

# Variação do pH e remoção de nitrogênio em lagoas de polimento

## *pH variation and nitrogen removal in polishing ponds*

• **Data de entrada:**  
02/06/2019

• **Data de aprovação:**  
18/06/2020

Adrianus van Haandel<sup>1\*</sup> | Silvânia Lucas dos Santos<sup>2</sup>

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2021.019>

### ORCID ID

Haandel A  <https://orcid.org/0000-0002-9937-6715>

Santos SL  <https://orcid.org/0000-0002-6905-3966>

### Resumo

O aumento do pH em lagoas de polimento agrega importantes benefícios ao tratamento, uma vez que viabiliza a remoção do nitrogênio, por meio da dessorção, e do fósforo, como resultado da precipitação de hidroxapatita. O objetivo do trabalho é apresentar um modelo preditivo da variação do pH em lagoas de polimento, operadas em regime de bateladas sequenciais e usadas no pós-tratamento de efluentes de reatores UASB. No modelo, considera-se que a variação do pH em lagoas de polimento deve-se, principalmente, à remoção biológica de CO<sub>2</sub>, mas os processos de dessorção de dióxido de carbono e amônia também são importantes. Mostra-se ainda que as variações do pH em lagoas de polimento podem ser preditas quantitativamente com o auxílio da estequiometria, considerando-se a remoção física e biológica do dióxido de carbono e a dessorção de amônia. Os fatores que influenciam a variação do pH em função do tempo são as taxas de produção de oxigênio, de dessorção de dióxido de carbono e de amônia, além dos valores iniciais da alcalinidade e do pH. A influência da temperatura e da profundidade das lagoas foram incorporadas ao modelo. Foi possível demonstrar que o modelo simula com precisão o valor do pH, da alcalinidade e a concentração de nitrogênio em função do tempo, sob uma gama ampla de condições operacionais e características do efluente do UASB.

**Palavras-chave:** Modelamento do pH. Bateladas sequenciais. Remoção de nutrientes.

### Abstract

*A pH increase in polishing ponds has important advantages since it makes nutrient removal possible: nitrogen by desorption and phosphorus by precipitation. In this paper a predictive model is presented for pH variation in polishing ponds treating effluents from a UASB reactor operated in sequencing batch mode. The model considers that the pH variation in polishing ponds is mainly due to biological CO<sub>2</sub> removal, but carbon dioxide and ammonia desorption processes are also important. It is shown that the pH variations in polishing ponds can be quantitatively predicted based on stoichiometry, considering the physical and biological carbon dioxide removal and ammonia desorption. Factors influencing pH variation over time are oxygen production, carbon dioxide desorption and ammonia desorption, as well as initial alkalinity and pH values. The influence of temperature and pond depth is incorporated into the model. It has been shown that the model accurately predicts not only the pH value but also the alkalinity and nitrogen concentrations as a function of time under a wide range of operating conditions and UASB effluent characteristics.*

**Keywords:** *pH modelling. Sequential batch operation. Nutrient removal.*

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande - UFCG - Campina Grande - Paraíba - Brasil.

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN - Rio Grande do Norte - Brasil.

\* **Autor correspondente:** [adrianusvh@gmail.com](mailto:adrianusvh@gmail.com).

## 1 INTRODUÇÃO

Lagoas de estabilização (LEs) são aplicadas comumente para o tratamento de esgoto bruto, visando à redução da concentração de material orgânico biodegradável e de patógenos. Normalmente consistem em uma série de reatores (Lagoas), onde o esgoto bruto entra continuamente na lagoa anaeróbia (LAn), passa para a lagoa facultativa (LF) e finalmente para uma ou mais lagoas de maturação (LM), da qual é descarregada (MARA, 1976). Na LAn se desenvolve o processo de digestão anaeróbia, responsável por remover grande parte (> 50 %) da matéria orgânica (DBO). Na LF, a parte superior é aeróbia com oxigênio produzido por algas que ali desenvolvem o processo de fotossíntese, enquanto na parte inferior (onde a radiação solar não penetra) há a digestão anaeróbia. Nas LM, a parte aeróbia ocupa quase todo o volume e há remoção adicional de material orgânico, bem como inativação de patógenos.

Para remover o material orgânico eficientemente, as LF são dimensionadas com uma área suficiente para estabelecer um equilíbrio entre o consumo de oxigênio para a oxidação de material orgânico e a produção devido à fotossíntese e, eventualmente, à absorção de oxigênio do ar. Se na LF se estabelece um equilíbrio entre produção e consumo de oxigênio, também haverá um equilíbrio entre o consumo e a produção de dióxido de carbono: o consumo se deve à fotossíntese e a produção é resultado da oxidação de material orgânico. Se a variação da concentração de dióxido de carbono não for grande, o pH se manterá constante e aproximadamente igual ao valor no afluente, isto é, na faixa neutra (YAÑEZ, 1993).

A principal função das LM é garantir o decaimento de microrganismos, avaliado em termos da concentração de coliformes termotolerantes, que é um dos grupos mais resistentes da população microbiana (HELMER et al., 1991). Se a irrigação sem restrições com o efluente é o ob-

jetivo, a concentração residual permitida é baixa ( $10^3/100$  mL). Sendo assim é necessária uma elevada eficiência (remoção em torno de 99,9 a 99,99%) e, conseqüentemente, um longo tempo de decaimento, geralmente não menos que 15 dias, perfazendo um tempo de permanência total da ordem de 30 dias. Como a profundidade das LF e das LM é pequena (da ordem de 1 m), a área requerida para o sistema é grande: por exemplo, para uma contribuição per capita de  $100 \text{ L.d}^{-1}$ , necessita-se de uma área em torno de  $3 \text{ m}^2$  por habitante.

Lagoas de polimento (LPs) não tratam esgoto bruto, mas o efluente de um sistema de pré-tratamento eficiente, geralmente tratamento anaeróbio em um reator UASB ou equivalente (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994). Nessas lagoas, o equilíbrio entre produção e consumo de oxigênio não existe: observa-se que a taxa de produção de oxigênio é maior devido à maior transparência do esgoto digerido que alimenta a lagoa e a taxa de consumo é menor devido ao pré-tratamento anaeróbio eficiente. Por isso, há uma tendência de a produção de oxigênio ser bem maior do que o consumo. Como consequência, há um aumento da concentração de OD e uma diminuição de  $\text{CO}_2$  nessas LPs, o que por sua vez resulta no aumento do pH.

O aumento do pH em lagoas de polimento tem conseqüências importantes para o tratamento, uma vez que possibilita a remoção dos macronutrientes (nitrogênio e fósforo). Neste trabalho, mostra-se que a remoção de nitrogênio pelo desprendimento de amônia é o único mecanismo que pode eliminá-lo: rotas alternativas, como nitrificação-desnitrificação ou incorporação na massa de algas, não são factíveis em LPs. O fosfato é removido a um pH elevado devido à precipitação de hidroxiapatita, como será demonstrado no trabalho de Santos, Santos e van Haandel (2021), também nesta série de artigos.

O objetivo deste trabalho foi identificar os processos que afetam o pH em lagoas e desenvolver um modelo que possa simular a variação do pH em LP de bateladas sequenciais. A confiabilidade do modelo foi testada em uma investigação experimental, onde as LPs foram operadas sob uma larga variedade de condições operacionais. Uma vez estabelecida a confiabilidade do modelo, ele poderá ser usado no projeto de LP visando à remoção de nutrientes.

### 1.1 Valor e variação do pH em Lagoas de Polimento

Van Haandel e van der Lubbe (2019) mostraram que o valor do pH e sua estabilidade nas estações de tratamento de esgotos são determinados quase inteiramente pelo sistema carbônico. Partindo da premissa de que essa assertiva é aceitável, Loewenthal et al. (1986) definem a alcalinidade (Alc) e a acidez (Ac) como:

$$\text{Alc} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1a)$$

$$\text{Ac} = 2[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (1b)$$

A variação do pH em sistemas de tratamento se deve a variações da alcalinidade e da acidez que, por sua vez, são afetadas pelos processos físicos, químicos e biológicos que se desenvolvem nesses sistemas. Para analisar a variação do pH, o diagrama de Deffeyes (1965), melhorado por Loewenthal et al. (1986), é de suma importância. Neste, mostra-se que há uma relação linear entre a alcalinidade e a acidez para qualquer valor de pH. As Eq. 1a e 1b podem então ser usadas para correlacionar as três variáveis (alcalinidade, acidez e pH):

$$\text{Alc} = \frac{[\text{Ac} + 10^{(\text{pH}-\text{pK}_1)} - 10^{-\text{pH}}] * [1 + 2 \cdot 10^{(\text{pH}-\text{pK}_2)}]}{[1 + 2 \cdot 10^{(\text{pK}_1-\text{pH})}] \quad (2a)$$

Em que  $k_1$  e  $k_2$  são a primeira e segunda constante de dissociação do sistema carbônico.

Na realidade, se o pH se mantiver na faixa neutra ( $5 < \text{pH} < 9$ ), a influência do sistema carbônico sobre o pH é preponderante e a influência da concentração de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  pode ser praticamente desconsiderada, de modo que a Eq. 2a se simplifica para:

$$\text{Alc} = \text{Ac} \frac{[1 + 2 \cdot 10^{(\text{pH}-\text{pK}_2)}]}{[1 + 2 \cdot 10^{(\text{pK}_1-\text{pH})}]} \quad (5 < \text{pH} < 9) \quad (2b)$$

A Fig. 1 apresenta o diagrama de Deffeyes, traçado a partir da Eq. 2a. No diagrama, dois valores das três variáveis: (1) alcalinidade, (2) acidez ou (3) pH definem o ponto de equilíbrio iônico, que caracteriza a condição da fase líquida. Na Fig. 1, indica-se como o ponto de equilíbrio iônico se desloca quando se adicionam materiais alcalinos ou ácidos ou quando há remoção de materiais da fase líquida. Assim, de acordo com Eq. 1b, na remoção de  $\text{CO}_2$  a alcalinidade permanece inalterada, mas a acidez diminui em 2 equivalentes por mol de  $\text{CO}_2$  removido, causando deslocamento vertical do ponto de equilíbrio e, conseqüentemente, aumento do pH. Por exemplo, se o efluente de um reator UASB tem um pH 7,0 e uma alcalinidade de  $8 \text{ meq.L}^{-1}$  (ponto A), a acidez será em torno de  $12 \text{ meq.L}^{-1}$ .

Dessa maneira, quando se sabe quais processos se desenvolvem no sistema de tratamento e qual é o efeito desses processos sobre a alcalinidade e a acidez, pode-se estabelecer a variação da alcalinidade e da acidez no sistema de tratamento e, assim, determinar o pH no sistema de tratamento e no efluente. Por exemplo, quando se sabe que no sistema de tratamento a alcalinidade diminui em  $4 \text{ meq.L}^{-1}$  (tendo-se uma alcalinidade final de  $4 \text{ meq.L}^{-1}$ ) e se deseja um pH final de 9,6, identifica-se o ponto B, que tem uma acidez de  $3 \text{ meq.L}^{-1}$ , aproximadamente. Portanto, para que isso aconteça é necessário que a acidez diminua de 12 para  $3 \text{ meq.L}^{-1}$ , ou seja, reduzir  $9 \text{ meq.L}^{-1}$ . Tal diminuição vem da remoção de dióxido de carbono.

Em lagoas de polimento, os principais processos biológicos, químicos e físicos que podem alterar a alcalinidade e/ou a acidez e, portanto, o pH são: (1) remoção biológica ou física de  $\text{CO}_2$ ; (2) remoção física de  $\text{NH}_3$  por dessorção, a qual é equivalente à adição de um ácido forte; e (3) precipitação de  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio). Usando a Fig. 1 é possível prever o efeito da variação da concentração de dióxido de carbono, amônia e carbonato sobre o valor da alcalinidade, da acidez e do pH, como mostra a Tabela 1. Na prática de operação de lagoas, é importante haver a possibilidade de aumentar o pH, já que este é o

mecanismo predominante na remoção dos nutrientes de efluentes com alta razão NTK/DQO e P/DQO que caracterizam efluentes de reatores UASB. Assim, abre-se a possibilidade de produzir um efluente final com qualidade compatível com a legislação, notadamente as Resoluções nº 430/2011 e 357/2005 do Conama (BRASIL, 2005, 2011). É importante reconhecer que tal remoção não é possível se o pH não aumentar consideravelmente, como é o caso em lagoas de estabilização convencionais, onde alcalinidade, acidez e pH pouco variam durante o tratamento.

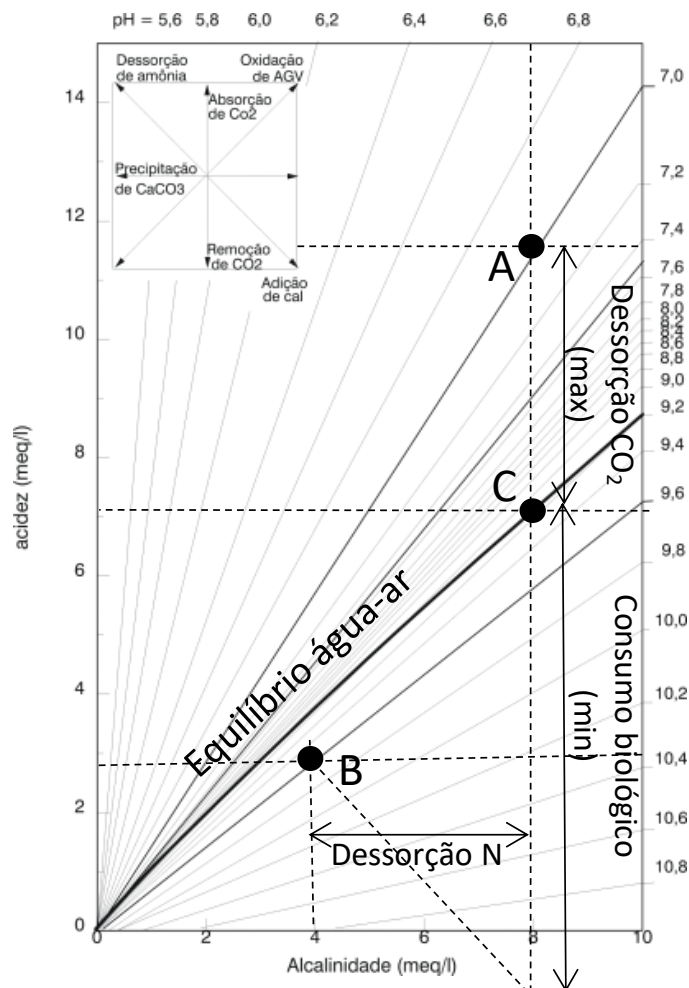


Figura 1 - Diagrama de Deffeyes (temperatura de 25°C:  $pK_1 = 6,33$ ,  $pK_2 = 10,33$ ,  $pK_w = 14$ )

**Tabela 1** - Efeito dos diferentes processos sobre a alcalinidade e/ou acidez e, como consequência, sobre o pH de lagoas de polimento.

Processo	Reação	$\Delta\text{Alc}$ (eq.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\text{Ac}$ (eq.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\text{pH}$
Remoção física de CO <sub>2</sub>	Sem reação	0	-2	Aumenta
Remoção biológica de CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O→MO+O <sub>2</sub>	0	-2	Aumenta
Remoção de NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> →NH <sub>3</sub> +H <sup>+</sup>	-1	+1	Diminui
Precipitação de CaCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup> +CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> →CaCO <sub>3</sub>	-2	0	Diminui

### 1.1.1 Remoção de CO<sub>2</sub>

A remoção de CO<sub>2</sub> em lagoas de polimento se dá por meio de dois mecanismos distintos: (1) desorção ou transferência para atmosfera e (2) consumo biológico, durante o processo de fotossíntese realizado pelas algas. Concomitantemente, há também produção de CO<sub>2</sub> devido à oxidação e à digestão anaeróbia. Segundo a definição de alcalinidade e acidez (Eq. 1a e 1b), a remoção de CO<sub>2</sub> não afeta a alcalinidade, mas diminui a acidez. Uma vez que apenas a acidez é reduzida, pode-se visualizar no diagrama de Deffeyes (Fig. 1) que o ponto de equilíbrio iônico se desloca verticalmente, estabelecendo um valor maior para o pH. Por outro lado, havendo oxidação biológica, haverá um aumento da concentração de CO<sub>2</sub> e, consequentemente, uma diminuição do pH, já que o efeito é o inverso da remoção.

A desorção de CO<sub>2</sub> numa lagoa de polimento ocorre quando a água está supersaturada em relação ao ar que está em contato com o conteúdo da lagoa. No caso do pré-tratamento anaeróbio, essa situação invariavelmente existe: no reator anaeróbio a fase líquida está em equilíbrio com o biogás, que tem uma concentração relativamente elevada de CO<sub>2</sub> (5 a 20%). Quando sai do reator, o efluente tem uma concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido que é muito maior que aquela do equilíbrio entre a lagoa e o ar. Por essa razão, a desorção vai ocorrer até que se estabeleça o equilíbrio ar-água. Na Fig. 1 foi traçada uma curva de equilíbrio de CO<sub>2</sub>. Para o cálculo da curva, segue-se o seguinte procedimento:

(1) Usando as equações de dissociação de CO<sub>2</sub> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, descreve-se a concentração de CO<sub>3</sub><sup>=</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em função da concentração de CO<sub>2</sub>:

$$[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{CO}_2] = k_1 \text{ ou } [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_2]k_1/[\text{H}^+] \quad (3a)$$

$$[\text{CO}_3^{=}] [\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-] = k_2 \text{ ou } [\text{CO}_3^{=}] = [\text{HCO}_3^-]k_2/[\text{H}^+] = [\text{CO}_2]k_1/[\text{H}^+]*k_2/[\text{H}^+] \quad (3b)$$

(2) Usando as definições da alcalinidade e da acidez (Eq. 1a e 1b) e as equações de dissociação do sistema carbônico, descreve-se a alcalinidade e a acidez em função de [CO<sub>2</sub>]:

$$\text{Alc} = [\text{CO}_2](k_1/[\text{H}^+])(2k_2/[\text{H}^+] + 1) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = [\text{CO}_2](k_1/[\text{H}^+])(2k_2/[\text{H}^+] + 1) \quad (4a)$$

$$\text{Ac} = [\text{CO}_2](2+k_1/[\text{H}^+]) + [\text{H}^+]-[\text{OH}^-] = [\text{CO}_2](2+k_1/[\text{H}^+]) \quad (4b)$$

(3) No caso de equilíbrio entre a água e o ar, a concentração de saturação de CO<sub>2</sub> é dada pela Lei de Henry:

$$[\text{CO}_2]_s = K_H \cdot p\text{CO}_2 \quad (5)$$

Em que:

[CO<sub>2</sub>]<sub>s</sub> = Concentração de saturação de dióxido de carbono dissolvido no ar;

pCO<sub>2</sub> = Pressão parcial de dióxido de carbono no ar (0,031%);

K<sub>H</sub> = Constante de Henry para CO<sub>2</sub> = 0,034 à 25°C; p<sub>KH</sub> = 1,12+0,0138t 0<t<35°C (CAPRI; MARAIS, 1974).

(4) Rearranjando, escreve-se a concentração de saturação de  $\text{CO}_2$  explicitamente:

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

$$[\text{CO}_2]_s = \text{Alc}/\{(k_1/[\text{H}^+})(2k_2/[\text{H}^+] + 1)\} \quad (6a)$$

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

$$[\text{CO}_2]_s = \text{Ac}/(2+k_1/[\text{H}^+]) \quad (6b)$$

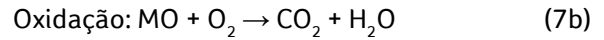
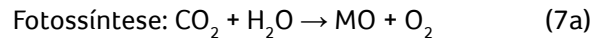
(5) Assim, é possível calcular os valores da alcalinidade e da acidez para qualquer valor de pH, bem como traçar a curva *Ac versus Alc* para o equilíbrio ar-água de  $\text{CO}_2$ .

Na Fig. 1, a curva do equilíbrio de  $\text{CO}_2$  foi traçada para o  $\text{CO}_{2s} = 0,034 \cdot 0,00031 = 10^{-5} \text{ mol/L} = 0,5 \text{ mg/L}$ . Dessa forma, para qualquer ponto de equilíbrio iônico, pode-se analisar no diagrama de Deffeyes se a dessorção vai ocorrer, bem como a quantidade de  $\text{CO}_2$  que pode ser desprendida. Por exemplo, na Fig. 1, se a água é caracterizada com um pH = 7,0 e uma alcalinidade  $\text{Alc} = 8 \text{ meq/L}$  (ponto A), então a água está supersaturada de  $\text{CO}_2$  e a dessorção vai ocorrer. A quantidade máxima em que a dessorção pode ocorrer é dada pela diferença da acidez no ponto A ( $\text{Ac} = 11,4 \text{ meq/L}$ ) e o valor do equilíbrio que se encontra na intersecção da  $\text{Alc} = 8 \text{ meq/L}$  com a curva de equilíbrio de  $\text{CO}_2$ , isto é, quando a acidez é  $\text{Ac} = 7,0 \text{ meq/L}$ . Portanto, no exemplo da Fig. 1, a dessorção máxima provoca uma diminuição da acidez de  $11,4 - 7,0 = 4,4 \text{ meq/L}$  ou  $2,2 \text{ mmol CO}_2$  pode se desprender da fase líquida. Todavia, na prática, a dessorção se torna muito lenta quando o pH fica acima de 7,5 e o desprendimento máximo de  $\text{CO}_2$  pode não se materializar.

### 1.1.2 Remoção biológica de $\text{CO}_2$

A remoção biológica de  $\text{CO}_2$  ocorre quando a taxa de remoção de  $\text{CO}_2$  devido à fotossíntese for maior que a taxa de produção, devido à oxidação e à digestão anaeróbia. Os processos de fotossíntese e oxidação são complementares, uma vez

que 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:



Portanto, se na lagoa há um equilíbrio entre a produção e o consumo de oxigênio dissolvido, haverá também um equilíbrio entre a produção e o consumo biológico de dióxido de carbono. Todavia, em lagoas de polimento que não tratam esgoto bruto, mas sim efluentes de esgoto digerido em sistemas anaeróbios, a situação é diferente. Nesse caso, a taxa de fotossíntese tende a ser maior, devido à maior transparência da fase líquida, e a taxa de oxidação será menor, porque há menos material orgânico a ser oxidado. Assim, haverá uma tendência da concentração do oxigênio dissolvido (OD) aumentar e a do dióxido de carbono diminuir.

A associação entre os fatores ambientais (radiação e temperatura) e as características típicas de efluentes de reatores UASB eficientes (alta transparência, baixa concentração de matéria orgânica) favorece a fotossíntese, de modo que a taxa de utilização fotossintética de  $\text{CO}_2$  em lagoas de polimento prevalece sobre a de produção por oxidação biológica. As taxas de consumo de  $\text{CO}_2$  por fotossíntese e de produção desse gás por oxidação biológica podem ser avaliadas a partir da taxa de mudança da concentração do oxigênio dissolvido, como pode ser observado nas Eq. 7a e 7b. A partir da estequiometria química e das duas reações, pode-se concluir que para a produção de 1 mmol de OD, em lagoas de polimento, haverá um consumo de 1 mmol de  $\text{CO}_2$  e vice-versa. O consumo de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  corresponde a um consumo de  $2 \text{ meq.L}^{-1}$  de acidez e à produção de 32mg de OD, ou seja, há produção de 16 mg OD por meq de acidez consumida. Dessa forma, a variação da acidez devido à fotossíntese pode ser calculada como:

$$\Delta A_{cf} = \Delta OD/16 \quad (8)$$

Em que:

$\Delta A_{cf}$ : Variação da acidez devido à fotossíntese (meq/L);

$\Delta OD$ : Variação na produção de oxigênio dissolvido (mg/L).

### 1.1.3 Remoção de Amônia

A amônia pode ser removida por dessorção ou incorporação na biomassa aquática (o processo de nitrificação não é aqui considerado por não ter bactérias nitrificantes no efluente do pré-tratamento anaeróbico). O íon amônio ( $NH_4^+$ ) e o gás amoníaco ( $NH_3$ ) estão em equilíbrio na água, segundo mostra a reação da Eq. 9.



$$K_a = [H^+][NH_3]/[NH_4^+] \quad (10)$$

Em que:

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

$T_1$  = Temperatura em Kelvin.

Mostra-se na Eq. 9 que a remoção de amônia por dessorção equivale à remoção de uma base forte ou à adição de um ácido forte. 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. A remoção de alcalinidade e a adição equivalente de acidez faz o ponto de equilíbrio se deslocar segundo um ângulo de 135º com relação à horizontal (ver Fig. 1).

No exemplo da Fig. 1, a diminuição da acidez de 4 meq.L<sup>-1</sup> pode ser atribuída à dessorção de amônia. Portanto, no exemplo, há dessorção de 4 meq.L<sup>-1</sup> ou 56 mg.L<sup>-1</sup>. Se é desejado um pH final de 9,6, como na Fig. 1, então a acidez final será 2,8 meq.L<sup>-1</sup> (ponto B). Isso só é possível se na lagoa houver consumo biológico de  $CO_2$ . Esse consumo de  $CO_2$  é necessário para elevar o pH para

9,6 e para neutralizar a produção de ácido pela dessorção de amônia, que é 4 meq.L<sup>-1</sup>. O consumo para alcançar um pH de 9,6 (Fig. 1) pode ser calculado com a diferença entre a acidez máxima depois da dessorção (7 meq.L<sup>-1</sup>) e a acidez mínima (-1,2 meq.L<sup>-1</sup>), isto é, 8,2 meq.L<sup>-1</sup>.

### 1.1.4 Precipitação de Carbonato de Cálcio ( $CaCO_3$ )

A precipitação de cálcio como carbonato ( $CaCO_3$ ) só ocorre em lagoas quando o pH já é elevado. Esse processo pode ser descrito como:



$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (12)$$

Em que:

$pK_{sp} = 8,03 + 0,01183T$  (T em °C) (TRUESDALE; JONES, 1973)

Em águas naturais e residuárias, o valor da constante de solubilidade aparente é bem 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 precipitação (CAPRI; MARAIS, 1974). Caso haja a precipitação de  $CaCO_3$ , ocorrerá uma diminuição da espécie  $CO_3^{2-}$ , alterando apenas a alcalinidade. Conforme a Eq. 2a, para cada mol de  $CaCO_3$  precipitado, a alcalinidade é reduzida em 2 equivalentes. O deslocamento do ponto de equilíbrio devido à precipitação de  $CaCO_3$  se dá horizontalmente e para a esquerda, conforme pode ser visto no diagrama da Fig. 1. Na prática, não se observa precipitação de  $CaCO_3$  enquanto o pH for abaixo de um valor de pH 10. Normalmente, na operação de LP esse valor não é alcançado e a precipitação de  $CaCO_3$  não se materializa.

### 1.1.5 Modelo da variação do pH em lagoas

A forma como os processos acima descritos afeta a alcalinidade e a acidez e, conseqüentemente, o pH numa lagoa de polimento, encontra-se na

Tabela 1. Observa-se que apenas a remoção de CO<sub>2</sub> leva a uma elevação do valor do pH. As mudanças na alcalinidade e na acidez, devido aos processos que afetam o sistema carbônico em lagoas de polimento podem ser calculadas como:

$$\Delta\text{Alc} = \Delta\text{N}/14 - 2\Delta\text{Ca}^{2+}/100 \quad (13)$$

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

Em que:

$\Delta\text{Alc}$ : Variação no valor da alcalinidade (meq/L);

$\Delta\text{Ac}$ : Variação na acidez (meq/l);

$\Delta\text{N}$ : Variação observada na concentração de amônia na lagoa (mg/L);

$\Delta\text{Ca}^{2+}$ : Variação da concentração de Ca<sup>2+</sup> devido à precipitação de CaCO<sub>3</sub> (mg/L);

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

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

Na prática, a precipitação de CaCO<sub>3</sub> só ocorre de forma apreciável para valores de pH maiores que 10. Para valores do pH menores que este, as Eq. 13 e 14 podem ser simplificadas:

$$\Delta\text{Alc} = \Delta\text{N}/14 \quad (15)$$

$$\Delta\text{Ac} = 2\Delta\text{CO}_{2,\text{des}} + 2\Delta\text{OD}/32 + \Delta\text{N}/14 \quad (16)$$

### 1.1.6 Dinâmica da variação do pH

Na seção anterior, determinou-se 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 um trabalho anterior (MORAIS; SANTOS; VAN HAANDEL, 2021), mostra-se que os processos de dessorção/absorção podem ser descritos com a aplicação da Lei de Fick. Esta afirma que a velocidade de um processo é proporcional à força indutora do processo. No caso dos componentes voláteis (CO<sub>2</sub>,

NH<sub>3</sub> e OD), a força indutora é a diferença entre a concentração de saturação e a concentração atualmente existente. Assim, tem-se:

Para dessorção de CO<sub>2</sub>:

$$r_{dc} = (d[\text{CO}_2]/dt = k_{dc}([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_s)) \quad (17)$$

Para dessorção de NH<sub>3</sub>:

$$r_{dn} = (d[\text{NH}_3]/dt = k_{dn}([\text{NH}_3])) \quad (18)$$

Para a absorção de O<sub>2</sub>:

$$r_{od} = (d[\text{OD}]/dt = k_{do}([\text{OD}]_s - [\text{OD}])) \quad (19)$$

Em que:

$r_{dc}$ ,  $r_{dn}$ ,  $r_{od}$ : Taxas de dessorção de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> e OD;  
 $k_{dc}$ ,  $k_{dn}$ ,  $k_{do}$ : Constantes de dessorção de CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e OD;

$[\text{CO}_2]$ ,  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{OD}]$ : Concentrações de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> e OD na fase líquida;

$[\text{CO}_2]_s$ ,  $[\text{NH}_3]_s$ ,  $[\text{OD}]_s$ : Concentrações de saturação de CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e OD ( $[\text{NH}_3]_s = 0$ ).

Quando se integram as equações diferenciais das Eq. 5 a 7, encontram-se expressões para as concentrações de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, em função do tempo, que permitem determinar os valores das constantes de dessorção experimentalmente:

$$\text{Ln}\{([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_s)/([\text{CO}_2]_o - [\text{CO}_2]_s)\} = -k_{dc}t \quad (17a)$$

$$\text{Ln}([\text{NH}_3]/[\text{NH}_3]_o) = -k_{dn}t \quad (18a)$$

$$\text{Ln}\{([\text{OD}] - [\text{OD}]_s)/([\text{OD}]_o - [\text{OD}]_s)\} = -k_{do}t \quad (19a)$$

Morais, Santos e van Haandel (2021) determinaram os valores das constantes de dessorção em função da temperatura e da profundidade:

$$k_{dc} = (0,56/H)1,056^{(t-20)} \quad (17b)$$

$$k_{dn} = (0,20/H)1,095^{(t-20)} \quad (18b)$$

$$k_{do} = (0,37/H)1,001^{(t-20)} \quad (19b)$$

A taxa de consumo de CO<sub>2</sub> pode ser determinada convenientemente pela produção de oxigênio



na lagoa. Como mostra a Eq. 7a, a produção de 1 mol de oxigênio na lagoa é acompanhada estequiometricamente pelo consumo de 1 mol  $\text{CO}_2$ . Portanto, a taxa de produção de oxigênio pode ser expressa como:

$$\text{TPO} = -(\text{dCO}_2/\text{dt})_c = (\text{dO}_2/\text{dt})_p \quad (20)$$

Em que:

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

: taxa de fotossíntese – taxa de consumo de OD

: taxa de consumo biológico de  $\text{CO}_2$  ( $\text{molCO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ).

Em lagoas de polimento em bateladas sequenciais, a TPO é a diferença entre a taxa de variação de OD e a taxa de absorção de oxigênio atmosférico (Eq. 20):

$$\text{TPO} = (\text{dOD}/\text{dt}) - r_{\text{abs}} = (\text{dOD}/\text{dt}) - k_{\text{do}}(\text{OD}_s - \text{OD}) \quad (21)$$

A Eq. 21 forma, com as Eq. 15 e 16, a base para prever a variação do pH e a remoção de amônia em lagoas de polimento em bateladas sequenciais. Como as equações diferenciais não têm solução analítica, deve-se resolvê-las numericamente. Para isso, as equações diferenciais devem ser escritas em termos de elementos de tempo finito que causam uma mudança finita nas concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ , como mostram as Eq. 22 e 23:

$$\Delta[\text{CO}_2]/\Delta t = -k_{\text{dc}}([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_s) - \text{TPO} \quad (22)$$

$$\Delta[\text{NH}_3]/\Delta t = [\text{NH}_3] - k_{\text{dn}}[\text{NH}_3]_o \quad (23)$$

Essas variações, por sua vez, resultam em variações da alcalinidade e da acidez, bem como da concentração de amônia, que podem ser expressas como:

$$\Delta \text{Alc}/\Delta t = -k_{\text{dn}}[\text{NH}_3] \quad (24)$$

$$\Delta \text{Ac}/\Delta t = -2\{k_{\text{dc}}([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_s) - \text{TPO} + k_{\text{dn}}[\text{NH}_3]\} \quad (25)$$

$$\Delta N_{\text{tot}}/\Delta t = N_{\text{tot}} - k_{\text{dn}}[\text{NH}_3] \quad (26)$$

Por outro lado, a variação do pH também pode ser calculada a partir das variações de alcalinidade e acidez. Considerando que as concentrações de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  são tão baixas que não influenciam a alcalinidade e acidez, tem-se a Eq. 2b (anteriormente mencionada):

$$\text{Alc} = \text{Ac}(1 + 2k_2/[\text{H}^+]) / (1 + [\text{H}^+]/k_1) \quad (2b)$$

Essa é uma expressão quadrática implícita que pode ser resolvida para  $[\text{H}^+]$ , resultando em:

$$[\text{H}^+] = \{k_1(\text{Ac}/\text{Alc} - 1)/2 + ((k_1(\text{Ac}/\text{Alc} - 1)/2)^2 - 4k_1k_2)^{0,5}\}/2$$

Contudo  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ , de modo que:

$$\text{pH}_1 = -\log\{(0,5(k_1(\text{Ac}_1/\text{Alc}_1 - 1)/2 + ((k_1(\text{Ac}_1/\text{Alc}_1 - 1)/2)^2 - 4k_1k_2)^{1/2})\} \quad (27)$$

Assim, foi possível desenvolver a base de um modelo que irá descrever as variações do pH, alcalinidade, acidez e a concentração de amônio em função do tempo em lagoas operadas em regime de bateladas. O modelo é um conjunto de equações diferenciais definidas pelas Eq. 17 a 27 e reunidas na Tabela 2. Para uma profundidade e temperatura específicas (que definem os valores de  $k_{\text{dc}}$ ,  $k_{\text{dn}}$  e  $k_{\text{do}}$ ), o único processo que ainda não está definido na Tabela 2 é a taxa de consumo de  $\text{CO}_2$  ou da produção de oxigênio (TPO), mas este pode ser calculado como a diferença entre a taxa de variação da concentração de OD e a taxa de absorção de oxigênio (Eq. 21).

**Tabela 2** - Equações para calcular as taxas dos processos que afetem a alcalinidade e a acidez e as concentrações de variáveis em lagoas de polimento com bateladas sequenciais.

Variáveis	Equação	N.
Taxa produção de OD	$TPO = \Delta OD / \Delta t = -(\Delta CO_2 / \Delta t)_f$	21
Taxa dessorção de CO <sub>2</sub>	$r_{dc} = (\Delta [CO_2] / \Delta t)_d = k_{dc} ([CO_2] - [CO_2]_s)$	17
Taxa dessorção de NH <sub>3</sub>	$r_{dn} = (\Delta [NH_3] / \Delta t)_d = k_{dn} [NH_3]$	18
Variação Alcalinidade	$\Delta Alc / \Delta t = -k_{dn} [NH_3]$	24
Variação Acidez	$\Delta Ac / \Delta t = -2\{k_{dc} ([CO_2] - [CO_2]_s) - 2TPO + k_{dn} [NH_3]\}$	25
Variação do pH	$pH_t = -\log\{(0,5(k_1(Ac_i / Alc_i - 1) / 2 + ((k_1(Ac_i / Alc_i / 2)^2 - 4k_1 K_2)^{1/2}))\}$	27
Variação de CO <sub>2</sub>	$\Delta [CO_2] / \Delta t = -k_{dc} ([CO_2] - [CO_2]_s) - TPO$	22
Variação de NH <sub>3</sub>	$\Delta [NH_3] / \Delta t = -k_{dn} [NH_3]$	19
Variação N total	$\Delta N_{tot} / \Delta t = N_{tot} - k_{dn} [NH_3]$	26

Quando se obtém o perfil da concentração de oxigênio dissolvido em uma lagoa de polimento sob regime de bateladas sequenciais, é possível calcular sua variação com o tempo. Por outro lado, com o auxílio da Eq. 7a é possível determinar a taxa de absorção de OD, o que permite calcular a taxa de produção de OD na lagoa. A concentração de OD também define a taxa de absorção e, consequentemente, a taxa produção de OD ou a taxa de consumo de CO<sub>2</sub>, que é calculada com o auxílio da Eq. 21. O perfil da concentração de OD deve ser determinado preferencialmente com o auxílio de equipamentos que permitam o armazenamento de dados de OD. Parece não haver expressão que vincule a taxa desse processo às condições operacionais e às características do esgoto e do clima, de modo que ela deva ser determinada experimentalmente ou estimada a partir de experimentos anteriores em lagoas semelhantes.

Na Tabela 3, pode-se observar um exemplo de resultados obtidos a partir das Equações (modelo) presentes na Tabela 2 para as diferentes variáveis em função do tempo, considerando a profundidade das lagoas de 0,2m. A sequência dos cálculos realizados para a elaboração da Tabela 3 podem ser resumidos como se segue:

A. Os valores das constantes de transferência dos compostos voláteis (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e OD) devem ser conhecidos (Eq. 17b, 18b e 19b);

B. Determinar os valores iniciais da alcalinidade e do pH e calcular a acidez inicial. Determinar também a concentração inicial de amônia com auxílio da Eq. 10;

C. Usando as equações da Tabela 2, calcular em função do tempo todas as variáveis do modelo nas diferentes colunas, conforme exemplificado na Tabela 3;

D. Determinar experimentalmente a concentração de OD em função do tempo (Coluna 2);

E. Coluna 3: corresponde à concentração do perfil de OD, que é a taxa de variação de OD na lagoa (calculada a partir da Coluna 2);

F. Coluna 4: corresponde à taxa de absorção de OD da atmosfera (Eq. 19);

G. Coluna 5: TPO = Taxa de consumo de CO<sub>2</sub> = Coluna 3 - Coluna 4;

As Colunas de 6 a 8 se referem às taxas de dessorção de CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e OD da lagoa em mmol/L/d:

H. Coluna 6: corresponde à taxa de dessorção de CO<sub>2</sub> (Eq. 17);

I. Coluna 7: corresponde à taxa de dessorção de NH<sub>3</sub> (Eq. 18);

J. Coluna 8: corresponde à taxa de dessorção de OD (Eq. 21);

As Colunas 9 a 13 se referem ao cálculo da alcalinidade, pH e acidez e espécies carbônicas:

K. Coluna 9: valor da alcalinidade inicial (tempo = 0), determinada experimentalmente; os valores subsequentes foram obtidos pela Eq. 24;

L. Coluna 10: valor inicial da acidez foi calculado a partir da alcalinidade e pH (Eq. 2a); os valores subsequentes foram obtidos pela Eq. 25;

M. Coluna 11: valor de  $\text{CO}_2$  (Eq. 4);

N. Coluna 12: carbono inorgânico total ( $C_t = (\text{Alc} + \text{Ac})/2$ );

O. Coluna 13: valor inicial do pH foi determinado experimentalmente; os valores subsequentes foram obtidos pela Eq. 27;

As colunas 14 e 15 se referem à remoção de nitrogênio:

P. Coluna 14: Amônia gasosa (Eq. 10);

Q. Coluna 15: Amônia total, sendo que o valor inicial foi obtido experimentalmente; os valores subsequentes foram obtidos pela Eq. 26.

**Tabela 3** - Exemplo do output do modelo nos primeiros três dias da batelada de uma lagoa com 0,2 m de profundidade e temperatura média de 25°C ( $k_{dc} = 0,73$ ;  $k_{dn} = 0,31$  e  $k_{do} = 0,37$  mg/L/d).

Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6	Nº7	Nº8	Nº9	Nº10	Nº11	Nº12	Col.13	Nº14	Nº15
Tempo	OD	dDO/dt	$r_{abs}$	TPO	$r_{dc}$	$r_{dn}$	TPO	Alc	Ac	$\text{CO}_2$	$C_t$	pH	$\text{NH}_3$	$N_{tot}$
(d)	(mg/L)	mg/L.h	mg/L/d	mg/L/d	mmol/l/d	mmol/l/d	mmol/l/d	Meq/L	Meq/L	Mmol/L	Mmol/L	-	Mmol/L	Mmol/L
0	0,2							8	11,4	1,7	9,7	7	0,03	4
0,1	0,3	0,42	0,11	0,42	5,89	0,05	0,31	8	10,16	1,09	9,08	7,2	0,05	3,99
0,2	0,4	0,42	0,11	0,42	3,64	0,08	0,31	7,99	9,38	0,7	8,68	7,38	0,07	3,97
0,3	0,2	-0,83	0,11	-0,83	2,22	0,12	-0,63	7,98	9,07	0,56	8,52	7,48	0,09	3,94
0,4	0,4	0,83	0,11	0,83	1,69	0,15	0,63	7,96	8,63	0,35	8,29	7,69	0,15	3,91
0,5	0,3	-0,42	0,11	-0,42	0,92	0,23	-0,31	7,94	8,53	0,31	8,23	7,73	0,16	3,85
0,6	0,2	-0,42	0,11	-0,42	0,79	0,25	-0,31	7,91	8,46	0,29	8,19	7,76	0,17	3,79
0,7	0,3	0,42	0,11	0,42	0,71	0,26	0,31	7,89	8,28	0,22	8,08	7,88	0,21	3,73
0,8	0,4	0,42	0,11	0,42	0,45	0,33	0,31	7,85	8,16	0,18	8,01	7,95	0,24	3,65
0,9	0,3	-0,42	0,11	-0,42	0,31	0,38	-0,31	7,82	8,2	0,22	8,01	7,88	0,2	3,56
1	0,6	1,25	0,11	1,25	0,43	0,32	0,94	7,78	7,96	0,13	7,87	8,1	0,32	3,48
1,1	2	5,83	0,11	5,83	0,11	0,5	4,38	7,73	7,11	0,02	7,42	8,96	1,41	3,36
1,2	6,8	20	0,11	20	-0,31	2,23	15	7,51	4,39	0	5,95	9,65	2,2	2,83
1,3	8,2	5,83	0,11	5,83	-0,36	3,47	4,37	7,16	3,94	0	5,55	9,68	1,58	1,99
1,4	5,6	-10,83	0,11	-10,83	-0,36	2,49	-8,12	6,92	5,88	0,01	6,4	9,21	0,79	1,4
1,5	3,7	-7,92	0,11	-7,92	-0,34	1,24	-5,94	6,79	7,26	0,25	7,03	7,76	0,05	1,1
1,6	4,2	2,08	0,11	2,08	0,56	0,08	1,56	6,78	6,85	0,08	6,81	8,23	0,13	1,08
1,7	3,8	-1,67	0,11	-1,67	-0,06	0,2	-1,25	6,76	7,13	0,2	6,95	7,85	0,05	1,03
1,8	3,2	-2,5	0,11	-2,5	0,38	0,09	-1,88	6,75	7,44	0,35	7,1	7,61	0,03	1,01
1,9	2,8	-1,67	0,11	-1,67	0,93	0,05	-1,25	6,75	7,51	0,39	7,13	7,57	0,03	1
2	4,4	6,67	0,11	6,67	1,06	0,05	5	6,75	6,3	0,02	6,52	8,89	0,38	0,99
2,1	7,8	14,17	0,1	14,17	-0,3	0,59	10,63	6,69	4,29	0	5,49	9,58	0,64	0,85
2,2	19,8	50	0,1	50	-0,36	1	37,5	6,59	-3,04	0	1,78	10,19	0,56	0,61
2,3	16,7	-12,92	0,09	-12,92	-0,37	0,88	-9,69	6,5	-0,94	0	2,78	10,09	0,36	0,39
2,4	17,4	2,92	0,1	2,92	-0,37	0,56	2,19	6,44	-1,24	0	2,6	10,11	0,24	0,26
2,5	13,7	-15,42	0,11	-15,42	-0,37	0,37	-11,56	6,4	1,18	0	3,79	9,94	0,15	0,17
2,6	8,9	-20	0,11	-20	-0,37	0,23	-15	6,38	4,28	0	5,33	9,55	0,08	0,11
2,7	6,7	-9,17	0,11	-9,17	-0,36	0,13	-6,87	6,37	5,74	0,01	6,05	9,04	0,04	0,08
2,8	5,5	-5	0,11	-5	-0,33	0,06	-3,75	6,36	6,56	0,13	6,46	8,02	0,01	0,07
2,9	3,8	-7,08	0,11	-7,08	0,1	0,01	-5,31	6,36	7,6	0,63	6,98	7,34	0	0,07
3	5,4	6,67	0,11	6,67	1,93	0	5	6,36	6,21	0,04	6,29	8,57	0,01	0,07

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Área de estudo

Os sistemas avaliados na presente pesquisa foram instalados e monitorados na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (Extrabes), localizada na cidade de Campina Grande, Paraíba. O esgoto utilizado na pesquisa foi o esgoto municipal da cidade de Campina Grande, coletado por meio do interceptor leste, que passa nas dependências da Extrabes.

### 2.2 Reator UASB e Lagoas de Polimento

Na presente pesquisa, o afluente foi digerido em um reator UASB, instalado e em operação no local de realização dos experimentos. O reator foi projetado com um volume de 2,5 m<sup>3</sup> e altura de 1,7 m, com capacidade de receber vazão de até 10 m<sup>3</sup>/d (SANTOS et al., 2016). Após a digestão, o efluente do UASB era então direcionado para as lagoas de polimento. Mais detalhes das lagoas de polimento podem ser obtidos em Santos, Santos e van Haandel (2021), artigo que também compõe esta série.

### 2.3 Monitoramento e avaliação dos sistemas de tratamento

Para o desenvolvimento do trabalho, foram operadas e monitoradas unidades de lagoas de polimento em escala piloto com 0,2 m e 1,0 m de profundidade, em regime de bateladas sequenciais. O objetivo do monitoramento foi obter dados experimentais das variáveis (pH, OD, alcalinidade, NH<sub>3</sub>) em função do tempo, para compará-los com os valores simulados pelo modelo. Na operação, determinou-se inicialmente a variação da concentração de OD para determinar a taxa de produção de oxigênio, necessária para estimar a taxa de consumo de CO<sub>2</sub>, como indica a Tabela 3. Além do perfil de OD, em função do tempo, também se determinaram os

valores iniciais da alcalinidade, do pH e da concentração total de amônia. De posse do perfil de OD e dos demais dados iniciais, calcularam-se as variáveis em função do tempo, conforme indicado na Tabela 3 para os primeiros três dias da batelada.

Os dados experimentais de alcalinidade, pH e amônia total foram obtidos diariamente durante o período de operação da batelada que foi de 6 dias, para a lagoa com profundidade de 0,2 m e de 30 dias, para a lagoa de 1,0 m de profundidade. Para a medição do OD, temperatura e pH, utilizou-se o multímetro Hanna (HI 98196), enquanto para os demais parâmetros adotaram-se as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2017), com exceção da alcalinidade que foi realizada de acordo com o método de Kapp (BUCHAUER, 1998).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais e os dados simulados, aplicando o modelo, foram utilizados para gerar diferentes gráficos (Fig. 2 a 5), que são apresentados a seguir.

### (1) Dados experimentais para calcular a taxa de produção de oxigênio nas lagoas

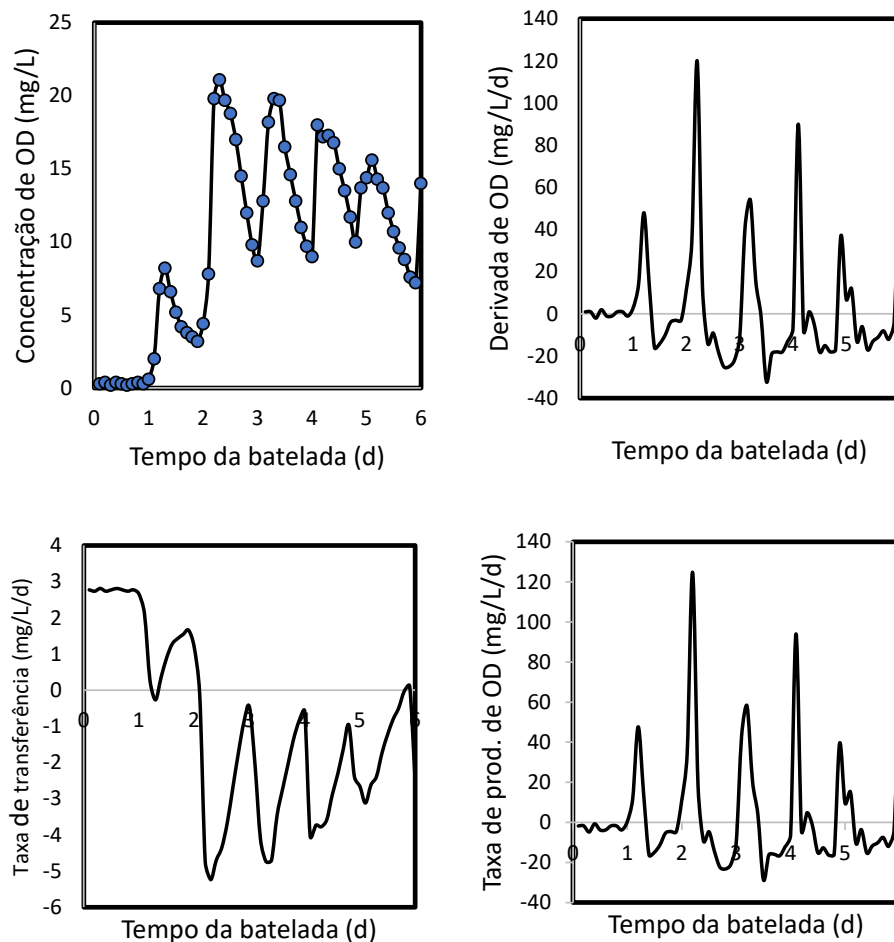
Na Fig. 2a observam-se os valores experimentais da concentração de OD em função do tempo, bem como os valores calculados da variação de OD com o tempo. A taxa de desorção de OD e a taxa de produção de oxigênio (TPO) também são apresentadas para a lagoa com profundidade de 0,2 m. Na Fig. 2b mostram-se os mesmos dados, porém para a lagoa com profundidade de 1,0 m. Analisando os gráficos apresentados nas Fig. 2a e 2b, é possível destacar os seguintes aspectos:

(a) A profundidade tem uma acentuada influência sobre a concentração e a variação do oxigênio dissolvido nas lagoas: enquanto a concentração de OD na lagoa com  $H = 0,2$  m atinge o valor de saturação em poucos dias, na lagoa com  $H = 1,0$  m leva-se cerca de 30 dias para atingir a saturação.

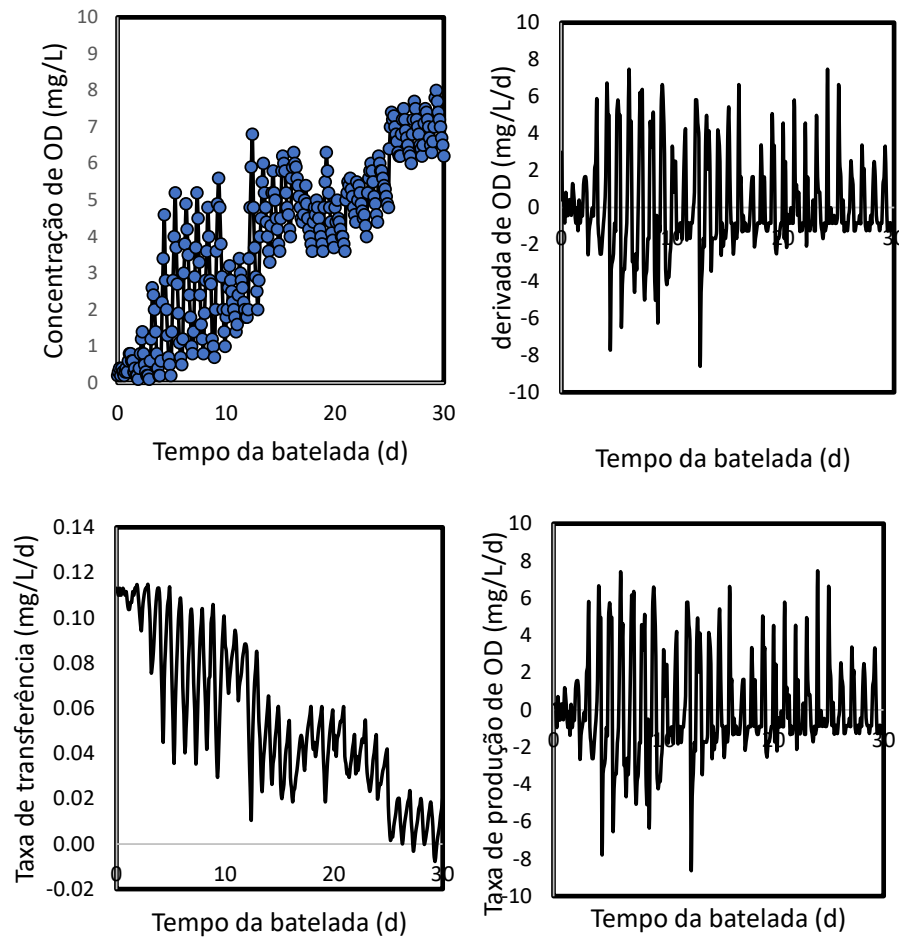
(b) A taxa de transferência é insignificante, quando comparada com a taxa de produção de oxigênio nas lagoas. Como consequência, a taxa

de produção de OD é praticamente igual à derivada das curvas OD-Tempo.

(c) Na lagoa com profundidade de  $0,2$  m, a concentração máxima de OD tende a diminuir com o tempo, provavelmente porque a taxa de fotossíntese também diminui com o tempo na medida em que o pH aumenta (Fig. 3). Na lagoa de  $1,0$  m esse fenômeno não ocorre, porque o pH não aumenta suficientemente. Para que a atividade das algas seja afetada de forma irreversível, é necessário que o pH atinja valores superiores a 10.



**Figura 2a** - Concentração de OD (experimental) e valores calculados da derivada de OD, a taxa de transferência de OD e a taxa de produção de oxigênio na lagoa com profundidade de  $0,2$  m.

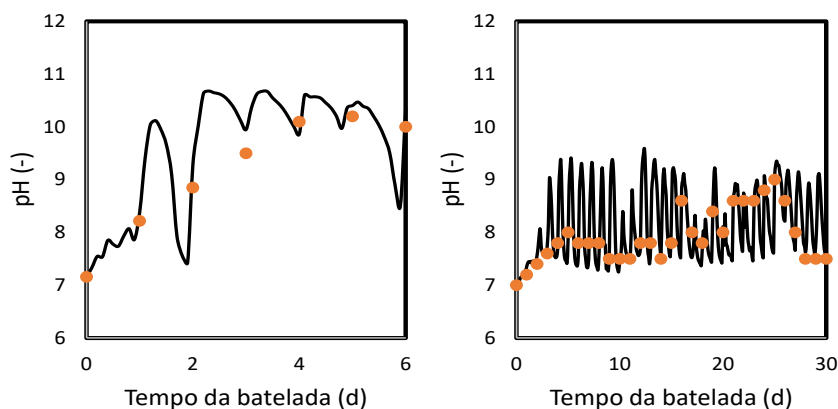


**Figura 2b** - Concentração de OD (experimental) e valores calculados da derivada de OD, a taxa de transferência de OD e a taxa de produção de oxigênio na lagoa com profundidade de 1,0 m.

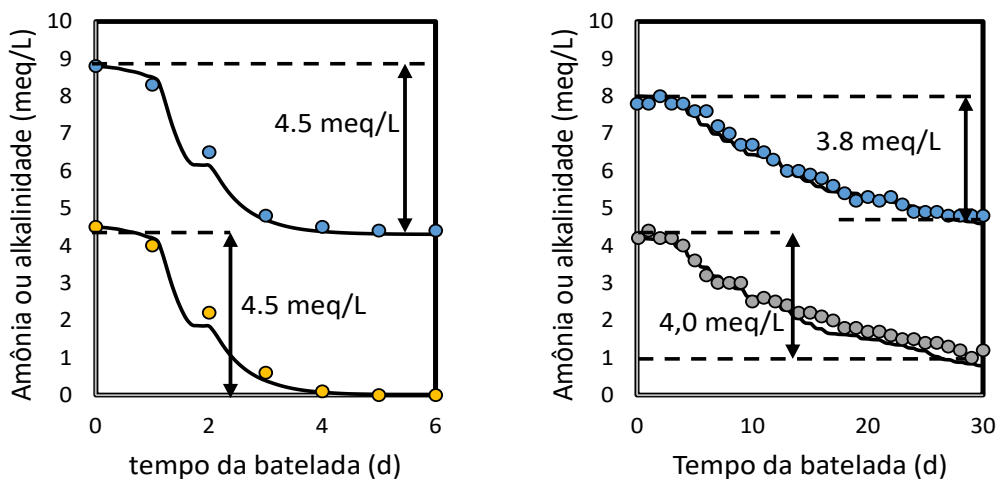
## (2) Perfis simulados e valores experimentais do pH

Na Fig. 3 são apresentados os valores teóricos (simulados) e experimentais do pH nas lagoas. Pode-se observar que a influência da profundidade sobre a variação do pH é de grande relevância: na lagoa com profundidade de 0,2 m, um pH elevado é obtido em poucos dias, contudo há uma limitação: quando o valor do pH atinge valores superiores a 10, não há mais aumento; ao contrário, a tendência é uma diminuição, o que

significa que as algas não são mais capazes de se reproduzir nesse valor elevado. Tal fato se deve provavelmente à redução da atividade fotossintética, em detrimento do aumento do pH. A vantagem da operação em regime de bateladas é que, no fim da batelada, o efluente com baixa capacidade fotossintética é descarregado e uma nova batelada se inicia com pH perto do ponto neutro. Na lagoa com profundidade de 1,0 m, esses fenômenos não ocorrem porque o pH não chega a um valor próximo a 10.



**Figura 3** - Valores simulados (linha contínua) e experimentais (pontos) do pH em função do tempo em lagoas com 0,2 m (esquerda) e 1,0 m de profundidade (direita).



**Figura 4** - Valores simulados (linha contínua) e experimentais (pontos) da concentração de amônia total e da alcalinidade em função do tempo em lagoas de 0,2 (esquerda) e 1,0 m (direita) de profundidade.

### (3) Perfis simulados e valores experimentais da alcalinidade e de amônia total

Na Fig. 4 observam-se os valores simulados da concentração de amônia total ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) e da alcalinidade nas lagoas com profundidade de 0,2 m (esquerda) e de 1,0 m (direita). Nas mesmas figuras também foram indicados os valores experimentais da concentração de amônia e da alcalinidade. Para a obtenção dos dados experimentais, retiraram-se diariamente alíquotas para a realização das análises do pH, da alcalinidade e da concentração de amônia.

(a) Os valores simulados, em boa aproximação, assemelham-se aos valores experimentais obtidos durante os períodos de monitoramento.

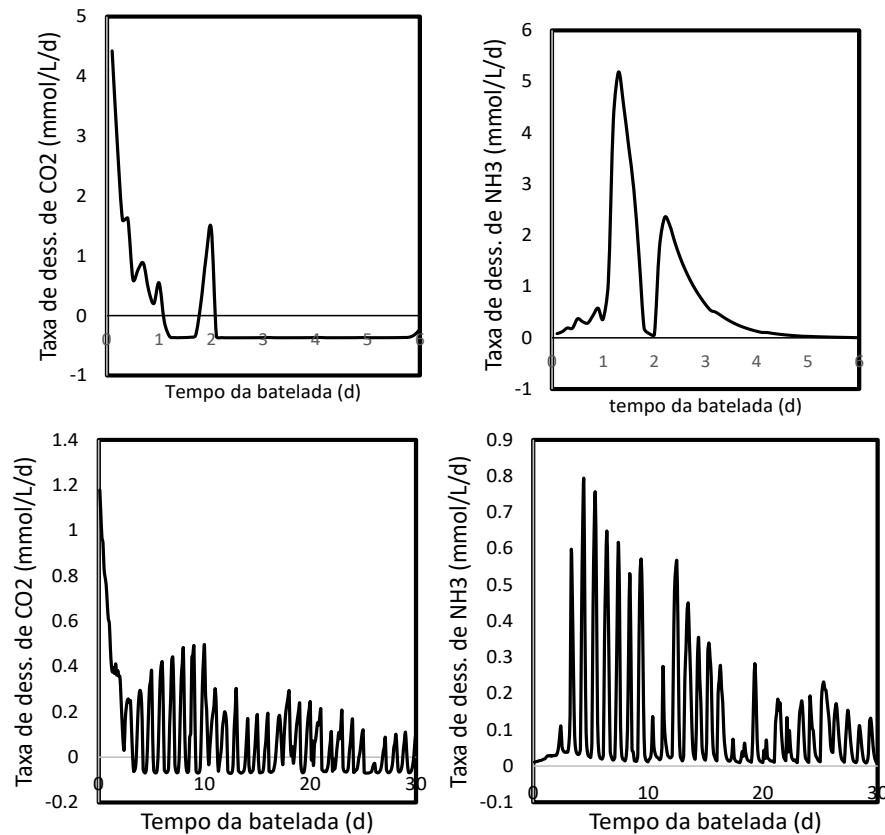
(b) Segundo o modelo, a variação da alcalinidade se deve unicamente à dessorção e, conseqüentemente, a variação da alcalinidade (em mmol/L) deve ser igual à remoção de nitrogênio. Os gráficos da Fig. 4 mostram que, de fato, é isso que acontece: o modelo não somente prevê corretamente a estequiometria mas também a cinética da variação da alcalinidade e da concentração de amônia.

**(4) Perfis simulados da taxa de transferência dos componentes voláteis: CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>**

Na Fig. 5 são apresentados os gráficos com os valores simulados da taxa de dessorção dos compostos voláteis (CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>), para as lagoas com profundidade de 0,2m (superior) e 1,0 m (inferior). Para o oxigênio dissolvido, a profundidade tem grande influência sobre a taxa de dessorção. No caso de CO<sub>2</sub>, a dessorção é essencialmente completa depois de 1 dia na lagoa de 0,2m, todavia leva 3 dias na lagoa de 1m.

(a) Para o oxigênio dissolvido, a profundidade tem grande influência sobre a taxa de dessorção, como mostra a Fig. 2. No caso de CO<sub>2</sub>, a dessorção é essencialmente completa depois de 1 dia na lagoa de 0,2 m, no entanto, para a lagoa de 1 m, são 3 dias.

(b) Para a amônia, foi observado que a dessorção é mais lenta e se completa em 5 dias para a lagoa com 0,2 m de profundidade, enquanto na lagoa de 1,0 m a dessorção não se completa em 30 dias.



**Figura 5** - Valores simulados da taxa de dessorção de dióxido de carbono e amônia em lagoas de 0,2 m (superior) e 1,0 m de profundidade (inferior).

**4 CONCLUSÕES**

A variação do pH entre o afluente e o efluente de lagoas de polimento se deve a três processos: (a) consumo biológico de CO<sub>2</sub>, (b) dessorção de CO<sub>2</sub> e (c) dessorção de amônia.

O aumento do pH somente é possível por meio da remoção de CO<sub>2</sub> da lagoa de polimento. Como a dessorção de CO<sub>2</sub> cessa praticamente quando o pH atinge um valor de 7,5, a remoção biológica de CO<sub>2</sub> é indispensável para obter um



pH elevado na lagoa. Para tanto, é necessário que a fotossíntese predomine sobre a oxidação de material orgânico, o que é factível se as condições da fotossíntese são favoráveis (energia solar abundante, alta temperatura, boa transparência da fase líquida, lagoa rasa) e se a taxa de oxidação de material orgânico é baixa (boa eficiência de remoção do material orgânico no pré-tratamento anaeróbio).

A cinética dos processos de dessorção é descrita adequadamente pela Lei de Fick, que afirma que a taxa de absorção é proporcional à diferença entre a concentração de saturação de um composto volátil e sua concentração atual na fase líquida.

A taxa de consumo biológico de  $\text{CO}_2$  pode ser igualada à taxa de produção de oxigênio na lagoa de polimento.

A variação da alcalinidade e da acidez em lagoas de polimento pode ser descrita por esses três processos (consumo biológico de  $\text{CO}_2$ , dessorção de  $\text{CO}_2$  e dessorção de amônia), usando simples relações estequiométricas. A variação do pH pode ser calculada a partir da variação da alcalinidade e da acidez.

O modelo da variação do pH desenvolvido na presente pesquisa permitiu simular a variação do pH em lagoas de polimento em regime de bateladas sequenciais.

O modelo é preditivo, assim pode ser usado para calcular o tempo necessário para atingir o pH favorável à remoção de nitrogênio e de fósforo em lagoas de polimento operadas em bateladas sequenciais e, conseqüentemente, para projetar unidades de LP visando à remoção de nutrientes.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro as pesquisas.

## 6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

## 7 REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT ASSOCIATION - WEF. **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 23<sup>rd</sup> edition. Washington, 2017. 1360 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005: 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2011.

BUCHAUER, K. A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment processes. **Water Sa-Pretoria-**, v. 24, p. 49-56, 1998.

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.

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. <https://doi.org/10.1139/F75-274>

DEFREYES K. S. Carbonate equilibrium a graphic and algebraic approach. **Limnology and Oceanography**, 1965. <https://doi.org/10.4319/lo.1965.10.3.0412>

HELMER R., HESPANHOL I. e SALIBA L. J. Public health criteria for the aquatic environment: recent WHO guidelines and their application. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 35-42, 1991. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0026>

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.

MARA D. D. **Sewage Treatment in Hot Climates**. Wiley, Chichester, UK. 1976.

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.

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.; 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, n. 2, p. 176-182, 2016. <https://doi.org/10.4314/wsa.v42i2.01>

TRUESDALE A. H.; JONES B. J. WATEQ a Computer Program for Calculating Chemical Equilibria of Natural Waters. **NTIS Report PB 20464**, NTIS, Springfield, VA, USA, 1973.

VAN HAANDEL A. C.; LETTINGA, G. **Anaerobic Sewage Treatment: A Practical Guide for Regions with a Hot Climate**. Wiley, Chichester, UK, 226p, 1994.

VAN HAANDEL A. C.; VAN DER LUBBE, J. **Handbook Biological of Wastewater Treatment: Design and Optimization of Activated Sludge Systems**, 2<sup>nd</sup> ed. IWA Publishing, London, UK. 2012.

YANES, F. **Lagunas de Estabilización**: Teoría, Diseño y mantenimiento. Cuenca: Monsale, 1993, 427p.