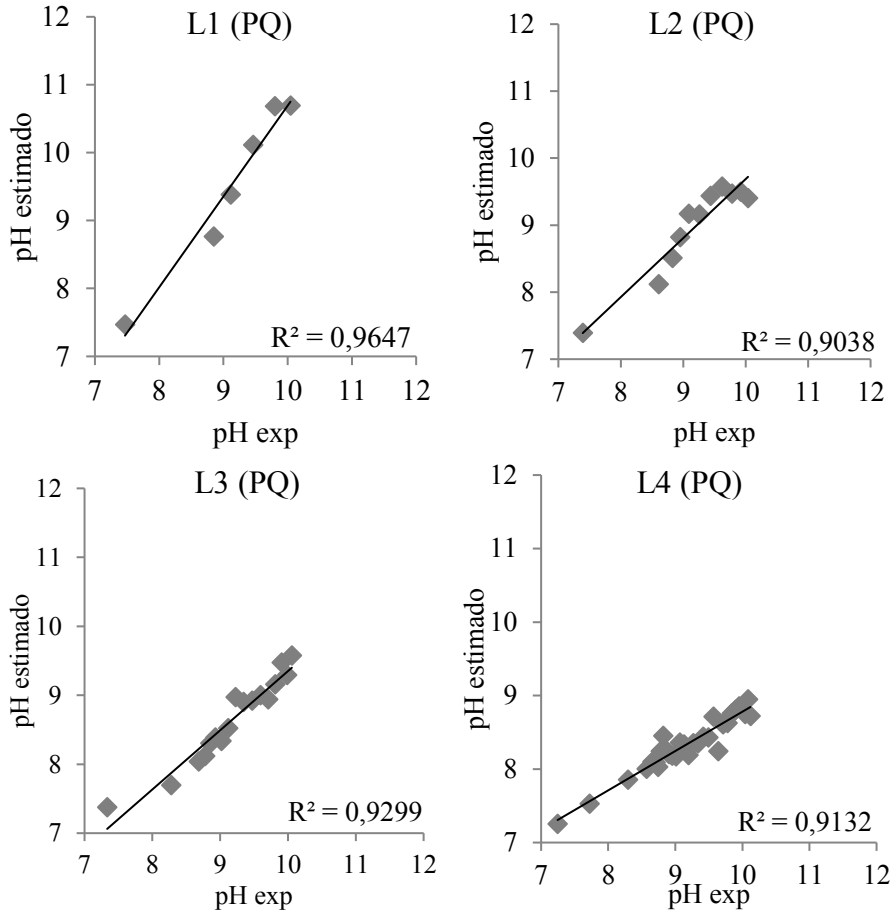
Figura 7.3-6 – Dados experimentais e curvas simuladas para Amônia, Alcalinidade e pH em função do tempo para LPBS no período quente.



Fonte: Autor (2022)

É possível notar que em todos os casos, existe uma estreita correspondência entre os dados experimentais e simulados, de modo que se é possível concluir que, o modelo pode descrever adequadamente tanto os aspectos estequiométricos quanto cinéticos dos processos que afetam/promovem a dessorção de amônia em LPBS. Na Figura 7.3-7, estão plotados os gráficos dos valores estimados versus os observados experimentalmente para o pH em cada uma das LP, durante o período quente. Constatase que, o modelo fornece um bom ajuste, com excelente R^2 sem tendências de superestimação ou subestimação dos valores. O modelo foi capaz de explicar 96, 90, 93 e 91% das variações dos dados das lagoas L1, L2, L3 e L4, respectivamente. Segundo Witczak *et al.* (2002) valores de R^2 superiores a 0,90 há excelente correlação entre dados estimados e experimentais. Dessa forma, evidencia-se que há uma alta correlação entre os dados previstos pelo modelo e os obtidos experimentalmente, revelando que o modelo proposto é factível para prever a variação de pH em LPBS, independente da profundidade analisada.

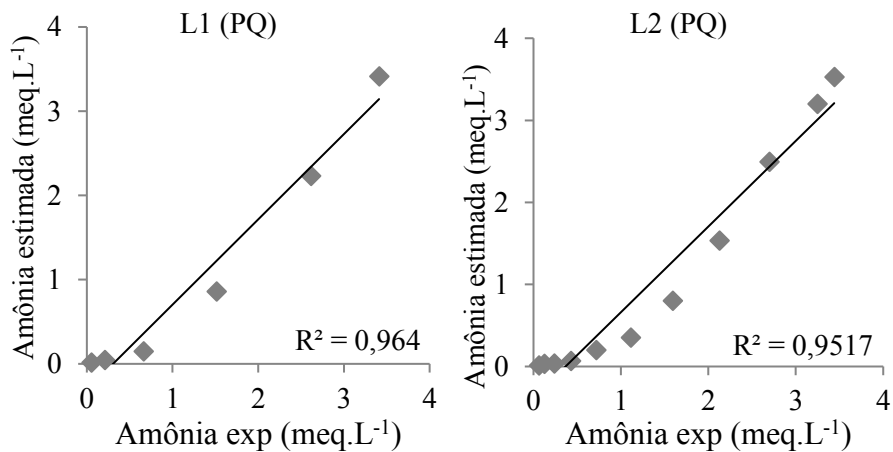
Figura 7.3-7 – Dispersão dos valores estimados versus experimentais do pH para o período quente.

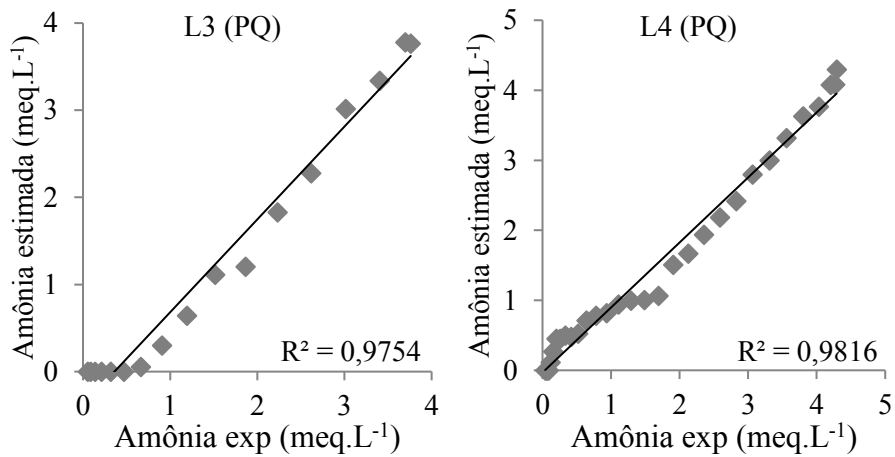


Fonte: Autor (2022)

Na Figura 7.3-8, estão plotados os gráficos dos valores estimados versus os observados experimentalmente para a amônia em cada uma das lagoas de polimento, durante o período quente. O modelo foi capaz de explicar 96, 95, 98 e 98% das variações entre os dados notados e estimados nas lagoas L1, L2, L3 e L4, respectivamente. De acordo com Witczak *et al.* (2002) valores de R² superiores a 0,90 são classificados como excelentes.

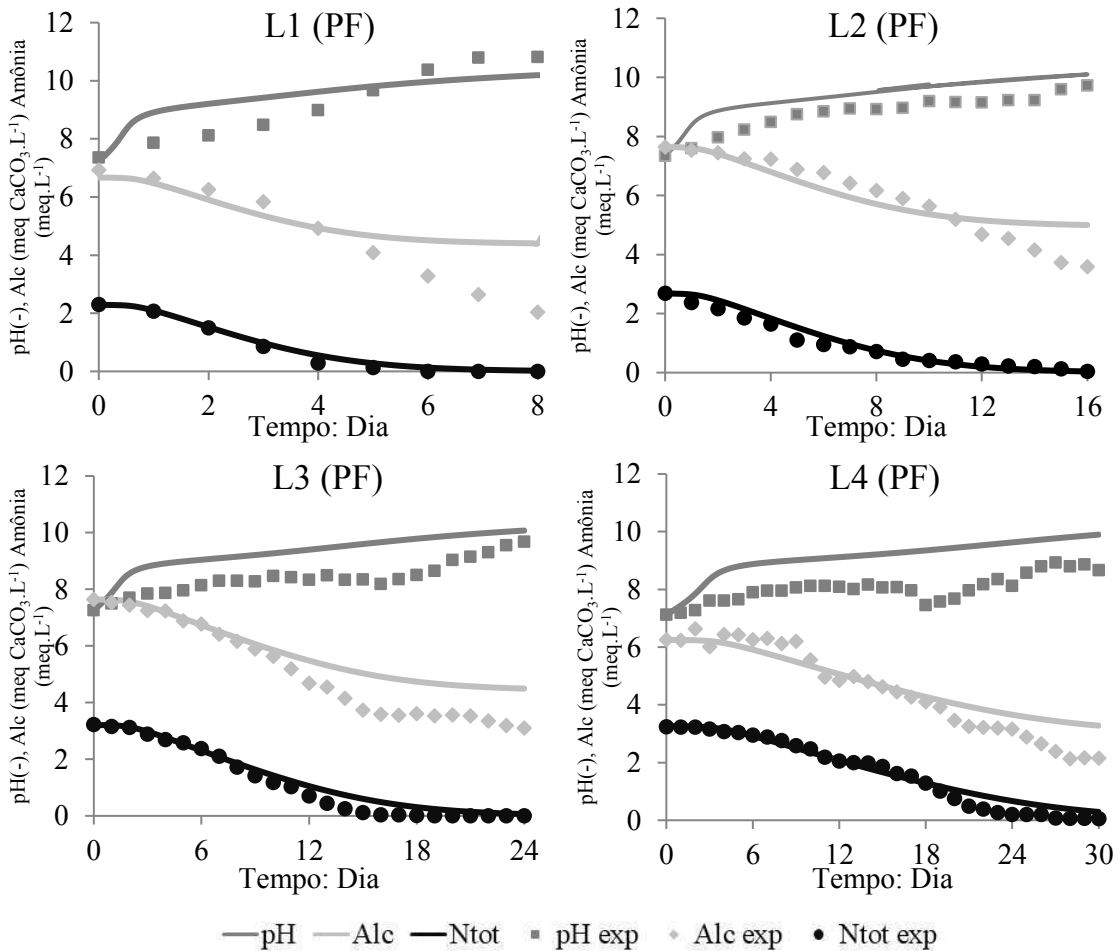
Figura 7.3-8 – Dispersão dos valores estimados versus experimentais da amônia para o período quente.





Fonte: Autor (2022)

Figura 7.3-9 – Dados experimentais e curvas simuladas para Amônia, Alcalinidade e pH em função do tempo para LPBS no período frio.

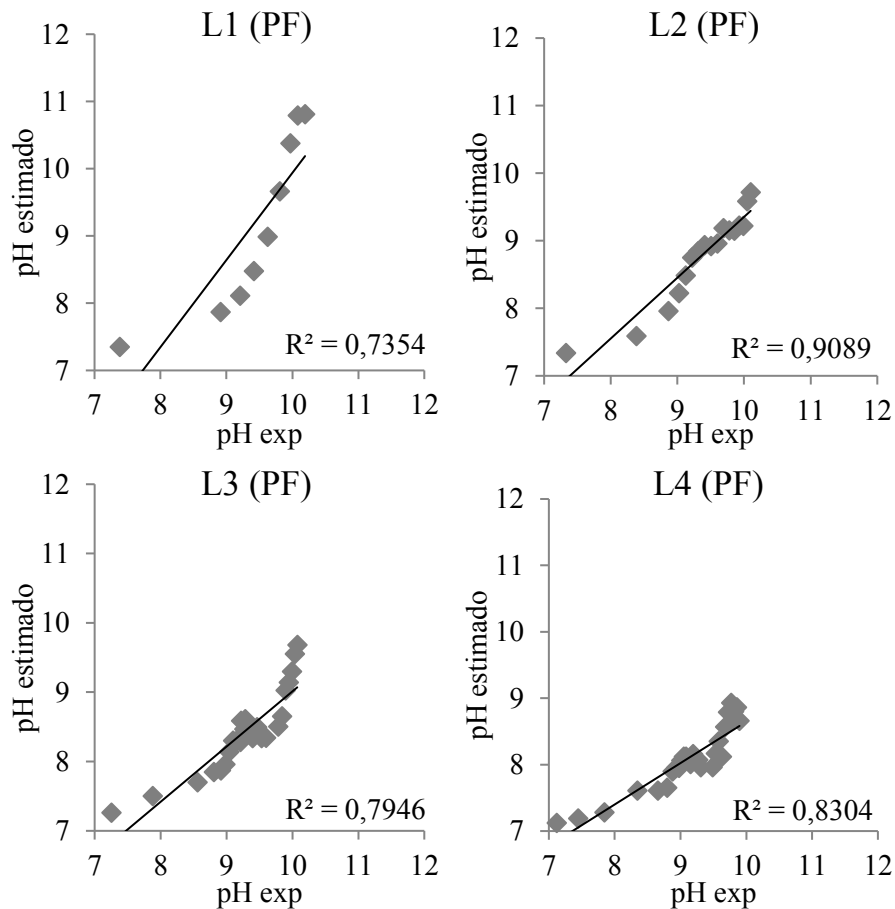


Fonte: Autor (2022)

Comparando as Figuras 7.3-6 e 7.3-9 percebe-se que, para ambos os períodos houve uma boa previsibilidade do modelo para com os dados experimentais para o pH, a amônia, e ainda que o pH na faixa de 8,5 a 9,0 é suficiente para a dessorção praticamente completa da amônia. Na Figura 7.3-10 têm-se a correlação entre os dados

estimados versus os obtidos experimentalmente para o período frio. Comparando com a Figura 7.3-7, constata-se que o modelo forneceu um ajuste pouco inferior ao obtido para o período quente, contudo, apresenta um bom valor R^2 para todas as lagoas. O modelo foi capaz de explicar 74, 91, 80 e 83% das variações dos dados das lagoas L1, L2, L3 e L4, respectivamente. Segundo Witczak *et al.* (2002) valores de R^2 para valores entre 0,70 e 0,89 pode-se considerar que houve bom ajuste entre dados estimados e observados. Assim, verifica-se que para L1, L3 e L4 houve bom ajuste dos dados, enquanto L2 apresentou excelente correlação.

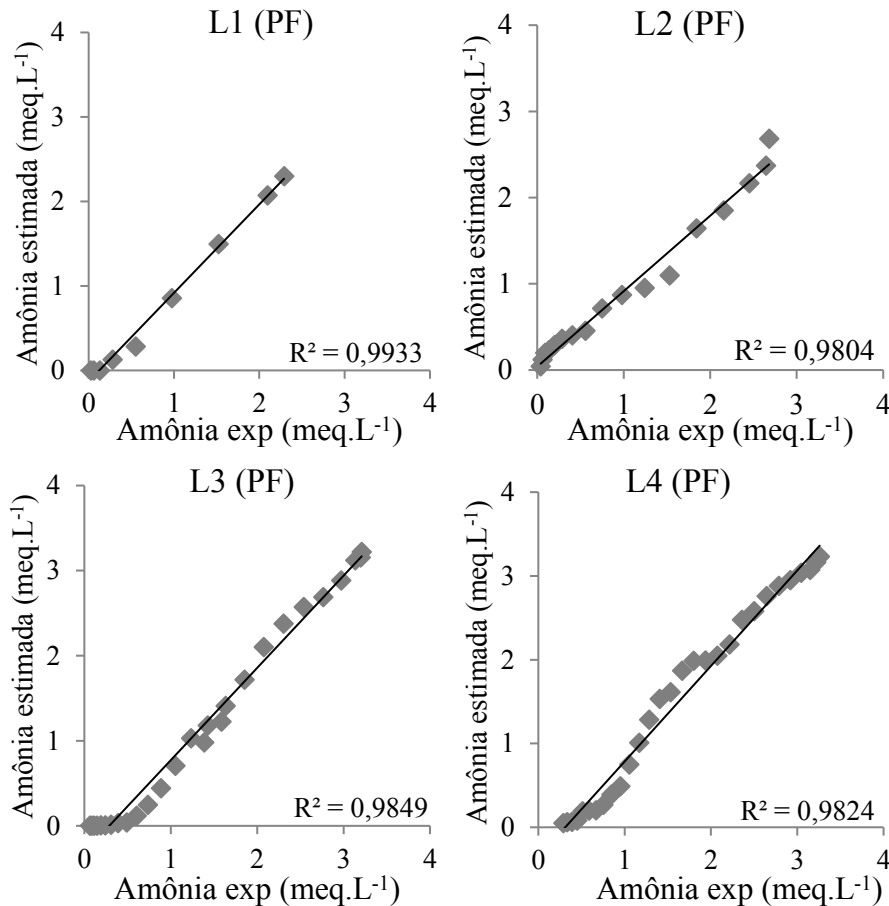
Figura 7.3-10 – Dispersão dos valores estimados versus experimentais do pH para o período frio.



Fonte: Autor (2022)

Na Figura 7.3-11 têm-se a correlação entre os dados estimados com base no modelo versus os obtidos experimentalmente da amônia para o período frio. O modelo forneceu um bom ajuste e um R^2 muito representativo para todas as lagoas, sendo capaz de explicar 99, 98, 98 e 98% das variações dos dados observados nas lagoas L1, L2, L3 e L4, respectivamente. Apresentando uma forte relação entre dados estimados e experimentais que para Witczak *et al.* (2002) quando se obtém valores de R^2 superiores a 0,90 há excelente ajuste.

Figura 7.3-11 – Dispersão dos valores estimados versus experimentais da amônia para o período frio.



Fonte: Autor (2022)

Ao comparar os gráficos dos valores estimados versus obtidos experimentalmente para o período quente, Figuras 7.3-7 e 7.3-8, com os do período frio, Figuras 7.3-10 e 7.3-11, vê-se que o modelo apresenta excelente potencial preditivo, apresentando altíssima correlação entre dados para ambos os períodos e para todas as profundidades analisadas, significando que o modelo proposto de fato é factível de ser aplicado para prever o TDH necessário para a elevação do pH e consequente dessorção de amônia em LPBS.

Constatou-se que em LPBS se pode obter elevados valores de pH para ambos os períodos além de ser possível prever o TDH necessário para tal acontecimento. Dessa forma, o modelo proposto é adequado para prever a variação de pH em LPBS, assim, pode-se agora usá-lo para avaliar o comportamento nesse sistema sob uma variedade de condições. Uma vez que, o modelo permite calcular os valores de pH em função do tempo, sabendo que o pH elevado é fundamental para remoção de nutrientes, quem deseja operar um sistema de LPBS, pode utilizar a temperatura da localidade bem como as características do efluente e determinar o TDH para que se obtenha o pH desejado.

Assim, com o auxílio do modelo se pode determinar o pH mínimo desejado para que ocorra a dessorção de amônia, assim, tem-se com boa precisão o TDH necessário para que se atinja esse pH.

É importante destacar que a remoção de amônia em LPBS é, de fato, através da volatilização que decorre dos elevados valores de pH, além de ser justificado pela remoção praticamente proporcional da alcalinidade.

Os resultados demonstraram que, o modelo pode ser usado para prever a variação de pH e a remoção de amônia em águas residuárias. O modelo proposto permite calcular os valores de amônia em função do tempo, assim, é possível definir a concentração de amônia desejada e ter com boa precisão o pH e o tempo necessário para que se obtenha tal valor. Dessa forma, para projetar um sistema de LPBS visando remoção de amônia, pode-se utilizar a temperatura da localidade e as características do efluente, adotando uma profundidade e determinar o TDH almejado.

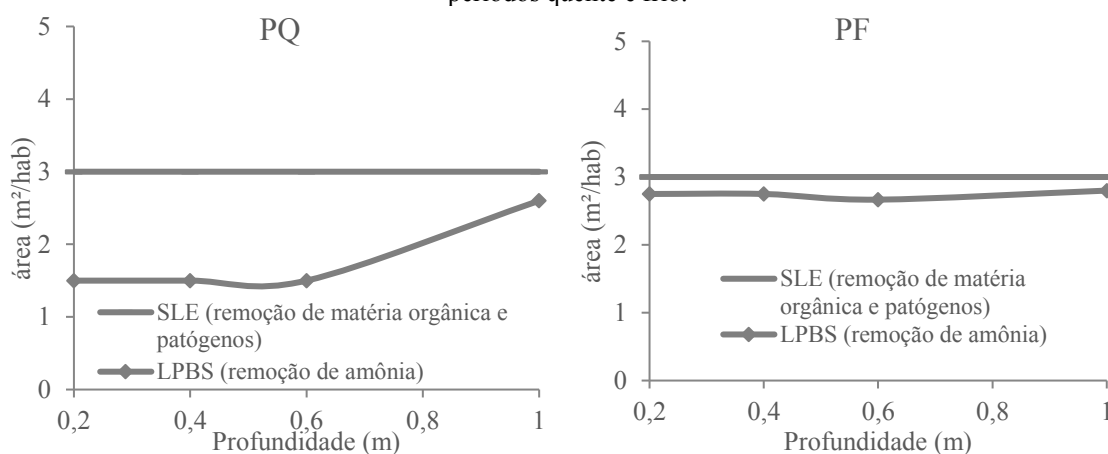
Na prática o que interessa realmente não é apenas o tempo de detenção hidráulica, mas também a área necessária para o tratamento. Estes estão relacionados como mostra a Equação 7.3.17.

$$A = \left(\frac{\text{TDH} \cdot Q}{H} \right) \text{ (Equação 7.3.17)}$$

onde: A = área necessária para LPBS (m^2 por habitante); TDH = Tempo de Detenção Hidráulica (dias); Q = contribuição diária por habitante ($\text{m}^3 \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$); H = profundidade da lagoa (metros).

A Figura 7.3-12 mostra a área per capita necessária para remoção completa de amônia em função da profundidade das LPBS nos períodos quente e frio. A área normalmente adotada nos SLE de ($3 \text{ m}^2/\text{hab}$) também é indicada. Admitiu-se a estimativa para uma cidade pequena ou média, em que a contribuição de efluente doméstico por $\text{hab} \cdot \text{dia}^{-1}$ é em torno de 100 L (VON SPERLING, 2017).

Figura 7.3-12 – Área per capita das LPBS em função da profundidade para remoção de amônia nos períodos quente e frio.



Fonte: Autor (2022)

Pode se observar que há uma diferença entre as dimensões de LPBS e SLE durante o período quente. Já no período frio essas áreas se assemelham, contudo, em LPBS têm-se a vantagem de a remoção da amônia ser praticamente completa, enquanto nos SLE essa remoção é muito menor. Em decorrência das LPBS serem bem mais rasas que os SLE, o custo de construção também será menor.

7.3.4 Conclusões

O modelo proposto é validado pela boa correspondência de valores simulados em função do tempo com valores experimentais para uma variedade de condições operacionais. Sob as duas temperaturas analisadas, verificou-se o mesmo comportamento para as quatro lagoas, indicando que em LPBS a remoção de amônia e a variação de pH pode ser predita.

Para o pH em todos os casos há uma alta correlação linear, sempre com R^2 superior a 0,9 para o período quente, enquanto para o período frio o menor R^2 encontrado foi 0,74. Já para a amônia, correlação linear foi superior a 0,95 em ambos os períodos.

Assim, torna-se factível utilizar o modelo preditivo para estimar a variação do pH e a remoção de amônia em LPBS utilizando a temperatura, as características da água residuária a ser tratada e adotando uma profundidade, obtendo com boa precisão o TDH necessário. Ou ainda determinar o pH mínimo desejado para a dessorção de amônia e, dessa forma, saber-se com boa precisão o TDH necessário para que se atinja esse pH.

7.4 Modelo Empírico para remoção de fósforo em Lagoas de Polimento em Bateladas Sequenciais

Resumo

No tratamento de águas residuárias em condições de elevados valores de pH o fósforo pode precipitar sob a forma de diferentes sais de fosfato. Contudo, os Sistemas de Lagoas de Estabilização (SLE) não são favoráveis a obtenção de altos valores de pH, consequentemente, não são indicados para essa via de remoção de fósforo. Por outro lado, a utilização de Lagoas de Polimento de Bateladas Sequenciais (LPBS) como pós-tratamento de efluente de reator UASB, torna-se possível obter valores de pH bastantes elevados. Assim, realizou-se uma investigação experimental visando a remoção de fósforo em uma água residuária com uma dureza relativamente alta sob duas condições de temperatura (período quente cuja temperatura média foi de 25°C e período frio com temperatura média de 21°C) e em quatro lagoas (L1, L2, L3 e L4) com diferentes profundidades (0,2, 0,4, 0,6 e 1,0m). Também objetivou-se modelar essa remoção. Foi possível obter uma baixa concentração de fósforo ($<1,0 \text{ mgP.L}^{-1}$) quando o pH nas lagoas atingiu valores próximos a 9,5 independente das condições de temperatura, contudo, em L4 não se observou pH nessa faixa. Verificou-se que a remoção de fósforo se deu através da precipitação da hidroxiapatita de cálcio, contudo, observou-se que a solubilidade experimental foi maior do que a solubilidade termodinâmica. O modelo empírico desenvolvido correlaciona o logaritmo da concentração de fósforo e o pH em LPBS, podendo ser utilizado para calcular o pH esperado e assim ter em aproximação a concentração desejada de fósforo.

Palavras-chave: Elevação do pH; Equilíbrio termodinâmico; Influência da profundidade; Modelagem para remoção de fósforo.

7.4.1 Introdução

Os Sistemas de Lagoas de Estabilização (SLE) são usados em todo planeta e representam uma das formas mais comuns de tratamento de efluentes para localidades de menor contingente populacional em todo o mundo (SELLS *et al.*, 2018; HO *et al.*, 2020). De acordo com Park *et al.* (2018), os SLE são relativamente baratos, necessitam de pouca manutenção e, geralmente, apresentam bom desempenho em termos de remoção de sólidos orgânicos, apesar disso, a remoção de nutrientes pode ser altamente inconsistente. Sells *et al.* (2018) afirmam que, os SLE possuem baixa remoção de fósforo. Dessa forma, essa tecnologia de tratamento de efluentes enfrenta uma necessidade de ser atualizada ou substituída devido às regulamentações mais rígidas sobre o padrão de lançamento de efluentes (HO *et al.*, 2020). Como informam Huber *et al.* (2020), antes do lançamento de efluentes, a remoção de fósforo, em geral, é obrigatória.

Uma das principais consequências do lançamento de efluentes com alto teor de fósforo nos cursos d'água é a eutrofização nas águas receptoras (CRIMPAGEM *et al.*, 2018). Assim, o controle das emissões de fósforo é um fator-chave para evitar esse fenômeno nas águas superficiais (HUBER *et al.*, 2020). Dessa forma, elevadas concentração de fósforo levam à degradação dos ecossistemas de água doce, acarretando em uma necessidade urgente de métodos novos, eficazes e econômicos de remoção de fósforo (SUKAČOVÁ *et al.*, 2015).

Para Santos *et al.* (2021), a utilização de um pré-tratamento anaeróbio (reator UASB) com Lagoas de Polimento (LPs) é uma alternativa satisfatória em substituição ao uso dos SLE. Visto que, as LPs apresentam condições adequadas para remoção de nutrientes e de patógenos (VON SPERLING, 2005; JORDÃO e PESSOA, 2011).

Cavalcanti (2003) demonstrou que, é necessário um aumento do pH para que uma fração considerável dos nutrientes seja removida. O aumento do pH leva à precipitação de fósforo pela complexação com íons metálicos (cálcio, magnésio e ferro) em solução, reduzindo a concentração desse nutriente no meio (PIRES *et al.*, 2013). O equilíbrio de solubilidade destes sais de fosfato diminui a um pH superior a 8,5, resultando numa diminuição do fosfato solúvel (PUIG *et al.*, 2010). O método de precipitação alcalina de ortofosfato de cálcio é altamente eficaz de remoção de fósforo

do meio aquoso (CICHY *et al.*, 2019). Cai *et al.* (2013) relatam que, em pH elevado, próximo a 10, ocorre a precipitação do fosfato.

Na literatura, a remoção de fósforo através da elevação do pH é relatada quando da adição de coagulantes químicos, como o hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio, ou por meio da adição de dióxido de carbono (MELIA *et al.*, 2017; VANOTTI e SZOGI, 2009; PENG *et al.*, 2018). Contudo, Vendramelli *et al.* (2018) e Smyth *et al.* (2018) indicam que a um pH alcalino, o fósforo pode ser removido por precipitação, uma vez que pode ligar-se a cátions e precipitar em sistemas naturais. A precipitação de fosfato seria beneficiada pela dureza da água, a atividade da biomassa algal favorece a elevação do pH e provoca uma maior precipitação de fosfato (VENDRAMELLI *et al.*, 2016). Várias formas de sólidos de fosfato de cálcio são possíveis, sendo que a mais comum é o fosfato de cálcio (hidroxiapatita, HAP, $\text{Ca}(\text{PO})\text{OH}$), que requer a presença de Ca e pH alto (RITTMANN *et al.*, 2011).

Os autores Reed *et al.* (1995) relataram que, é possível remover fósforo eficientemente por meio da precipitação quando o pH é superior a 9, o que não é observado nos SLE. Assim, embora a precipitação de fosfato possa ser de forma natural, ela é limitada pelo pH (CRIMPAGEM *et al.*, 2018). Por outro lado, nos sistemas de lagoas de polimento é possível obter pH na faixa de 9-10 facilmente.

Assim, verifica-se que a remoção de fósforo pode acontecer naturalmente, sobretudo, por precipitação como hidroxiapatita de cálcio em $\text{pH} > 9$ (MARA, 2004). Embora, esta remoção seja naturalmente possível em LP, faltam estudos que relacionem a remoção de fósforo através da elevação natural do pH em sistemas de lagoas de polimento, como em Lagoas de Polimentos em Bateladas Sequenciais (LPBS) já que se verifica uma elevação mais intensa do pH o que pode acelerar a precipitação de fósforo.

Dessa forma, o presente trabalho teve por objetivo estudar a utilização de LPBS no pós-tratamento de reator UASB, no qual foram analisadas a influência da profundidade da lagoa e a sazonalidade no tempo de detenção hidráulica e seus efeitos no pH e remoção de fósforo. Por fim, foi desenvolvido um modelo empírico baseado no equilíbrio termodinâmico para a remoção de fósforo em LPBS.

7.4.1.1 Equilíbrio termodinâmico para precipitação de fósforo em LPBS

Dentre os processos que afetam o pH em sistemas de lagoa de polimento, os que resultam na elevação do pH se sobressaem (SANTOS e VAN HAANDEL, 2021b). O aumento do pH nesses sistemas acarreta uma mudança de equilíbrio das espécies de fosfatos, aumentando a concentração do íon PO_4^{3-} que pode precipitar na forma de sais de fosfato na presença de cátions como Cálcio (Ca) ou Magnésio (Mg) (SANTOS *et al.*, 2021).

Sabe-se que o ortofosfato é a forma predominante de fósforo em esgotos, e admite as seguintes formas, dependendo do pH da fase líquida: PO_4^{3-} (fosfato), H_2PO_4^- (dihidrogenofosfato), HPO_4^{2-} (hidrogenofosfato), H_3PO_4 (ácido fosfórico) (AZAM *et al.*, 2019). O equilíbrio entre essas formas é apresentado nas Equações 7.4.1, 7.4.2 e 7.4.3 relacionadas a seguir:



$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{K_1} \text{ (Equação 7.4.1)}$$



$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{K_2} \text{ (Equação 7.4.2)}$$



$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{K_3} \text{ (Equação 7.4.3)}$$

Em que, K_1 , K_2 e K_3 são as constantes de dissociação.

Os valores das constantes revelam o estado de desprotonação de uma molécula em um solvente específico. Para temperatura de 25°C, têm-se as seguintes constantes de dissociação:

$$pK_1 = 2,23, \text{ logo } K_1 = 10^{-pK_1} = 0,00468$$

$$pK_2 = 7,21, \text{ logo } K_2 = 10^{-pK_2} = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$pK_3 = 12,32, \text{ logo } K_3 = 10^{-pK_3} = 4,8 \times 10^{-13}$$

De acordo com Dorozhkin (2016), as variações de pH alteram as concentrações relativas das quatro espécies de fosfato, além da sua composição química e consequente

relação Ca/P que afetam a forma do fosfato de cálcio que pode precipitar em solução. Na Tabela 7.4-1, são apresentadas algumas das principais fases minerais encontradas em sistemas biológicos através da razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo (razão Ca/P), suas respectivas fórmulas químicas e constantes de solubilidade (K_{ps}) além da faixa de estabilidade desses sais de fosfato em diferentes valores de pH.

Tabela 7.4-1 – Sais de fosfato, sua composição e constantes de solubilidade

Sais de fosfato	Reação de dissociação	Relação Teórica de Ca/P	Faixa de estabilidade de pH em soluções aquosas	Constante K_{ps} (20-25° C)
Fosfato de Octacálcio (OCP)	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow 4\text{Ca}^{+2} + 3\text{PO}_4^{-3} + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1.33	5,5-7,0	10^{-48}
Fosfato tricálcico amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \leftrightarrow 3\text{Ca}^{+2} + 2\text{PO}_4^{-3}$	1.5	5-12 ^a	$10^{-25.2}$
Fosfato Dicálcico Dihidratado (DCDP)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{HPO}_4^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$	1	2,0-6,0	$10^{-25.2}$
Hidroxiapatita de cálcio (HA)	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3(\text{s}) \leftrightarrow 5\text{Ca}^{+2} + 3\text{PO}_4^{-3} + \text{OH}^-$	1.67	9,5-12	$10^{-58.5}$

^a - Sempre metaestável

Fonte: Adaptado Chow e Eanes (2001) e Dorozhkin (2016).

A solubilidade dos fosfatos de cálcio em água diminui com o aumento do pH, sendo o HA a fase mais insolúvel e estável (DOROZHKIN, 2016). Lee *et al.* (2013) afirmam que, o pH e o Ca afetam significativamente a solubilidade termodinâmica.

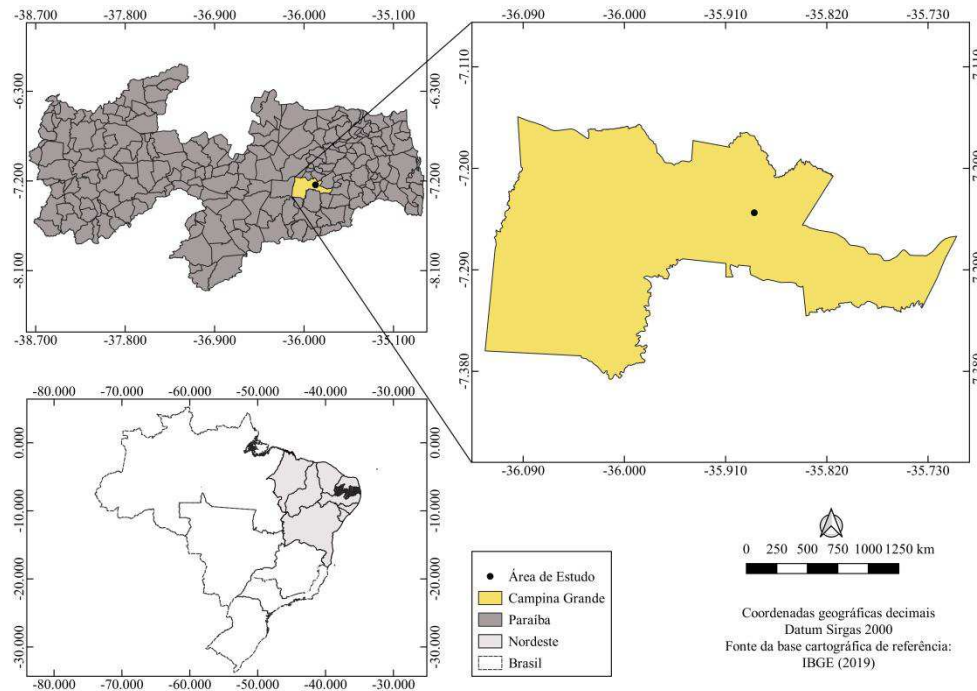
Por isso, para que haja a precipitação de fosfato de cálcio, é necessário haver reações termodinamicamente favoráveis, o que pode ser previsto a partir de equilíbrios de solubilidade, conforme apresentado nas reações de dissociação e relação Ca/P na Tabela 7.4-1.

7.4.2 Materiais e Métodos

7.4.2.1 Localização da pesquisa

A investigação experimental foi desenvolvida na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES), localizada no bairro do Catolé em Campina Grande-PB, sob coordenadas geográficas de 7° 14' 21.8"S 35° 53' 04.0"W e altitude de 512 metros, nordeste brasileiro, sua localização pode ser melhor visualizada na Figura 7.4-1.

Figura 7.4-1 – Localização da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários.



Fonte: Autor (2022)

7.4.2.2 Construção e operação do sistema

O aparato experimental para o desenvolvimento deste trabalho foi composto por um reator UASB seguido de LPBS. O Esgoto Bruto (EB) municipal da rede coletora da Companhia de Águas e Esgotos do Estado da Paraíba (CAGEPA). O sistema composto de quatro componentes básicos conforme fluxograma apresentado na Figura 7.4-2.

(1) Tanque de Equalização (TE): confeccionado em fibra de vidro com capacidade de 2 m³, que além de servir para armazenamento e homogeneização, também era equipado com um dispositivo de peneiramento. Deste, o esgoto era bombeado continuamente para o reator UASB.

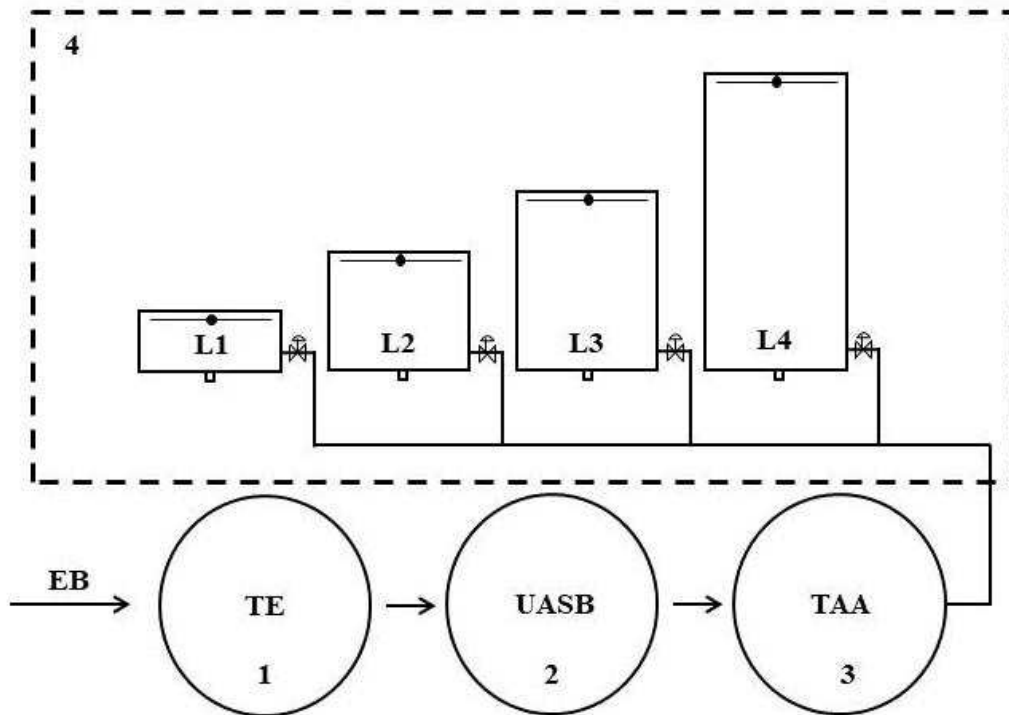
(2) Reator UASB: projetado para um volume de 2,5 m³ e altura de 1,7 m, e para tratar uma vazão de até 10 m³/d de esgoto, o qual possuía uma configuração diferenciada dos reatores UASB convencionais, conforme descrição apresentada por Santos *et al.* (2016).

(3) Tanque de Armazenamento e Alimentação (TAA): armazenava o efluente do reator UASB, era confeccionado em fibra de vidro com capacidade de 1 m³, e bombeado em regime de bateladas para enchimento das LP.

(4) Conjunto de LPBS: Constituídas por quatro lagoas confeccionadas em fibra de vidro (L1, L2, L3 e L4), em escala experimental, com profundidades de, 0,2, 0,4, 0,6

e 1,0 m e volumes de 40, 80, 120 e 200 L respectivamente, as quais possuíam diâmetro de 0,5 m, e cada lagoa dispunha de registro para enchimento e descarte individualizado. Para manter o líquido homogêneo e assim, simular a ação dos ventos, foi instalado um agitador mecânico lento com espessura de 1 cm e rotação de 6 rpm em cada lagoa. O regime de operação através de bateladas sequenciais, em que após cada ciclo de tratamento o efluente tratado era descartado e as lagoas realimentadas.

Figura 7.4-2 – Fluxograma do sistema experimental.



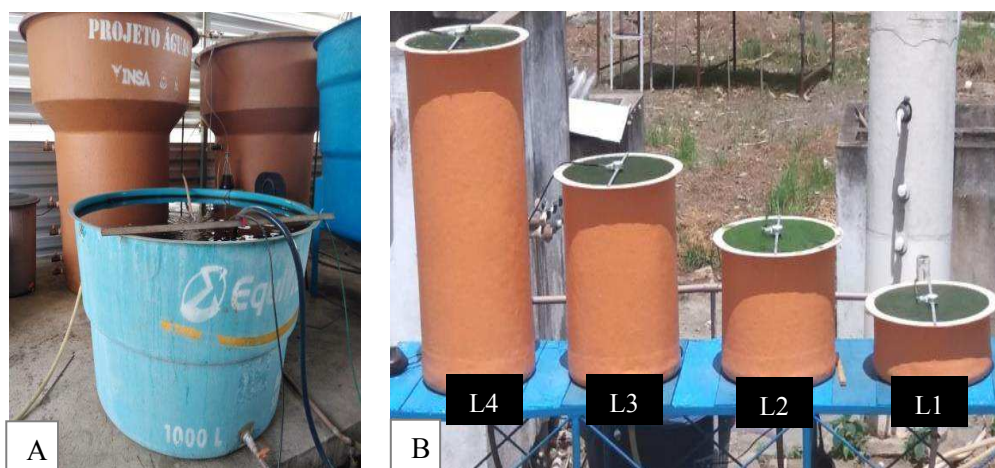
Legenda:

- (1) Tanque de equalização;
- (2) Reator UASB;
- (3) Tanque de armazenamento e alimentação;
- (4) Conjunto de lagoas de polimento;
- L1: profundidade 0,2 m; volume 40 L;
- L2: profundidade 0,4 m; volume 80 L;
- L3: profundidade 0,6 m; volume 120 L;
- L4: profundidade 1,0 m; volume 200 L;

Fonte: Autor (2022)

Na Figura 7.4-3, visualiza-se (A) o reator UASB e o tanque de armazenamento do efluente do reator UASB do qual as LPBS eram alimentadas e em (B) o conjunto de lagoas de polimento, conforme o fluxograma da Figura 7.4-2.

Figura 7.4-3 – Sistema experimental.



Fonte: Autor (2022)

7.4.2.3 Avaliação e monitoramento do sistema

O experimento foi realizado no município de Campina Grande-PB, localizado na área geográfica de abrangência do clima semiárido brasileiro, onde o verão é longo, quente e de céu quase sem nuvens, já o inverno curto, com precipitação e de céu encoberto. Em geral, a temperatura varia de 20°C a 32°C e raramente inferior a 17°C ou superior a 34°C (INMET, 2020). Dessa forma, o ano pode ser dividido em dois períodos. O período quente entre setembro e maio e o período frio, entre junho e agosto. A investigação experimental foi realizada de novembro de 2018 a agosto de 2019. A partir dos dados do INMET (2020) foram calculadas as temperaturas médias para ambos os períodos monitorados. Para o período quente, a temperatura média foi de 25°C e para o período frio 21°C.

O monitoramento do sistema compreendeu essas duas condições de temperatura, com horário de coleta das amostras fixado às 9 horas para acompanhar melhor o comportamento do sistema ao longo das bateladas, para ambos os períodos. Sempre com realização de análises diárias. Foram feitos testes de ortofosfato – 4500P-E, seguindo procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WWF, 2012), cada amostra coletada tinha seu pH aferido com auxílio de um pHmetro. Na Tabela 7.4-2 encontram-se as informações sobre as bateladas e TDH adotados durante monitoramento do sistema.

Tabela 7.4-2 – Síntese dos dados amostrais para cada período de monitoramento das LPBS.

Lagoa	Período Quente		Período Frio	
	Nº Bateladas	TDH	Nº Bateladas	TDH
L1	45	5	11	8
L2	23	10	5	16
L3	10	16	3	24
L4	8	30	3	30

7.4.2.4 Modelo de equilíbrio termodinâmico para precipitação do fosfato em LPBS

A partir das Equações 1, 2 e 3 se tem o equilíbrio entre as diferentes formas de fosfato. A partir delas pode-se calcular a concentração total de todas as espécies de fosfato por meio das Equações 7.4.4 ou 7.4.5 que seguem:

$$C_t = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \text{ (Equação 7.4.4)}$$

Ou

$$C_t = [\text{PO}_4^{3-}] (1 + [\text{H}^+]/k_3 + [\text{H}^+]^2/k_2k_3 + [\text{H}^+]^3/k_1.K_2.K_3) \text{ (Equação 7.4.5)}$$

A equação 7.4.5 pode ser reescrita diretamente na forma de PO_4^{3-} , obtendo-se a Equação 7.4.6:

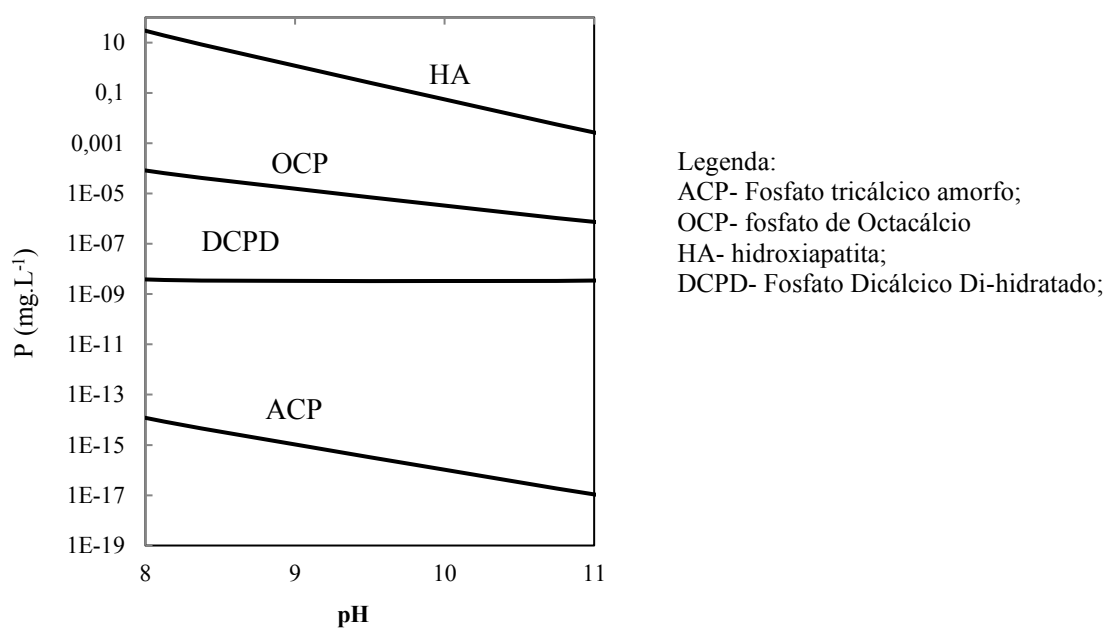
$$[\text{PO}_4^{3-}] = C_t / (1 + [\text{H}^+]/k_3 + [\text{H}^+]^2/k_2k_3 + [\text{H}^+]^3/k_1.K_2.K_3) \text{ (Equação 7.4.6)}$$

Por intermédio da Equação 7.4.6, pode-se calcular a concentração das quatro formas de sais de fosfato de cálcio em função do pH para os valores das constantes de solubilidade termodinâmica (K_{ps}) expostos na Tabela 7.4-1. Para isso, adotou-se uma concentração de 1 mmol.L^{-1} de cálcio, isto é, uma água moderadamente dura, como é o caso do esgoto de Campina Grande.

- Para o fosfato de octacálcio: $[\text{Ca}^{+2}]^4 [\text{PO}_4^{-3}]^3 [\text{H}^+] = 10^{-48}$
- Para o hidroxiapatita: $[\text{Ca}^{+2}]^5 [\text{PO}_4^{-3}]^3 [\text{OH}^-] = 10^{-58.5}$
- Para o fosfato tricálcico amorfo: $[\text{Ca}^{+2}]^3 [\text{PO}_4^{-3}]^2 = 10^{-25.2}$
- Para o fosfato dicálcico di-hidratado: $[\text{Ca}^{+2}]^2 [\text{PO}_4^{-3}] [\text{H}^+] = 10^{-25.2}$

Após os cálculos das concentrações das formas de fosfatos de cálcio, foi plotado um diagrama de solubilidade para estes sais em função do pH (Figura 7.4-4). Na faixa do pH alcalino, a forma de fosfato PO_4^{3-} pode precipitar. Dessa forma, definiu-se uma faixa de pH entre 8 e 11.

Figura 7.4-4 – Diagrama da solubilidade para quatro minerais fosfatados em relação ao pH.



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2021)

O modelo empírico será uma simples ferramenta de simulação, pela qual se pode estimar a forma na qual o sal de fosfato precipita em LPBS, bem como sua concentração residual de fosfato em função do pH. Para isso, avaliar a influência exercida por alguns parâmetros como o pH, temperatura e a profundidade das lagoas, sobre precipitação de fosfato é essencial.

7.4.3 Resultados e Discussão

A operação de LPBS é facilitada pela alta remoção de material orgânico fornecida pelo reator UASB, assim, o processo de fotossíntese prevalece sobre o de oxidação biológica da matéria orgânica, como resultado a dessorção do CO₂ tão logo o efluente do reator UASB adentre a LP e do posterior consumo de CO₂ devido à fotossíntese, o pH dessas lagoas tende a elevar significativamente. Nas Figuras 7.4-5 e 7.4-6 pode-se observar as médias e desvio padrão diário de todos os valores conforme Tabela 7.4-2 de pH para as quatro lagoas analisadas durante os períodos quente e frio, respectivamente.

Figura 7.4-5 – Média e desvio padrão diário do pH no decorrer das bateladas para as quatro lagoas analisadas durante o período quente.

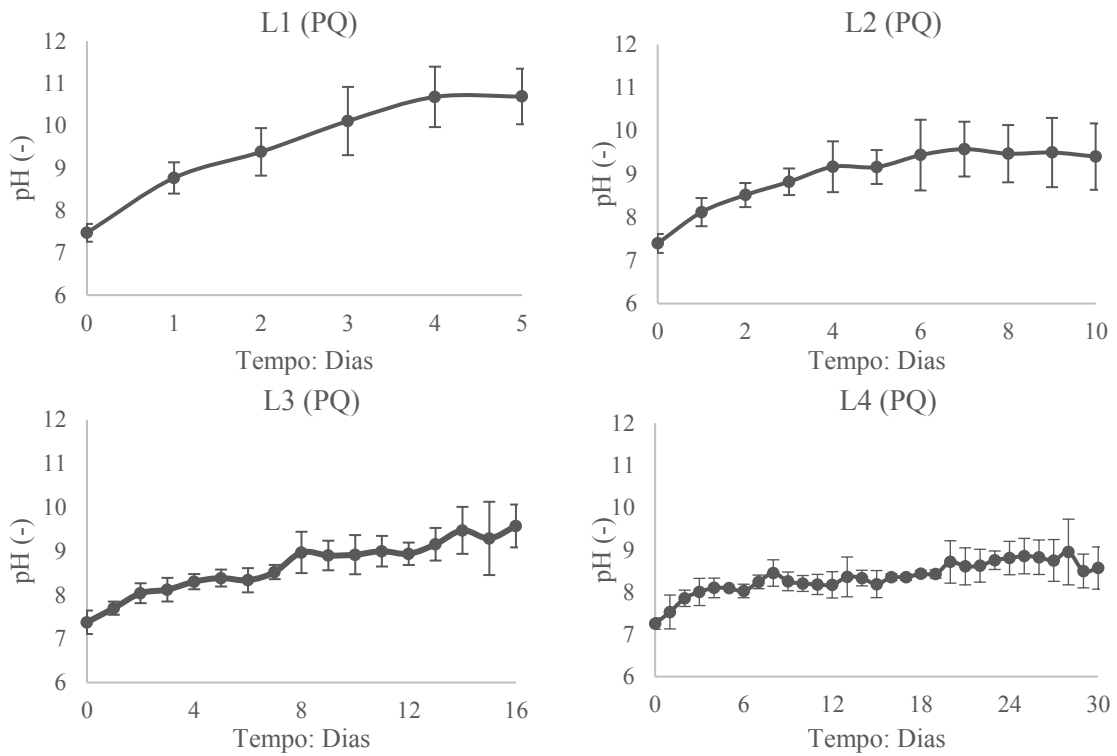
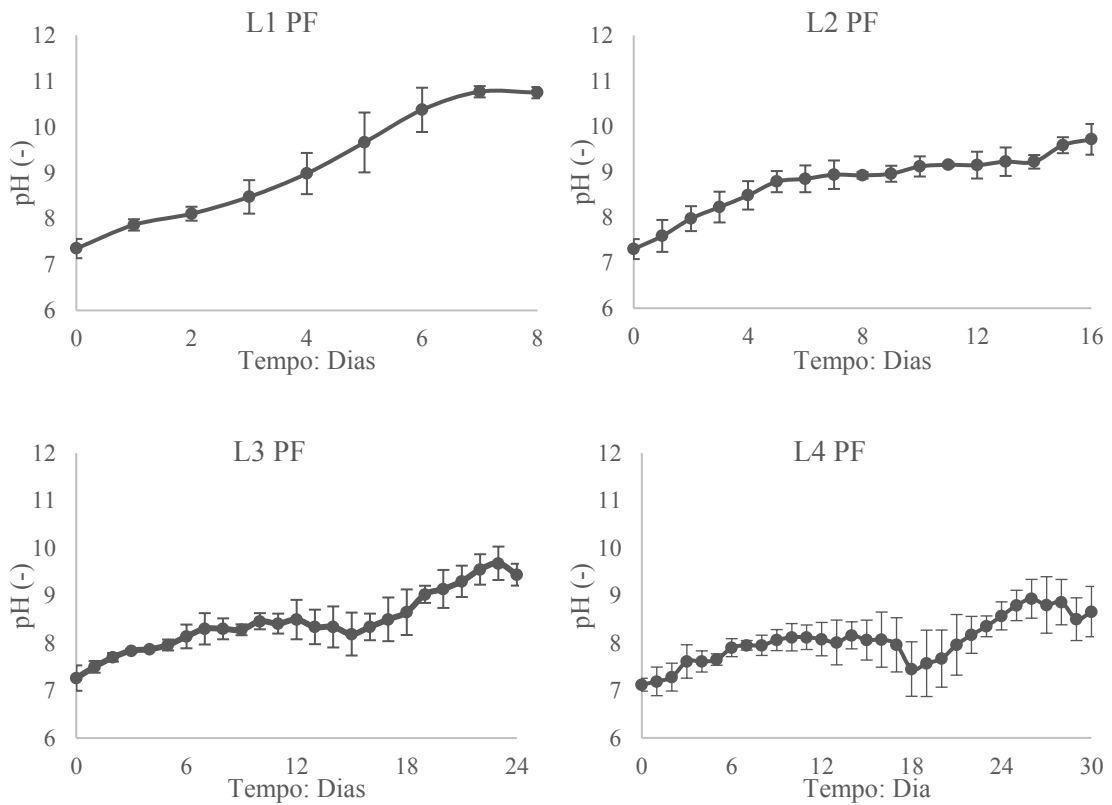


Figura 7.4-6 – Média e desvio padrão diário do pH no decorrer das bateladas para as quatro lagoas analisadas durante o período frio.



Com base nos dados alcançados, independente das condições de operação das LPBS, seja período quente ou frio, o valor do pH tende a se elevar com o aumento do tempo de detenção hidráulica da batelada, embora, essa elevação seja mais rápida durante o período quente. O valor do pH é afetado pela remoção física e biológica de CO₂ positivamente, ou seja, ocorre o consumo de acidez para que o pH aumente, bem como de forma negativa pela dessorção de amônia, que acontece quando o pH é alto, aumentando a acidez. Apesar da dessorção da amônia aumentar a acidez, afetando negativamente no pH, prevalecem as remoções física e biológica de CO₂ resultando na elevação do pH nas LPBS (SANTOS e VAN HAANDEL, 2021).

Assim, em condições de elevados valores de pH é possível a remoção de fosfato via precipitação. Nas Figuras 7.4-7 e 7.4-8 é estão as médias de ortofosfato e o desvio padrão diário para as quatro lagoas analisadas nos períodos quente e frio, respectivamente. Verifica-se que, no primeiro dia após o efluente adentrar nas lagoas, houve um aumento na concentração de ortofosfato, esse acréscimo decorre da conversão de outras formas de fósforo em ortofosfato.

Figura 7.4-7 – Média e desvio padrão diário do ortofosfato no decorrer das bateladas para as quatro lagoas analisadas no período quente.

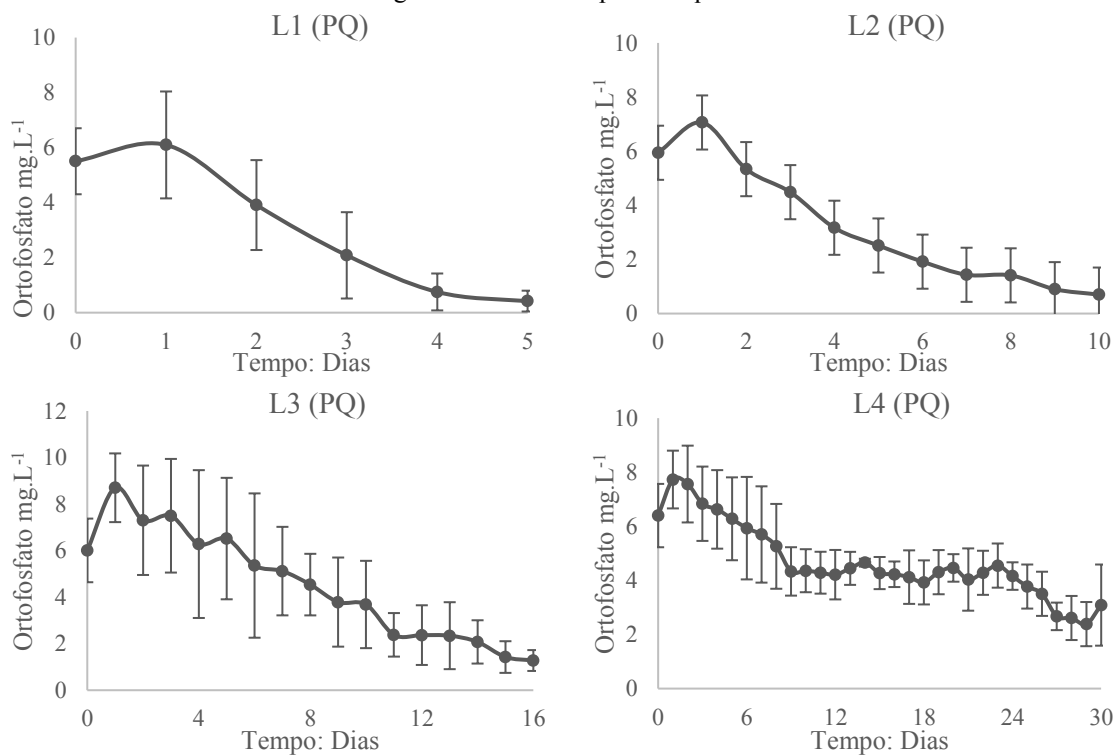
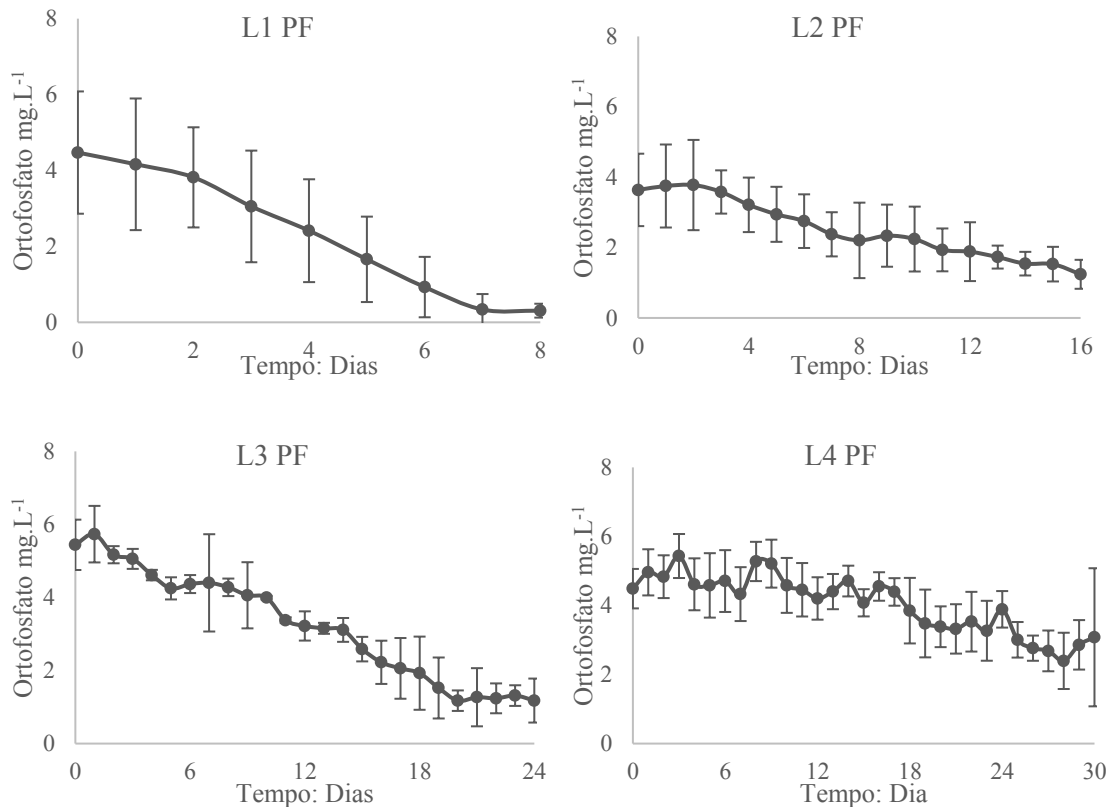


Figura 7.4-8 – Média e desvio padrão diário do ortofosfato no decorrer das bateladas para as quatro lagoas analisadas no período frio.



As lagoas com menor profundidade apresentaram maiores eficiências de remoção de fosfato independente do período. Assim, pode-se constatar que, em L4 a remoção de fosfato não foi muito elevada, ficando em aproximadamente 50% no período quente e na faixa de 30% para o período frio. Essa menor eficiência em maiores profundidades se deve a menor atividade fotossintética na coluna de água, uma vez que, os raios solares não conseguem atingir na mesma intensidade toda a profundidade da lagoa. Esse comportamento é verificado no pH de L4 que não se eleva como nas lagoas de menores profundidades como se observa nas Figuras 7.4-9 e 7.4-10 para os períodos quente e frio, respectivamente, em que há uma comparação do comportamento da elevação do pH e a consequente remoção de fosfato para as quatro lagoas. Percebe-se que o valor do pH na lagoa influi diretamente na concentração de ortofosfato, onde a medida que o pH vai aumentando, as concentrações de ortofosfato reduzem.

Figura 7.4-9 – Comparação dos comportamentos médios do pH e ortofosfato ao longo das bateladas para as quatro lagoas analisadas no período quente.

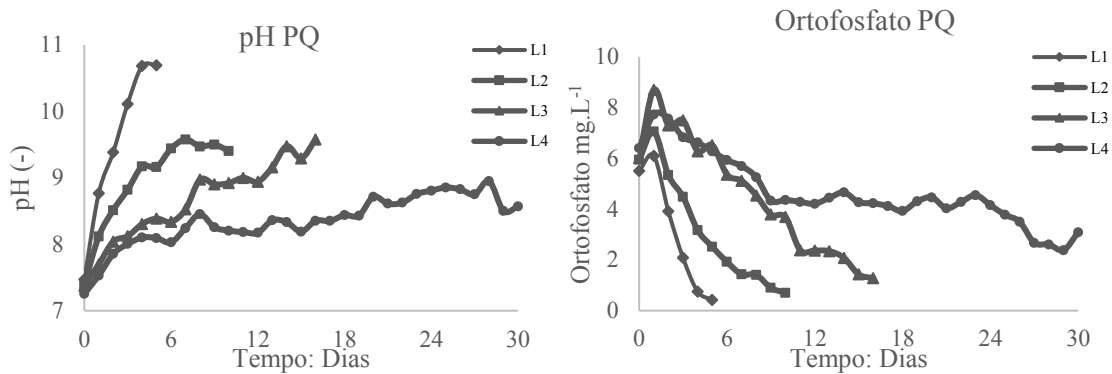
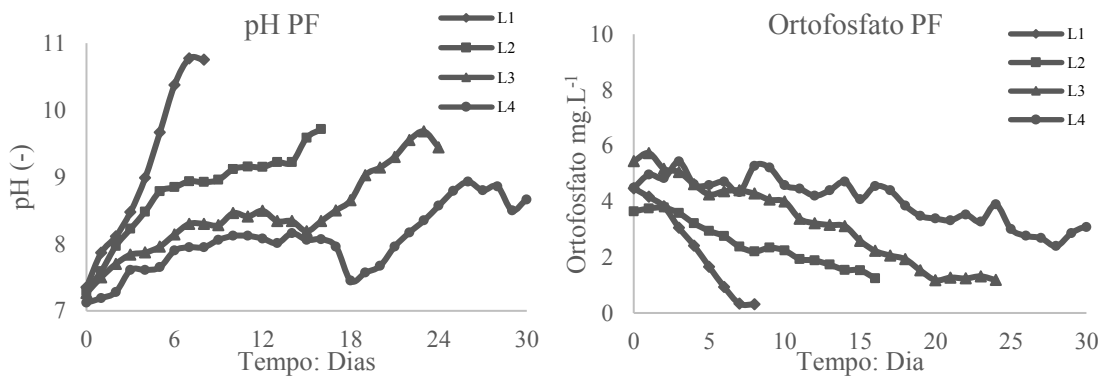


Figura 7.4-10 – Comparação dos comportamentos médios do pH e ortofosfato ao longo das bateladas para as quatro lagoas analisadas no período frio.

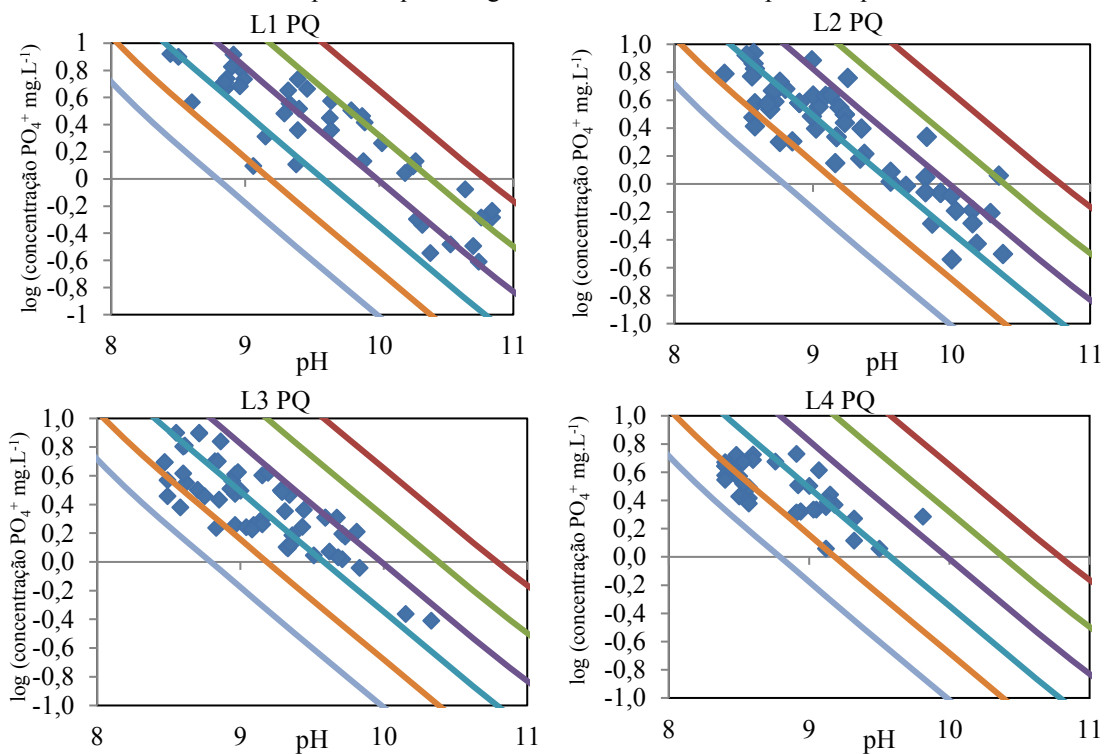


Os resultados indicam que, uma remoção significativa de ortofosfato é possível em LPBS quando de fato se atinge $\text{pH} \geq 9$. Nessa mesma linha, Von Sperling (2002) diz que, a remoção de fósforo é mais dependente do pH do que a de nitrogênio, sendo necessário valores de pH acima de 9 para remoção por precipitação relevante. Constatando-se que, em LPBS o pH tende a se elevar intensamente, especialmente, nas lagoas mais rasas. De acordo com Gonçalves *et al.* (2017), altos valores de pH são responsáveis pela remoção de amônia, e pela precipitação de fosfato. Segundo Cavalcanti *et al.* (2001), sob condições favoráveis (baixa carga orgânica, intensa radiação solar e alta temperatura) o consumo de dióxido de carbono causado pela atividade fotossintética é suficiente para elevar o pH para valores na faixa de 9 a 10, em especial, em lagoas rasas. O que foi percebido operando LPBS, nas lagoas de menor profundidade (L1 e L2).

De acordo com Van Haandel e Lettinga (1994), o fosfato pode precipitar na forma de hidroxiapatita ou estruvita e em lagoas rasas, a remoção de fósforo pode ser elevada, o que de fato aconteceu nesse trabalho. Pode-se inferir que, pelos elevados

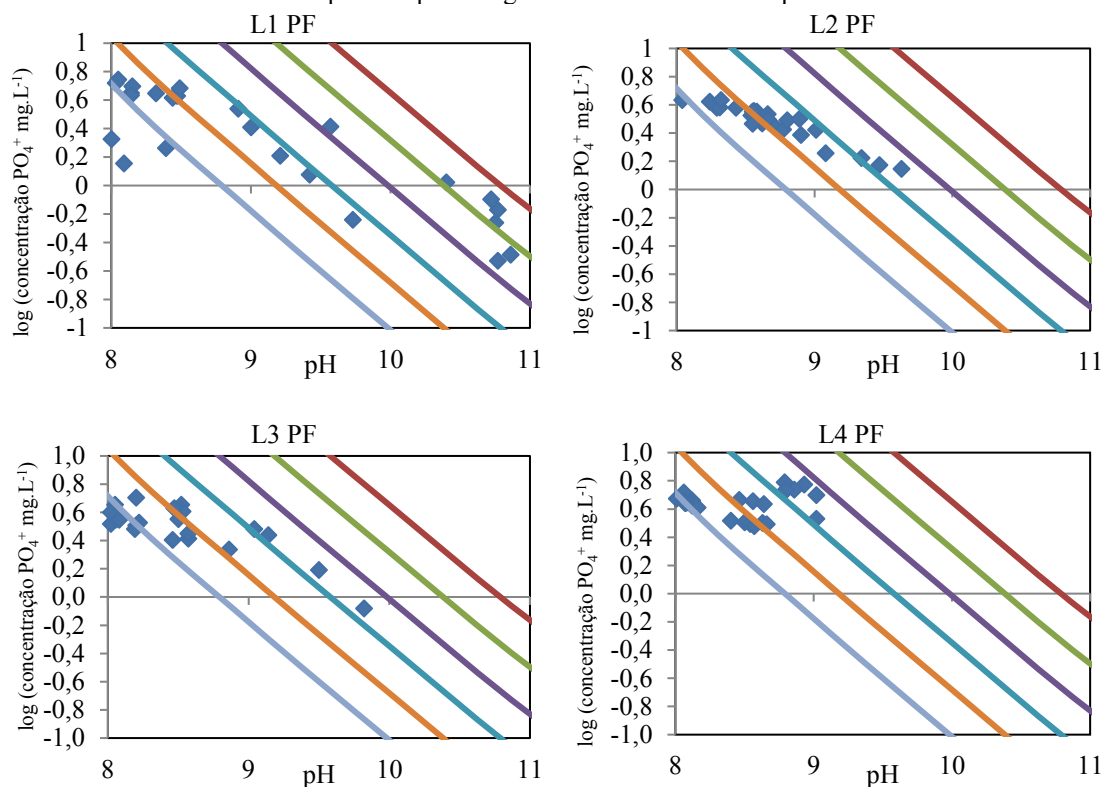
valores de pH, a remoção de ortofosfato nas lagoas de polimento ocorre via precipitação. Nas Figuras 7.4-11 e 7.4-12 encontram-se os dados experimentais para as quatro lagoas, plotados em função do pH para os períodos quente e frio, respectivamente. Dentre os sais de cálcio que o fósforo pode precipitar, o que apresenta maior semelhança aos dados experimentais é a hidroxiapatita. Apesar de a hidroxiapatita possuir uma constante de solubilidade termodinâmica ($10^{-58,5}$), quando se trata de águas residuárias, Capri e Marais (1974) reportam que a solubilidade pode ser muito maior.

Figura 7.4-11 – Dados experimentais de ortofosfato em função do pH e curvas de solubilidade de ortofosfato para as quatro lagoas analisadas durante o período quente.



Legenda: — K_{ps}=10⁻³⁸ — K_{ps}=10⁻⁴⁰ — K_{ps}=10⁻⁴² — K_{ps}=10⁻⁴⁴ — K_{ps}=10⁻⁴⁶ — K_{ps}=10⁻⁴⁸

Figura 7.4-12 – Dados experimentais de ortofosfato em função do pH e curvas de solubilidade de ortofosfato para as quatro lagoas analisadas durante o período frio.



Legenda: — $K_{ps}=10^{-38}$ — $K_{ps}=10^{-40}$ — $K_{ps}=10^{-42}$ — $K_{ps}=10^{-44}$ — $K_{ps}=10^{-46}$ — $K_{ps}=10^{-48}$

Com base nas Figuras 7.4-11 e 7.4-12, percebe-se que para as quatro lagoas estudadas independente do período (quente ou frio) que os dados experimentais estão na faixa de K_{ps} aparente entre (10^{-46} e 10^{-38}). Assim, pode-se afirmar que apesar da solubilidade termodinâmica encontrada ser maior que a teórica, a remoção de fósforo em LPBS pode ser atribuída à precipitação na forma de hidroxiapatita, posto que se pode constatar que a solubilidade da hidroxiapatita diminui com o aumento do pH, o que pode ser atribuído à estabilidade da hidroxiapatita em pH alto (DA CRUZ *et al.*, 2017).

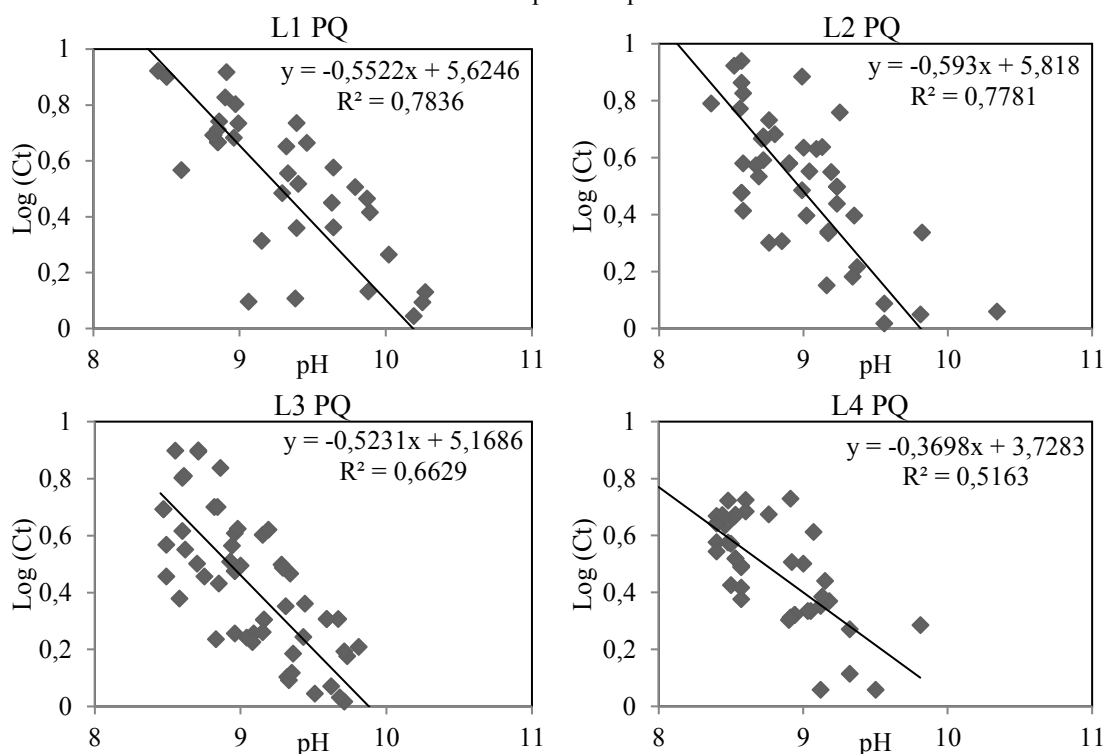
Modelar a concentração de ortofosfato em sistemas de lagoa não é tarefa fácil, pois, existem vários compostos que interagem. De acordo com Santos e Van Haandel (2021), além de existir diferentes compostos de fósforo que podem precipitar, também existem vários cátions presentes na fase líquida. Dessa forma, em vez de tentar desenvolver um modelo com uma solução teórica, dá-se uma solução empírica tomando como base o comportamento termodinâmico.

Nas Figuras 7.4-13 e 7.4-14 abaixo, os dados experimentais das Figuras 7.4-5 a 7.4-8 foram utilizados para plotar os valores experimentais do logaritmo da

concentração de fosfato total, $\log(Ct)$, nas LPBS com profundidades variando de 0,2 a 1,0 m em função do pH para os dois períodos analisados. A partir da investigação experimental, pode-se verificar que para qualquer pH e profundidade da lagoa, os dados apresentam uma boa aproximação como uma linha reta com uma inclinação média de 0,51 para o período quente. Os resultados experimentais também indicam que o pH para uma concentração final de fósforo de $Ct = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\log(Ct) = 0$ está em boa aproximação de 9,9 no período quente para todas as profundidades, de modo que a média dos dados leva a uma equação linear conforme Equação 7.4.7.

$$\text{Log}(Ct) = -0,51\text{pH} + 5,08 \text{ (Equação 7.4.7)}$$

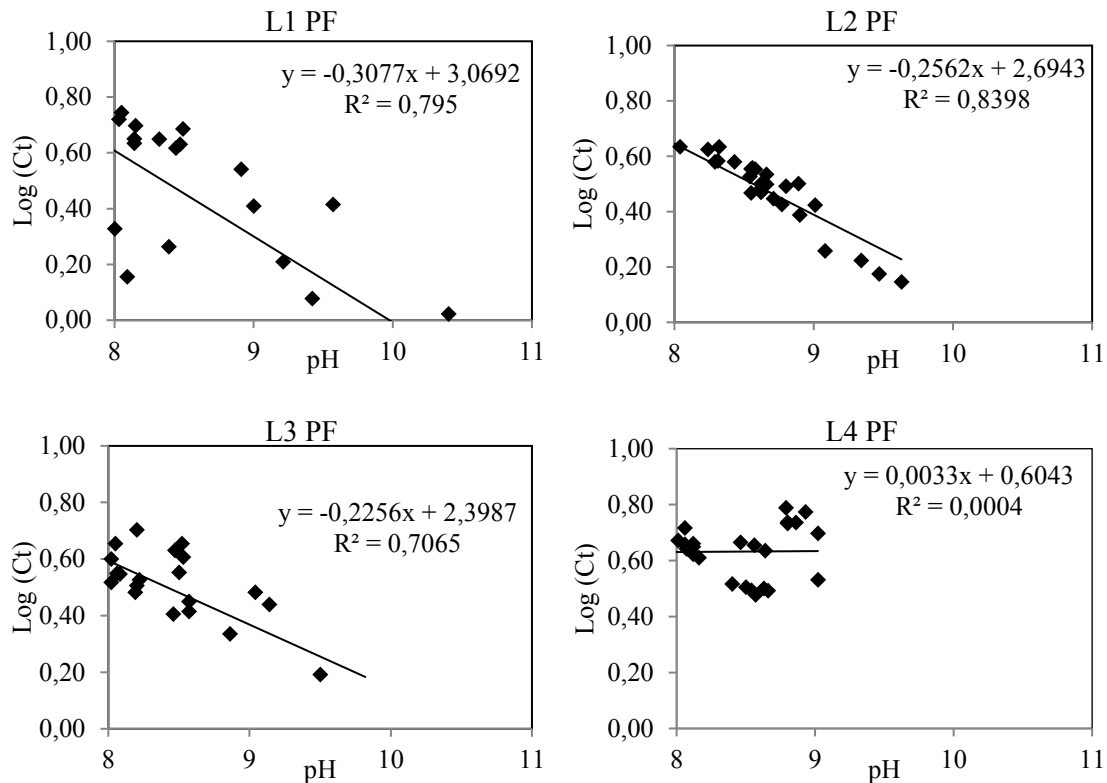
Figura 7.4-13 – Dados experimentais do logaritmo da concentração de ortofosfato em função do pH durante o período quente.



Já para o período frio, os dados apresentam uma boa aproximação como uma linha reta com uma inclinação média de 0,26. Na Figura 7.4-14, L4 foge totalmente do padrão das demais lagoas, assim, foi desconsiderado para o cálculo da declividade média. Tal comportamento já era esperado, uma vez que lagoas com essa profundidade não são indicadas quando se objetiva a remoção de nutrientes, especialmente para o PF que constatou-se que demanda uma área superior ao PQ. Os resultados experimentais também mostram que o pH para uma concentração final de fósforo de $Ct = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\log(Ct) = 0$ está em boa aproximação de 10,3 no período frio, de modo que a média dos dados leva a uma equação linear conforme Equação 7.4.8.

$$\text{Log (Ct)} = -0,26\text{pH} + 2,72 \text{ (Equação 7.4.8)}$$

Figura 7.4-14 – Dados experimentais do logaritmo da concentração de ortofosfato em função do pH durante o período frio.

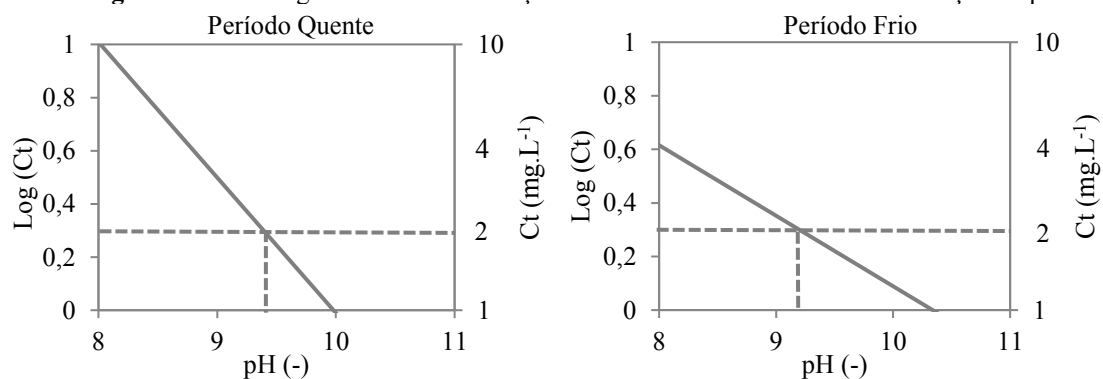


Dessa forma, o pH necessário para qualquer concentração final de fosfato seja no período quente ou frio pode ser calculado. Por exemplo, o pH para uma concentração final de fósforo de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pode ser calculado da seguinte forma:

Para uma concentração de fósforo no efluente de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: $\log \text{ Ct} = \log 2 = 0,30$;

Utilizando as equações 7 e 8 para os períodos quente e frio plotou-se os gráficos da Figura 7.4-15 abaixo. A partir delas a concentração de fosfato residual pode ser lida para qualquer valor de pH ou ainda determinar o pH para qualquer concentração de fosfato residual que se deseje obter.

Figura 7.4-15 – Logaritmo da concentração de fosfato residual em LPBS em função do pH.



Para o PQ o pH necessário para se obter uma concentração de ortofosfato total de 2mg.L^{-1} é 9,4, enquanto para o PF o pH para a mesma concentração é de 9,2. Ou seja, valores muito próximos, mas que se justificam pela menor concentração de fósforo inicial para o período frio (25% menor).

Sendo assim, caso o destino do efluente seja o lançamento em corpos de água, devem-se adotar lagoas com profundidade menores que 0,6 m para promover uma eficiente remoção de fosfato e, assim, evitar o processo de eutrofização e a deterioração da qualidade da água. Para isso, é preciso o ajuste do pH para atender a Legislação Federal do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA nº 430/2011 que estabelece pH máximo de 9,0 (BRASIL, 2011).

Ainda é possível adotar LPBS quando não se deseja a remoção de nutrientes, por exemplo, quando se destina o efluente para reúso agrícola, assim, lagoas mais profundas devem ser adotadas ≥ 1 m. Contudo, caso o destino do efluente seja o reúso industrial, é necessário adotar um processo de clarificação (SANTOS e VAN HAANDEL, 2021) para que ocorra a remoção dos sólidos em suspensão. Assim, como na clarificação não há remoção de nitrogênio, mas remove fosfato, pode-se utilizar LPBS com um TDH muito inferior cerca de metade, quando comparado ao TDH para remoção de fosfato.

7.4.4 Conclusões

Verificou-se que o pH nas LPBS tende a subir em todas as profundidades, destacando-se as lagoas mais rasas em que foi possível obter valores de pH acima de 9,5. Com a elevação do pH foi possível a remoção eficiente do fósforo em LPBS independente da época do ano, obtendo-se efluentes com concentrações de fósforo próximos a 1mgP.L^{-1} nas lagoas L1, L2 e L3 tanto para PQ quanto para o PF.

Os dados experimentais indicam que a remoção de fosfato em LPBS ocorreu via precipitação de hidroxiapatita de cálcio, contudo, observou-se que a solubilidade experimental foi maior do que a solubilidade termodinâmica. Assim, sugere-se para estudos futuros a caracterização desse precipitado para confirmação que de fato esse precipitado corresponde a hidroxiapatita.

Assim, a partir dos dados da investigação experimental para ambos os períodos e em todas as lagoas analisadas, foi desenvolvido um modelo empírico que correlaciona o logaritmo da concentração de fósforo e o pH em LPBS, em que se pode utilizar para

calcular o pH esperado para ter boa aproximação a concentração desejada de fósforo para regiões de clima quente como o nordeste brasileiro.

8.0 CONCLUSÕES GERAIS

A partir do presente trabalho foi possível avaliar a utilização do sistema UASB + LPBS na remoção de nutrientes visando a otimização desses sistemas, além do mais, pôde-se ampliar o conhecimento sobre esse regime de operação analisando a influência da temperatura e da profundidade. Com base nos resultados obtidos pode-se destacar as seguintes conclusões principais:

No que se refere a influência da profundidade e da temperatura média nas LPBS utilizadas no pós-tratamento de efluentes de UASB. A hipótese de que o conjunto UASB + LPBS apresenta-se como uma melhor alternativa para o tratamento de efluentes domésticos visando à remoção de nutrientes e patógenos, quando comparado aos sistemas UASB + LPFC foi confirmada. O conjunto UASB + LPBS forneceu um efluente final com qualidade similar ou superior aos SLE e do UASB + LPFC, em um TDH bem menor, tendo como vantagem a eficiente remoção de nutrientes, tornando-se uma alternativa viável do ponto de vista técnico e ambiental. No que se refere a sazonalidade, constatou-se que ela afeta diretamente o TDH necessário para que se obtenha um tratamento eficiente, destacando-se o PQ. Já para a profundidade, foi observado que L1, L2 e L3 apresentaram o melhor desempenho. O conjunto UASB + LPBS demanda uma área similar aos SLE no PQ e análoga ao sistema UASB + LPFC para o PF.

Quanto aos processos de absorção e dessorção de compostos voláteis na fase líquida, se estabeleceu que a transferência dos compostos voláteis amônia, dióxido de carbono e oxigênio dissolvido em lagoas é adequadamente descrita pela lei de Fick. Verificou-se, que o valor da constante de transferência é inversamente proporcional à profundidade das lagoas e dependente da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius.

A hipótese de que em LPBS a dessorção de amônia é o mecanismo predominante de remoção de nitrogênio, foi constatada, uma vez que, uma pequena parcela de remoção de amônia pode ser atribuída a incorporação de nitrogênio na biomassa, além do mais, nesse regime de operação a nitrificação e desnitrificação não se desenvolvem. Esse fato decorre do consumo de dióxido de carbono pela fotossíntese e da intensa elevação do pH que é possível quando se utiliza a LPBS. Esse fenômeno foi

verificado para ambas as condições de temperatura e para as quatro lagoas estudadas, embora os melhores resultados ocorreram quando se utilizou as lagoas L1, L2 e L3. Por fim, foi desenvolvido e validado um modelo preditivo, a partir de dados experimentais, capaz de prever a variação do pH e de remoção da amônia em LPBS, sob uma variedade de condições operacionais.

Quanto ao fósforo, a hipótese de que a remoção de fósforo em LPBS acontece por meio da precipitação do ortofosfato na forma de hidroxiapatita foi confirmada. Obteve-se concentrações de fósforo próximos a 1 mgP.L^{-1} quando o pH se aproximava de 9,5 nas lagoas L1, L2 e L3 tanto para o PQ quanto para o PF, porém L4 não apresentou pH nessa faixa em nenhuma das condições de temperatura média. Além do mais, foi possível desenvolver um modelo empírico de remoção de fósforo para LPBS, tomando como ponto de partida a solubilidade termodinâmica. O modelo desenvolvido pode ser utilizado para correlacionar o logaritmo da concentração de fósforo e o pH em LPBS. Dessa forma, pode-se utilizar o modelo para calcular qual o pH necessário para obter com boa aproximação a concentração desejada de fósforo.

Constatou-se que o desenvolvimento de modelos preditivos de remoção de nutrientes em LPBS, pode possibilitar o dimensionamento otimizado desses sistemas, tomando como base o objetivo das LPs.

REFERÊNCIAS GERAIS

ALBUQUERQUE, M. S.; SANTOS, S. L.; VAN HAANDEL, A. Influência do regime hidrodinâmico sobre o desempenho de lagoas de polimento. **Revista DAE**: Edição especial, São Paulo, n. 229, março 2021.

ALMEIDA, P. G. S. de; RIBEIRO, T. B.; SILVA, B. S. DA; AZEVEDO, L. D. S.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário - Parte 6: Qualidade do efluente. **REVISTA DAE**, v. 66, p. 90-108, 2018.

ALVES, E.M.; CAVALCANTI, P.F.C.; VAN VAANDEL, A. Desorption rate of volatile compounds in polishing ponds. **Water science & technology**, 63(6), 177-1182. 2011.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). (2012) **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, D.C.: APHA.

ASSUNÇÃO, F. A. L.; VON SPERLING, M. Importance of the ammonia volatilization rates in shallow maturation ponds treating UASB reactor effluent. **Water Sci. Technol.** 66 (6), 1239–1246. 2012.

ASSUNÇÃO, F. A. L.; VON SPERLING, M. Influence of temperature and pH on nitrogen removal in a series of maturation ponds treating anaerobic effluent. **Water Science and Technology**, 67(10), 2241–2248. 2013.

AZAM, H. M.; ALAM, S. T.; HASAN, M.; YAMEOGO, D. D. S.; KANNAN, A. D.; RAHMAN, A.; KWON, H. J. Phosphorous in the environment: characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in natural and engineered systems. **Environ Sci Pollut Res** 26: 20183. 2019

BARAT, R.; BOUZAS, A.; MARTÍ, N.; FERRER, J.; SECO, A. Precipitation assessment in wastewater treatment plants operated for biological nutrient removal: A

case study in Murcia, Spain. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 850–857. 2009.

BASTOS, R. K. X.; DORNELAS, F. L.; RIOS, E. N.; RUAS, D. B.; OKANO, W. Y. Dinâmica da qualidade da água e da comunidade planctônica em lagoas de polimento. Estudo de caso no sudeste brasileiro. *Revista AIDIS*, 3(1), 97-107. 2010.

BELLI, T. J. **Biorreator à membrana em batelada sequencial para a remoção de nutrientes de esgoto sanitário: desempenho do tratamento, colmatção das membranas e estratégias de otimização.** (2015). Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução CONAMA nº 430/2011. *Diário Oficial da União*, 2011.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*, 2005.

BROWN, N.; SHILTON, A. Luxury uptake of phosphorus by microalgae in waste stabilisation ponds: current understanding and future direction. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 13(3), 321–328. 2014.

BOUSEK, J.; SCROCCARO, D.; SIMA, J.; WEISSENBACHER, N.; FUCHS, W. Influence of the gas composition on the efficiency of ammonia stripping of biogas digestate. *Bioresource Technology*, v. 203, p. 259–266. 2016.

BUCHAUER, K.A. (1998) A Comparison of two simple titration procedure to determine volatile fatty acids in effluents to wastewater and sludge treatment process. *Water S. A.*, v. 24, n. 1, p. 49-56.

CAI, T.; PARK, S. Y.; LI, Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 360–369. . 2013.

CAMARGO VALERO, M. A.; MARA, D. D. Nitrogen removal via ammonia volatilization in maturation ponds. *Water Science and Technology*, 55(11), 87–92. 2007.

CAMPOS, J. R. **Alternativas para tratamento de esgotos sanitários**. São Paulo. Ed. Édile-Serviços Gráficos Ltda. 73p. 1991.

CARLSSON, H. Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems. **Water Research**, 31(5), 1047–1055. 1997.

CAPRI, M. G.; MARAIS, G. V. R. **Anaerobic Filter Treatment of Wine Distillery Waste**, Research Report W1, Dep. of Civil Engineering, University of Cape Town, África do Sul, 1974.

CAVALCANTI, P. F. F. **Aplicação de reatores UASB e lagoas de polimento no tratamento de esgoto doméstico**. Gráfica Santa Marta, João Pessoa, Paraíba. 2009. 172p.

CAVALCANTI, P. F. F. **Integrated Application of the UASB Reactor and Ponds for Domestic Sewage Treatment in Tropical Regions**. Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands (Ph.D. thesis). 2003.

CAVALCANTI, P. F. F.; VAN HAANDEL, A.; KATO, M. T.; VON SPERLING, M.; LUDUVICE, M. L.; MONTEGGIA, L. O. **Pós-tratamento de efluentes anaeróbios por lagoas de polimento**. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.) Pós-tratamento de reatores anaeróbios. (Projeto PROSAB), Belo Horizonte: ABES, 2001, p.105-170.

CAVALCANTI, P. F. F.; VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. Effect of carbon dioxide and ammonium removal on pH changes in polishing ponds. *Water Sci. Technol.* v. 45, n. 10, p. 377-382. 2002.

CHATURVEDI, M. K. M.; LANGOTE, S. D.; KUMAR, D.; ASOLEKAR, S. R. Significance and estimation of oxygen mass transfer coefficient in simulated waste stabilization pond. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 331–334, 2014.

CHEN, G.; EKAMA, G. A.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; BRDJANOVIC, D. **Tratamento Biológico de Esgoto: Princípios, Modelagem e Projeto**. Tradução de MIKI, M. K. IWA, ebook, 2022. Disponível em <<http://iwaponline.com/ebooks/book-pdf/1129261/wio9781789063233.pdf>>. Acesso em 08/01/2023.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico em águas residuárias**. 3.ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, v. 5, 359 p, 2007.

CHERNICHARO, C. A. DE L.; VAN LIER, J. B.; NOYOLA, A.; BRESSANI RIBEIRO, T. Tratamento de esgoto anaeróbico: estado da arte, restrições e desafios. **Rev. Environ. Sci. Biol.** v.14 p. 649 – 679, 2015.

CHERNICHARO, C. A. de L.; RIBEIRO, T. B.; GARCIA, G. B.; LERMONTOV, A.; PLATZER, C. J.; POSSETTI, G. R. C.; ROSSETO, M. A. L. L. R. Panorama do tratamento de esgoto sanitário nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil: tecnologias mais empregadas. **REVISTA DAE**, v. 66, p. 5-19, 2018.

CICHY, B.; KUŹDŹAŁ, E.; KRZTOŃ, H. Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation. **Journal of Environmental Management**, 232, 421–427. 2019.

DAVIS, M. L.; MASTEN, S. J. **Princípios de Engenharia Ambiental**. Tradução: Félix Nommembacher. 3ª ed. – Porto Alegre: AMGH, 2016.

DE BASHAN, L. E.; BASA, Y. Recentes avanços na remoção de fósforo das águas residuais e seu uso futuro como fertilizante (1997–2003). *Res.* **38**, 4222 – 4246. 2004.
doi:10.1016 / j.watres.2004.07.014

DEFNEY, K. S. Carbonate equilibrium a graphic and algebraic approach. **Limnology and Oceanography**, 1965.

DIAS, D. F. C.; PASSOS, R. G.; V. RODRIGUES, A. J.; DE MATOS, M. P.; SANTOS, C. R. S.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of a natural treatment system for small communities, composed of a UASB reactor, maturation ponds (baffled and unbaffled) and a granular rock filter in series. **Environmental Technology**, 39:4, 490-502, 2018.

DIAS, D. F.; POSSMOSER-NASCIMENTO, T. E.; RODRIGUES, V. A.; VON SPERLING, M. Overall performance evaluation of shallow maturation ponds in series treating UASB reactor effluent: Ten years of intensive monitoring of a system in Brazil. **Ecol Eng** 71: 206–214. 2014.

DOROZHKIN, S. V. Calcium orthophosphates (CaPO₄): occurrence and properties. **Prog Biomater** 5, 9–70 2016.

EGLÉ, L.; RECHBERGER, H.; ZESSNER, M. Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, 105, 325–346. 2015.

EMERSON K.; RUSSO R. C.; LUND R. E.; THURSTON T. T. Aqueous ammonium calculations: effect of pH and temperature. **Journal of the Fisheries Research Board of Canada**, v. 23, p. 2379-2383, 1975.

FALESCHINI, M., ESTEVES, J. L., & CAMARGO VALERO, M. A. The Effects of Hydraulic and Organic Loadings on the Performance of a Full-Scale Facultative Pond in a Temperate Climate Region (Argentine Patagonia). **Water, Air, & Soil Pollution**, 223(5), 2483–2493. 2012.

FORESTI, E. **Tratamento de esgoto**. IN: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Org.). Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. 1^a ed. São Paulo, Elsevier. 2013. p. 454-475.

FUJIOKA, A. M. A.; CARVALHO, E. H.; CARRILHO, S. M. A. V.; BITTAR, K. H.; PFEIFFER, S. C. Avaliação da eficiência da remoção de nitrogênio e fósforo em lagoas de estabilização no tratamento de lixiviado e esgoto sanitário. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 3, p.12049 -12058 Mar. 2020.

GIRARD, J. E. **Principles of environmental chemistry**. Jones and Bartlett Publishers. 2013.

GONÇALVES, A. L.; PIRES, J. C. M.; SIMÕES, M. A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment. **Algal Research**, 24, 403–415. 2017.

HELMER, R.; HESPANHOL, I.; SALIBA, L. J. (1991): Public Health Criteria for the aquatic environment: Recent WHO guidelines and their application. **Water Science and Technology**. 24(2) 35.

HO, L.T.; ALVARADO, A.; LARRIVA, J.; POMPEU, C.; GOETHALS, P. An integrated mechanistic modeling of a facultative pond: Parameter estimation and uncertainty analysis. **Water Res.**, 151, 170–182. 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg_dspDadosCodigo_sim.php?QTMxMw==> Acesso em: 18/10/2020.

JIA, H.; YUAN, Q. Ammonium removal using algae–bacteria consortia: the effect of ammonium concentration, algae biomass, and light. **Biodegradation**, 29 (2), 105–115. 2018.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**, 8^a. Edição, Rio de Janeiro: ABES, 2017.

KARIM, A.; DUBOIS, K.; VEIZER, J. Carbon and oxygen dynamics in the Laurentian Great Lakes: Implications for the CO₂ flux from terrestrial aquatic systems to the atmosphere. **Chemical Geology**, v. 281, n. 1–2, p. 133–141, 2011.

KHAN, A. A.; GAUR, R. Z.; TYAGI, V. K.; KHURSHEED, A.; LEW, B.; MEHROTRA, I.; KAZMI, A. A. “Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: a review,” **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 55, no. 12, pp. 1232–1251, 2011.

KLOCK, J. W. Survival of coliform bacteria in wastewater lagoons. **J Water Pollut Control Fed**, v. 50 n. 11, p. 2071–2083, 1971.

LAURENI, M.; PALATSI, J.; LLOVERA, M.; BONMATÍ, A. Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium-sulfate solution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88 n. (9), p. 1654–1662. 2013.

LARSDOTTER, K.; JANSEN, J.; LA C.; DALHAMMAR, G. BIOLOGICALLY MEDIATED PHOSPHORUS PRECIPITATION IN WASTEWATER TREATMENT WITH MICROALGAE. **Environmental Technology**, 28(9), 953–960. 2007.

LEE, S. H.; YOO, B. H.; LIM, S. J.; KIM, T. H.; KIM, S. K.; KIM, J. Y. Development and validation of an equilibrium model for struvite formation with calcium coprecipitation, **Journal of Crystal Growth**, Volume 372, p. 129-137, 2013.

LEE, M. Visualization of oxygen transfer across the air–water interface using a fluorescence oxygen visualization method. **Water Research**, v. 36, n. 8, p. 2140–2146, 2002.

LEITE, V. D.; PAREDES, J. M. R.; DE SOUSA, T. A. T.; LOPES, W. S.; DE SOUSA, J. T. Ammoniacal Nitrogen Stripping From Landfill Leachate at Open Horizontal Flow Reactors. **Water Environment Research**, 90(5), 387–394. 2018.

LEITE, V. D.; PEARSON, H. W.; SOUSA, J. T.; DE, LOPES, W. S.; LUNA, M. L. D. de. The removal of ammonia from sanitary landfill leachate using a series of shallow waste stabilization ponds. **Water Sci. Technol.** 63(4):666-670. 2011.

LI, K.; LIU, Q.; FANG, F.; LUO, R.; LU, Q.; ZHOU, W.; HUO, S.; CHENG, P.; LIU, J.; ADDY, M.; CHEN, P.; CHEN, D.; RUAN, R. Microalgae-based wastewater treatment for nutrients recovery: a review. **Bioresource Technology**, 121934. 2019.

LIANG, Z.; LIU, Y.; GE, F.; XU, Y.; TAO, N.; PENG, F.; WONG, M. Efficiency assessment and pH effect in removing nitrogen and phosphorus by algae-bacteria combined system of *Chlorella vulgaris* and *Bacillus licheniformis*. **Chemosphere**, v. 92 p. 1383-1389, 2013.

LOEWENTHAL R. E.; WIECHERS H. N. S. E; MARAIS G. V. R. **Softening and Stabilization of Municipal Waters**, Water Research Commission, ed. Pretória - South Africa, 1986.

MAKARIGAKIS, A. K.; JIMENEZ-CISNEROS, B. E. UNESCO's Contribution to Face Global Water Challenges. **Water**, vol 11, n 338, 2019.

MARA, D. **Waste Stabilization Ponds: A Highly Appropriate Wastewater Treatment Technology for Mediterranean Countries**. In: Al Baz, I.; Otterpohl, I.; Wendland, C. (eds). *Efficient Management of Wastewater: Its Treatment and Reuse in Water Scarce Countries*. Springer, Heidelberg, pp. 113-123. 2008.

MARA, D. **Domestic Wastewater Treatment in Developing Countries**. Earthscan, UK. 2004.

MASCARENHAS, L. C. A.; VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. Avaliação do desempenho de lagoas de polimento rasa, em série, para o pós-tratamento de efluentes de reator UASB. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 1, 2004.

MAYO, A. W. Effect of pond depth on bacterial mortality rate. **J. Environ Eng. ASCE** 115, 964–977. 1989.

MAYO, A. W.; ABBAS, M. Removal mechanisms of nitrogen in waste stabilization ponds. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, vol. 72-75, p. 77–82. 2014.

MELIA, P. M.; CUNDY, A. B.; SOHI, S. P.; HOODA, P. S.; BUSQUETS, R. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. **Chemosphere**, 186, 381–395. 2017.

MENDONÇA, S. R. **Lagoas de Estabilização**. IN: MENDONÇA, S. R.; MENDONÇA, L. C. Sistemas sustentáveis de esgotos: orientações técnicas para projeto e dimensionamento de redes coletoras, emissários, canais, estações elevatórias, tratamento e reúso na agricultura. 2ª ed. Blucher. 2017. p. 221-270.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluente e Recuperação de Recursos**. Tradução de HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C. - 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MINAS GERAIS. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 01/2008**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação – Diário do Executivo – “Minas Gerais” – 13/05/2008.

MORAIS, C. E. P.; SANTOS, S. L.; VAN HAANDEL, A. Determinação de constantes de transferência de compostos voláteis em lagoas de tratamento de esgoto. **Revista DAE**: Edição especial, São Paulo, n. 229, março 2021.

MORAIS, N. W. S.; SANTOS, A. B. Análise dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reúso de águas residuárias de diversos estados do Brasil. **Revista DAE**, núm. 215, vol. 67, março 2019.

MOREIRA, J. F.; CABRAL, A. R.; OLIVEIRA, R.; SILVA, S. A. Causal model to describe the variation of faecal coliform concentrations in a pilot-scale test consisting of ponds aligned in series. **Ecological Engineering**, 35(5), 791–799. 2009.

NIVALA, J.; WALLACE, S.; HEADLEY, T.; KASSA, K.; BRIX, H.; VAN AFFERDEN, M.; MÜLLER, R. Oxygen transfer and consumption in subsurface flow treatment wetlands. **Ecological Engineering**, 61, 544–554. 2013.

NOBLE, R. T.; LEE, I. M.; SCHIFF, K. C. Inactivation of Indicator Microorganisms from Various Sources of Faecal Contamination in Seawater and Freshwater, **Journal of Applied Microbiology**, v. 96, pp. 464-472. 2004.

PARAÍBA. Superintendência de Administração do Meio Ambiente (SUDEMA). **Norma Técnica nº 301, de 24/02/1988**. Dispõe sobre os Critérios e Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos. 1988.

PARK, HEE-DEUNG; CHANG, IN-SOUNG; LEE, KWANG-JIN. **Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment**. Boca Raton, Flórida: Taylor & Francis Group, LLC, 2015. 436p.

PASSOS, R. G.; DIAS, D. F. C.; VON SPERLING, M. Review of practical aspects for modelling of stabilization ponds using Computational Fluid Dynamics. **Environ. Technol. Rev.**, 5 (1), pp. 78-102. 2016.

PENG, L.; DAI, H.; WU, Y.; PENG, Y.; LU, X. A Comprehensive Review of the Available Media and Approaches for Phosphorus Recovery from Wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, 229(4). 2018.

PICOT, B., ANDRIANARISON, T., GOSSELIN, J. P., & BRISSAUD, F. Twenty years' monitoring of Mèze stabilisation ponds: part I – removal of organic matter and nutrients. **Water Science and Technology**, 51(12), 23–31. 2005.

PICOT, B.; EL HALOUANI, H.; CASELLAS, C.; MOERSIDIK, S.; BONTOUX, J. Nutrient Removal by High Rate Pond System in a Mediterranean Climate (France). **Water Science and Technology**, 23(7-9), 1535–1541. 1991.

PIRES, J. C. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; MARTINS, F. G.; SIMÕES, M. Wastewater treatment to enhance the economic viability of microalgae culture. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5096–5105. 2013.

PITTMAN, J. K.; DEAN, A.P.; OSUNDEKO, O. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 17–25, 2011.

PIVELI, R.P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. ABES. 2006.

PONTES, T. G.; SOUSA, J. T.; LEITE, V. D. Pós-tratamento de efluente anaeróbico em lagoas de polimento com alimentação em fluxo contínuo e batelada. **Revista AIDIS**. v.10. 31-47. 2017.

POSSMOSER-NASCIMENTO, T. E.; RODRIGUES, V. A. J.; VON SPERLING, M.; VASEL, JEAN-LUC. Sludge accumulation in shallow maturation ponds treating UASB reactor effluent: results after 11 years of operation. **Water Science and Technology**, v. 70, p. 321, 2014.

POWELL, N.; SHILTON, A.; PRATT, S.; CHISTI, Y. Luxury uptake of phosphorus by microalgae in full-scale waste stabilisation ponds. **Water Science and Technology**, 63(4), 704–709. 2011.

PROVOLO, G.; PERAZZOLO, F.; MATTACHINI, G.; FINZI, A.; NALDI, E.; RIVA, E. Nitrogen removal from digested slurries using a simplified ammonia stripping technique. **Waste Management**, v. 69, p. 154–161. 2017.

PUIG, S.; SERRA, M.; COMA, M.; CABRÉ, M.; BALAGUER, M.D.; COLPRIM, J. Effect of pH on nutrient dynamics and electricity production using microbial fuel cells. **Bioresour. Technol.**, 101 pp. 9594-9599. 2010.

QUEVEDO, C. M. G. DE; PIVELI, R. P.; PAGANINI, W. DA S. Influence of the detergent formulation on the concentration of phosphorus in the sewage inflows to the WWTPs: the Brazilian experience. **Environmental Technology**, 39(10), 1260–1270. 2017.

RIO DE JANEIRO. Conselho Estadual de Meio Ambiente do Rio de Janeiro – CONEMA. **Resolução Conema nº 90/2021**. Aprova a NOP-INEA-45, que estabelece critérios e padrões de lançamento de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 2021. Disponível em <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=409987>>. Acesso em 04/04/2021.

RIO GRANDE DO SUL. CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (CONSEMA). **Resolução 355/2017**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padroes-de-emissao-de-efluentes-liquidos.pdf>>. Acesso em: 30 de janeiro de 2021.

RITTMANN, B. E.; MAYER, B.; WESTERHOFF, P.; EDWARDS, M. Capturing the lost phosphorus. **Chemosphere**, 84(6), 846–853. 2011.

RODRIGUES, V. A. J.; MAC CONELL, E. F. A.; DIAS, D. F. C.; VON SPERLING, M.; DE ARAÚJO, J. C.; VASEL, J. L. Nitrogen removal in a shallow maturation pond with sludge accumulated during 10 years of operation in Brazil. **Water Science and Technology**, 76(2), p. 268–278, 2017.

SANTA CATARINA. Decreto Estadual nº 14.250, de 05 de Junho de 1981. **Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 outubro de 1980, referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental**. SC. 1981.

SANTOS, S. L.; CHAVES, S. R. M.; VAN HAANDEL, A. Influence of phase separator design on the performance of UASB reactors treating municipal wastewater. **Water S. A.** v. 42, p. 176-182, 2016.

SANTOS, S. OLIVEIRA, L. C. SANTOS, A. ROCHA, J. C. ROSA, A. H. **Poluição aquática**. In: André Henrique Rosa; Leonardo Fernandes Fraceto; Viviane Moschini-Carlos. (Org.). Meio ambiente e sustentabilidade. 1ª ed. Porto Alegre: Bookman Companhia Editora Ltda, 2012, v. 1, p. 17-46.

SANTOS, I. V.; SANTOS, S. L.; VAN HAANDEL, A. Remoção de fósforo em lagoas de polimento operadas em regime de bateladas sequenciais. **Revista DAE: Edição especial**, São Paulo, n. 229, março 2021.

SANTOS, S. L.; VAN HAANDEL, A. Variação do pH e remoção de nitrogênio em lagoas de polimento. **Revista DAE: Edição especial**, São Paulo, n. 229, março 2021.

SATO, N., OKUBO, T., ONODERA, T., AGRAWAL, L. K., OHASHI, A., & HARADA, H. Economic evaluation of sewage treatment processes in India. **Journal of Environmental Management**, 84(4), 447–460. 2007.

SELLS, M. D.; BROWN, N.; SHILTON, A. N. Determining variables that influence the phosphorus content of waste stabilization pond algae. **Water Research**, 132, 301–308. 2018.

SHEN, H.; WANG, Z.; ZHOU, A.; CHEN, J.; HU, M.; DONG, X.; XIA, Q. Adsorption of phosphate onto amine functionalized nano-sized magnetic polymer adsorbents: mechanism and magnetic effects. **RSC Advances**, 5(28), 22080-22090. 2015.

SILVA FILHO, P. A. DA. **Diagnóstico operacional de lagoas de estabilização**, 2007. Natal, Brasil: Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária da Universidade Federal de Rio Grande do Norte.

SILVEIRA, A. G. M. **Análise de eficiência e confiabilidade em sistemas de baixo custo de tratamento de esgotos do tipo lagoas de estabilização**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SMYTH, K.; VENDRAMELLI, R.; DANKEWICH, D.; YUAN, Q. Seasonal variations in cold climate nutrient removal: A comparison of facultative and aerated lagoons. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 224-231. 2018.

SNIFFEN, K.D.; SALES, C.M.; OLSON, M. S. The fate of nitrogen through algal treatment of landfill leachate. **Algal Res.**, 30, 50-58. 2018.

SPOTTE, S.; ADAMS, G. Estimation of the allowable upper limit of ammonia in saline Waters. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 10:207-210. 1983.

STRANG, T. J.; WAREHAM, D. G. Phosphorus removal in a waste-stabilization pond containing limestone rock filters. **Journal of Environmental Engineering and Science**, 5(6), 447–457. 2006.

SUKAČOVÁ, K.; TRTÍLEK, M.; RATAJ, T. Phosphorus removal using a microalgal biofilm in a new biofilm photobioreactor for tertiary wastewater treatment. **Water Research**, 71, 55–63. 2015.

SUN, H.; WANG, T.; YANG, Z.; YU, C.; WU, W. Simultaneous removal of nitrogen and pharmaceutical and personal care products from the effluent of waste water treatment plants using aerated solid-phase denitrification system. **Bioresource Technology**, 287, 121389. 2019.

SUTHERLAND, D. L.; HEUBECK, S.; PARK, J.; TURNBULL, M. H.; CRAGGS, R. J. Seasonal performance of a full-scale wastewater treatment enhanced pond system. **Water Res.** 2018 Jun 1;136:150-159. doi: 10.1016/j.watres.2018.02.046. Epub 2018 Feb 20. PMID: 29501759.

SUTHERLAND, D. L.; TURNBULL, M. H.; CRAGGS, R. J. (2014) Increased pond depth improves algal productivity and nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds. **Water Research**, 53, 271-281.

TANG, C.-C.; TIAN, Y.; LIANG, H.; ZUO, W.; WANG, Z.-W.; ZHANG, J.; HE, Z.-W. Enhanced nitrogen and phosphorus removal from domestic wastewater via algae-assisted sequencing batch biofilm reactor. **Bioresource Technology**, 250, 185–190. 2018.

TARIMO, I. Removal of wastes and Re-use of Treated water from Maturation Waste Stabilization Ponds (MWSPs). **International Journal for Innovation Education and Research**, v. 4, n. 11, p. 31-50, 30 nov. 2016.

TROESCH, S.; ESSER, D.; MOLLE, P.. Natural Rock Phosphate: A Sustainable Solution for Phosphorous Removal from Wastewater. **Procedia Engineering**, 138, 119–126. 2016.

VAN HAANDEL, A.; SANTOS, S. L.; Variação do pH e remoção de nitrogênio em lagoas de polimento. **Revista DAE: Edição especial**, São Paulo, n. 229, v. 69, n 229, p 52-69, março 2021.

VAN HAANDEL A. C.; VAN DER LUBBE J. **Anaerobic sewage digestion: Theory and applications**. International Water Association Londres RU. 2019.

VAN HAANDEL, A.; KATO, M. T.; CAVALCANTI, P. F. F.; FLORENCIO, L. Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater. **Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.** 5, 21–38, 2006.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operação.** Universidade Federal da Paraíba, 1999.

VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgoto em regiões de clima quente.** Campina Grande: EpGraf, ed.2, V.1, 255p. 1994.

VANOTTI, M. B.; SZOGI, A. A. Technology for recovery of phosphorus from animal wastewater through calcium phosphate precipitation. **International Conference on Nutrient Recovery.** In: Ashley, K.; Mavinic, D.; Koch, F. (Eds.), Nutrient recovery from wastewater streams (pp. 459–468). London: IWA. 2009.

VENDRAMELLI, R. A.; VIJAY, S.; YUAN, Q. Phosphorus Removal Mechanisms in a Facultative Wastewater Stabilization Pond. **Water, Air, & Soil Pollution**, 227(11). 2016.

VENDRAMELLI, R.A.; VIJAY, S.; YUAN, Q. Mechanism of nitrogen removal in wastewater lagoon: a case study. **Environ. Technol.** 13, 1e19. 2016.

VIJAY, S.; YUAN, Q. Simplified empirical model for phosphorous removal in a facultative wastewater lagoon. **J. Environ. Manag**, 201, 1–5. 2017.

VON SPERLING, M; OLIVEIRA, C. M. Avaliação da influência do tempo de detenção hidráulica e da taxa de aplicação superficial na composição da comunidade fitoplanctônica presente em lagoas de polimento e a influência dessa comunidade nas condições ambientais (pH, OD e amônia) das lagoas. **Revista AIDIS de Engenharia y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica.** V.3, n.1, p. 11-21.2010.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Vol 1. 4ª. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2017. 470 p.

VON SPERLING, M. **Lagoas de Estabilização. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** v.3. 2.ed. Belo Horizonte: DESA - UFMG, 2002.

WALIA, R.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Post-treatment of effluent from UASB reactor by surface aerator. **J. Environ. Sci. Technol.** 2019.

WHITTON, R.; LE MÉVEL, A.; PIDOU, M.; OMETTO, F.; VILLA, R.; JEFFERSON, B. Influence of microalgal N and P composition on wastewater nutrient remediation. **Water Research**, 91, 371–378. 2016.

WITCZAK, M. W.; KALOUSH, K.; PELLINEN, T.; EL-BASYOUNY, M. **Simple performance test for superpave mix design, NCHRP Report 465**. Transportation Research Board, 2002.

WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2017. **The United Nations World Water Development Report 2017**. Wastewater: The Untapped Resource. Paris, UNESCO.

XIANG, C.; WANG, Y.; LIU, H. A scientometrics review on nonpoint source pollution research. **Ecological Engineering**, 99, 400–408. 2017.

YE, J.; LIANG, J.; WANG, L.; MARKOU, G. The mechanism of enhanced wastewater nitrogen removal by photo-sequencing batch reactors based on comprehensive analysis of system dynamics within a cycle. **Bioresource Technology**, v. 260, p. 256–263. 2018.

YVON-DUROCHER G.; ALLEN A. P.; BASTVIKEN D.; CONRAD, R.; GUDASZ C.; PIERRE, A.; THANH-DUC, N.; DEL GIORGIO, P. A. Methane fluxes show consistent temperature dependence across microbial to ecosystem scales. **Nature**, v. 507, p. 488–491. 2014.

ZHAO, X-C.; TAN, X-B.; YANG, L-B.; LIAO, J-Y.; LI, X-Y. Cultivation of *Chlorella pyrenoidosa* in anaerobic wastewater: the coupled effects of ammonium, temperature and pH conditions on lipids compositions, **Bioresource Technology**. 2019.

ZIMMO, O. R., VAN DER STEEN, N. P., & GIJZEN, H. J. Quantification of nitrification and denitrification rates in algae and duckweed based wastewater treatment systems. **Environmental Technology**, 25(3), 273–282. 2004.