

II-132 - REMOÇÃO DE AMÔNIA EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO - CALIBRAÇÃO DO MODELO DE PANO E MIDDLEBROOKS

Anderson Ruan Gomes de Almeida⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela UFC, *Campus* Cariri. Mestrando em Saneamento Ambiental no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pós-DEHA/UFC.

Fernando José Araújo da Silva⁽²⁾

Doutor, Mestre e Graduado em Engenharia Civil. Professor Adjunto na UFC e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pós-DEHA/UFC.

Endereço⁽²⁾: Bloco 713, 1º andar, *Campus* do PICI, Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE. Brasil. CEP 60451-970. Fone: (85) 33669624. E-mail: fjas@deha.ufc.br.

RESUMO

A remoção de amônia total (A_{MT}) em lagoas de estabilização acontece basicamente através da sua fração volátil que, em condições adequadas de pH e temperatura, se desprende da massa líquida em direção a atmosfera. À medida que se eleva as taxas de pH, a fração volátil tende a aumentar a sua concentração e escapar para a atmosfera. A incidência de luz solar incentiva o crescimento de biomassa algal nas lagoas que, por sua vez, permitem um aumento de pH no meio líquido através do recolhimento da acidez carbônica nas suas atividades metabólicas. Logo, a remoção de amônia em lagoas de estabilização é influenciada a partir de variantes físico-químicos, como a temperatura e pH; biológicas, a partir de concentrações de clorofila *a*; e operacionais, como a área de exposição solar. Pano e Middlebrooks (1982) desenvolveram um modelo de remoção de A_{MT} em lagoas facultativas, sendo posteriormente recalibrado por Soares *et al.* (1996) para atender as condições regionais brasileiras. Analisando tais modelos em lagoas de estabilização localizadas em Fortaleza, capital do Ceará, foram apresentadas ótimas correlações entre os valores observados e simulados de A_{MT} para lagoas facultativas ($R^2=0,94$). Já para lagoas de maturação, houve uma redução da correlação ($R^2=0,64$) demonstrando menor aceitabilidade. Logo, propôs-se recalibrar os modelos originais de forma a apresentar maior aderência as lagoas de maturação. O modelo proposto apresentou correlação superior para as lagoas facultativas ($R^2 = 0,99$) e de maturação ($R^2 = 0,92$), demonstrando melhor adequabilidade para as condições cearenses.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção de nitrogênio, Volatilização de amônia, Calibração de modelo.

INTRODUÇÃO

Lagoas de estabilização são uma tecnologia bastante empregada no tratamento de esgotos domésticos. É particularmente interessante em região de clima quente e onde há disponibilidade de áreas a custo razoável. Possuem ainda, a vantagem de apresentarem baixo custo operacional.

As lagoas podem ser projetadas com diversas configurações. Assim, podem alcançar elevada remoção de matéria orgânica, patógenos e nitrogênio (N). Quanto a este nutriente, parte considerável da remoção pode ser atribuída à volatilização da amônia não ionizada (NH_3).

Nas lagoas, durante a atividade fotossintética, as algas utilizam gás carbônico (CO_2) presente na massa de forma que a acidez carbônica do meio é reduzida, acarretando elevação do pH. Isto favorece à produção de amônia livre sujeita ao desprendimento da massa líquida a partir da volatilização para a atmosfera (VON SPERLING, 2011).

Um dos modelos mais empregados para estimar a remoção de N na forma amoniacal é o de Pano e Middlebrooks (1982), sendo a representação geral dada pela equação abaixo.

$$C_e = \frac{C_o}{1 + \frac{A}{Q} K_{am} e^{a(pH - pH_{ref})}} \quad \text{Eq.(1)}$$

Em que: C_o e C_e são as concentrações de amônia total no afluente e efluente em mg/l; A/Q é a razão entre área da lagoa em m^2 e a vazão em m^3/d ; o pH_{ref} é o pH mínimo para que ocorra remoção de amônia *via* volatilização; K_{AM} é o coeficiente de remoção de amônia, e; a o coeficiente determinado em função do pH na lagoa.

Pano e Middlebrooks (1982) apresentaram em seu modelo a seguinte formulação, aplicada a temperaturas superiores a $20^\circ C$ em lagoas facultativas e de maturação:

$$C_e = \frac{C_o}{1 + 5,035 \times 10^{-3} \frac{A}{Q} e^{1,540(pH-6,6)}} \quad \text{Eq.(2)}$$

Em estudo com lagoas no Nordeste do Brasil, Soares *et al.* (1996) propuseram uma modificação dos coeficientes na equação original, conforme:

$$C_e = \frac{C_o}{1 + 5,5 \times 10^{-2} \frac{A}{Q} e^{1,871(pH-7,5)}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Uma vez que o estudo acima, realizado no Nordeste, foi em sistemas de lagoas sob condições controladas (*i.e.* escala piloto e com vazão praticamente constante), e operando com tempos de detenção hidráulica muitos curtos (≤ 10 dias), importa verificar o quanto um sistema em escala real representa tal proposição. Assim, é necessário verificar quais coeficientes se adequam melhor ao modelo original de Pano e Middlebrooks (1982).

METODOLOGIA

Foi selecionada uma série de lagoas de estabilização, composta de uma facultativa primária (L_{FP}), seguida de uma lagoa de maturação primária (L_{MP}) e após, uma lagoa de maturação secundária (L_{MS}). A série de lagoas da presente investigação tinha área de $10.965m^2$, e profundidade útil de 1,5 em cada uma. A Estação de Tratamento de Esgoto - ETE Tabapuá – estava situada em Fortaleza ($3^\circ 44'S$; $38^\circ 36'O$, 20 m a.n.m), capital do Ceará.

O sistema foi monitorado no período de novembro de 2015 a novembro de 2016 compreendendo análises no esgoto bruto (EB) e nos efluentes das lagoas. As coletas foram realizadas no período da manhã às 09:30 hs. Nesse estudo foram determinados os parâmetros de temperatura (T), pH, amônia total (A_{MT}) e clorofila *a*. Os procedimentos analíticos seguiram as recomendações contidas em APHA (1992), exceto os parâmetros clorofila *a*, com extração a frio com acetona a 90% (JEFREY; HUMPHREY, 1975).

A vazão afluente foi determinada com base em leituras dos horímetros das bombas de elevação do afluente ao sistema. Para efeito de simplificação, admitiu-se que os fenômenos de infiltração e evaporação nas lagoas não foram significativos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor médio de temperatura do esgoto bruto foi de $23,38^\circ C (\pm 3,14^\circ C)$ e dos efluentes das lagoas foi de $22,91^\circ C (\pm 3,49^\circ C)$, condizente com as características climáticas da região onde as lagoas do estudo estavam localizadas. O pH médio para o esgoto bruto apresentou valor de $7,05 (\pm 0,23)$. Nos efluentes das lagoas L_{FP} , L_{MP} e L_{MS} os valores médios de pH foram: $7,84 (\pm 0,19)$, $8,25 (\pm 0,36)$ e $8,52 (\pm 0,36)$, respectivamente.

Quanto aos valores de concentrações médias de amônia total para o EB, L_{FP} , L_{MP} e L_{MS} foram: $36,75 \text{ mg N/l } (\pm 22,08)$, $23,80 \text{ mg N/l } (\pm 13,09)$, $17,78 \text{ mg N/l } (\pm 8,55)$, $12,35 \text{ mg N/l } (\pm 5,02)$, respectivamente. O sistema apresentou eficiência global de 67,3% de remoção de amônia, sendo a maior parcela de remoção na lagoa facultativa (eficiência de 31,5%). Isto era esperado pois a L_{FP} apresentou maior concentração de clorofila *a* (média de $501 \mu\text{g/l}$, ± 319) comparada às médias das demais lagoas (L_{MP} com $388 \mu\text{g/l}$, ± 179 e L_{MS} com $352 \mu\text{g/l}$, ± 150).

Maiores remoções de amônia total (A_{MT}), expressas em %, ocorreram quando os valores de temperatura (T, $^\circ C$) foram mais elevados, conforme demonstrado na figura 1.

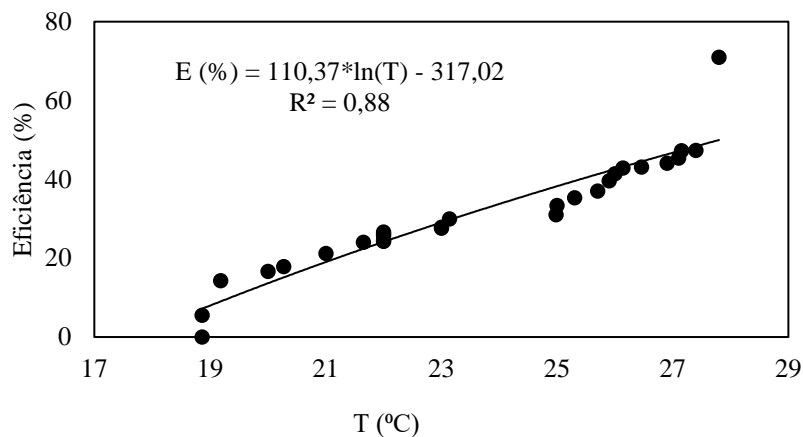


Figura 1: Remoção de A_{MT} em relação à temperatura nos efluentes das lagoas de estabilização da ETE Tabapuá.

O sistema do Tabapuá recebeu vazão média afluente de 404,3 m³/dia ($\pm 54,5$ m³/dia), com tempos médios de detenção hidráulica de 16,0 dias, na L_{FP}, e 12,7 dias em cada lagoa de maturação. O sistema de lagoas apresentou relação A/Q em torno de 8,90 m².dia/m³ ($\pm 1,20$ m².dia/m³) para a L_{FP} e 9,11 m².dia/m³ ($\pm 1,45$ m².dia/m³) para as de maturação. A partir dos valores de pH, temperatura, concentração de amônia total e da relação A/Q já mencionada, o modelo de Pano e Middlebrooks (1982) apresentou um coeficiente de determinação de aproximadamente 95% ($R^2=0,948$). Isto foi considerado para a relação entre os valores estimados e aqueles observados na lagoa facultativa (L_{FP}). Para as lagoas de maturação (L_{MP} e L_{MS}) o R^2 foi mais baixo (0,737).

Em relação ao modelo de Soares *et al.* (1996), por ter sido modificado anos depois do modelo proposto por Pano e Middlebrooks (1982) e, principalmente por ter sido calibrado para o clima dominante no Nordeste do Brasil, esperava-se uma maior conformidade dos valores. Isto foi, de fato, válido para a L_{FP} ($R^2= 0,954$). No entanto, o mesmo apresentou valores mais inferiores para as lagoas de maturação (R^2 de 0,645). A figura 2 mostra a correlação entre os valores estimados nos modelos e os observados para a lagoa facultativa primária. Para as lagoas de maturação, as correlações são representadas na figura 3.

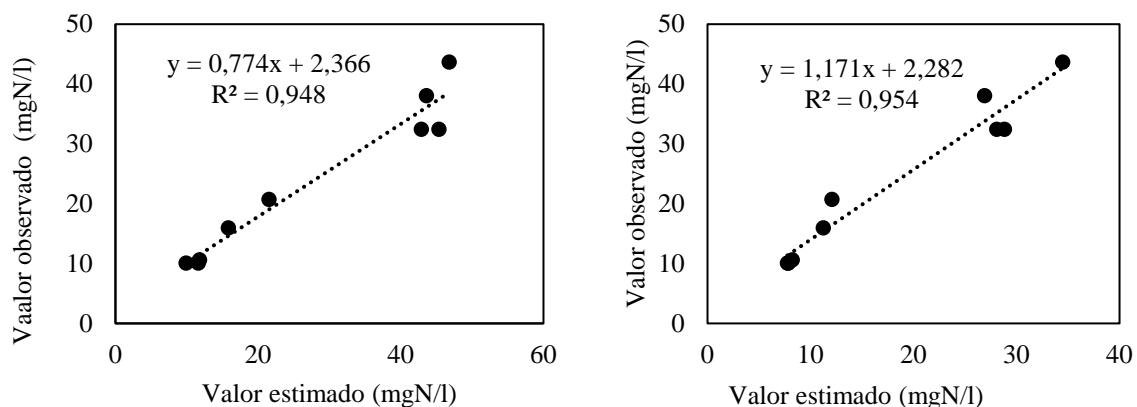


Figura 2: Correlação entre os dados observados e simulados pelo método de Pano e Middlebrooks (1982) (esquerda) e Soares *et al.* (1996) (direita), para a lagoa facultativa primária.

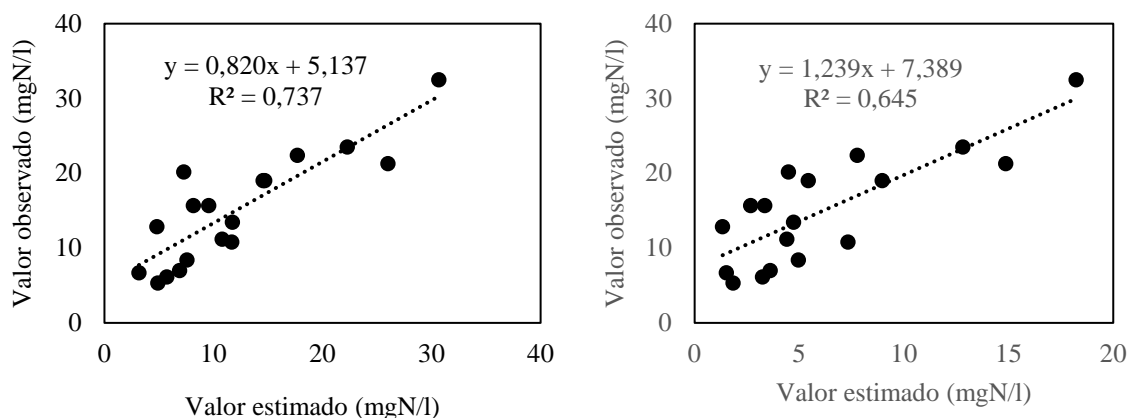


Figura 3: Correlação entre os dados observados e simulados pelo método de Pano e Middlebrooks (1982) (esquerda) e Soares *et al.* (1996) (direita) para as lagoas de maturação primária e secundária (dados agrupados).

Os resultados mostraram que os modelos testados apresentam boa conformidade em relação à remoção de amônia total na lagoa facultativa. Porém, é apenas razoável no caso de lagoas de maturação. Em virtude da pouca aderência dos modelos em relação aos dados de lagoas de maturação, efetuou-se uma calibração dos coeficientes dos modelos, a partir do modelo geral (equação 1).

Assim, ao tomar-se como base a função descrita na equação 1, tem-se:

$$\frac{C_0}{\frac{A}{Q}} - 1 = K_{am} * e^{a(pH - pH_{ref})} \quad \text{Eq. (4)}$$

A equação acima é relacionada com o modelo exponencial abaixo, obtendo-se:

$$y = \alpha * e^{\beta x} \quad \text{Eq. (5)}$$

Em que: $x = (pH - pH_{ref})$; $y = \frac{C_0}{\frac{A}{Q}} - 1$; $\alpha = K_{am}$; $\beta = a$

A calibração foi feita a partir de dados das médias mensais das lagoas facultativas e de maturação do estudo (L_{FP} , L_{MP} e L_{MS}).

Outra consideração abordada corresponde ao pH mínimo de referência para o qual a amônia passa a apresentar-se na fase gasosa (NH_3). Enquanto o modelo de Pano e Middlebrooks apresenta pH de referência de 6,6, o modelo de Soares *et al.* (1996) apresenta valor de 7,5. No entanto, tomando como base a relação apresentada por Emerson *et al.* (1975), que relaciona o percentual da fração volátil de amônia em relação a temperatura e pH (ver equação 6), tem-se que o valor mínimo de pH que se apresenta um percentual de volatilização corresponde ao valor 7,0. As figuras 4, 5, e 6 explicitam esta declaração.

$$NH_3\% = \frac{100}{1 + 10^{\left\{0,09018 + \frac{2729,92}{T + 273,20}\right\} - pH}} \quad \text{Eq. (6)}$$

Em que: T é a temperatura do efluente em °C.

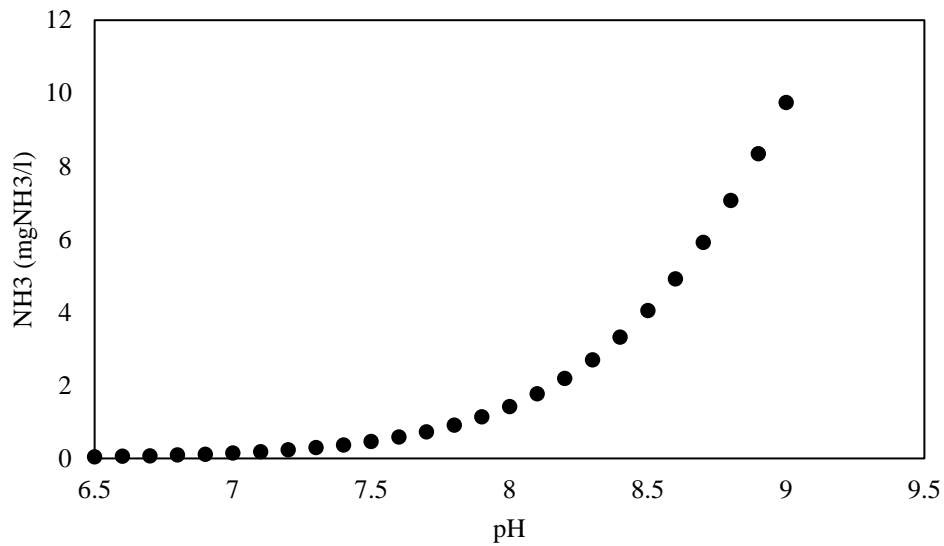


Figura 4: Determinação do pHref para L_{FP} para T_{méd} = 24,21°C.

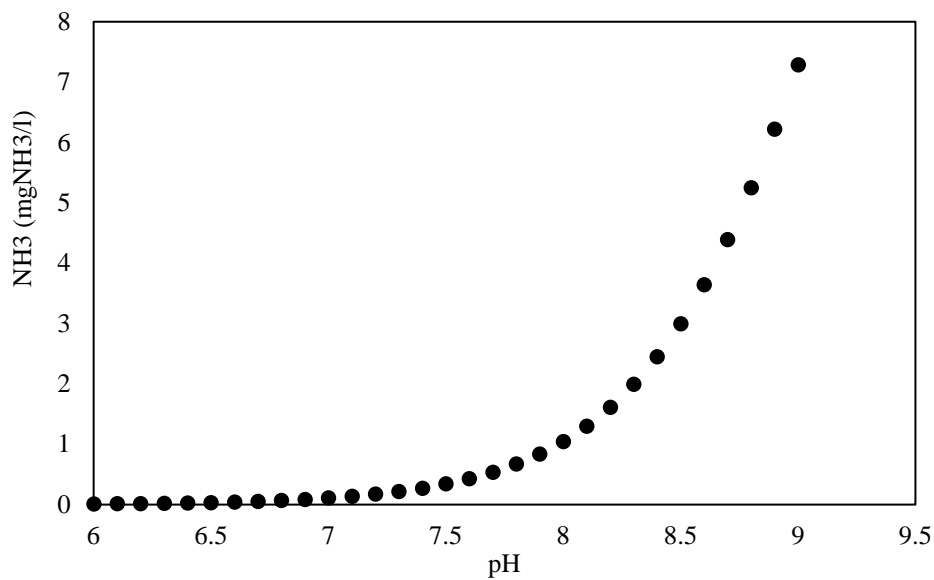


Figura 5: Determinação do pHref para L_{MP} para T_{méd} = 23,47°C.

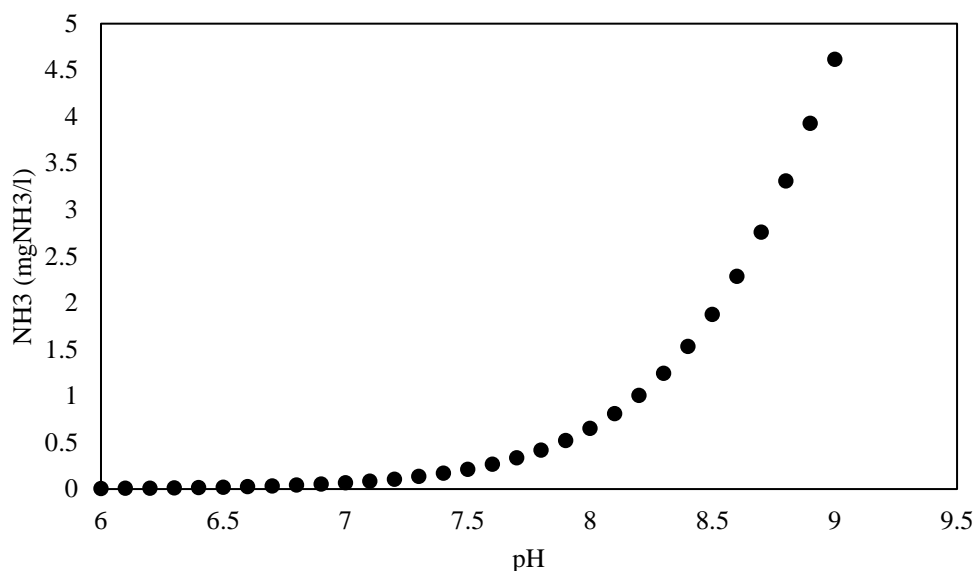


Figura 6: Determinação do pHref para L_{MS} para $T_{méd} = 22,63^{\circ}C$.

Ainda em relação ao modelo geral, foram inseridas as considerações feitas para as lagoas de maturação, em uma análise de regressão, de forma a obter a calibração dos coeficientes K_{am} e a nos valores de $2,81 \times 10^{-2}$ e $0,4423$, respectivamente. Logo, a equação proposta para as lagoas L_{MP} e L_{MS} da ETE Tabapuá corresponde à formulação abaixo:

$$C_e = \frac{C_o}{1 + 2,81 \times 10^{-2} \frac{A}{Q} e^{0,4423(pH-7)}} \quad \text{Eq. (7)}$$

A partir do modelo proposto apresentado na Eq. 7, os valores estimados das lagoas de maturação apresentaram coeficientes de determinação na faixa de 0,924 e 0,840, para as lagoas L_{MP} e L_{MS} , respectivamente; gerando maior concordância quando comparado aos modelos propostos de Pano e Middlebrooks (1982) e Soares *et al.* (1996). A Figura 7 destaca este fato.

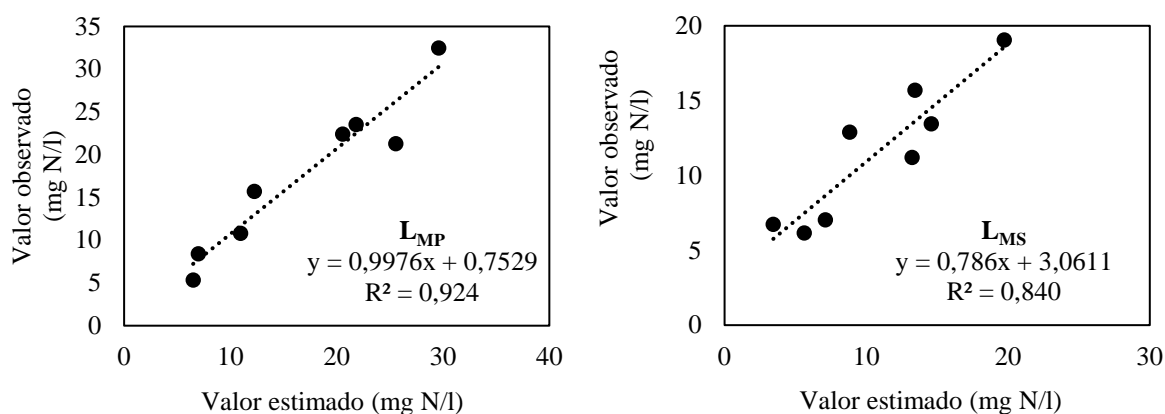


Figura 7: Correlação entre valores de amônia total, observados e estimados, com base nos coeficientes calibrados.

A tabela a seguir apresenta uma análise de erro médio entre a fração observada e simulada para os três métodos (M_1 - Pano e Middlebrooks, 1982; M_2 - Soares *et al.*, 1996 e M_3 - presente estudo).

Tabela 1: Erros médios para os métodos M₁, M₂ e M₃ para as séries facultativas e de maturação.

Séries	Coeficiente de determinação (R ²)			Erro (%)		
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₁	M ₂	M ₃
Facultativas primárias	0,948	0,954	0,987	13,94	12,65	8,67
Maturação primárias	0,737	0,645	0,924	25,27	65,72	13,34
Maturação secundárias	0,737	0,645	0,840	25,27	65,72	16,86

Erro (%) = (valor observado – valor simulado)/valor observado)*100%.

De acordo com a tabela é possível perceber uma boa conformidade do método M₁ para lagoas facultativas, apresentando grande adequação para lagoas típicas da região Nordeste.

O método de Soares *et al.* (1996) – método M₂ - foi o menos representativo. Apesar de boa congruência para as lagoas facultativas, esse método foi o que apresentou menor conformidade, tanto em valores de R² como em elevados valores de erro médio, para as séries de maturação.

No que concerne ao método M₃ proposto, ele não apresenta tanta variabilidade em relação ao método M₁ e M₂ quando avaliado nas lagoas facultativas, podendo-se concluir que houve divergência mínima entre os métodos. Relacionando-se com as lagoas de maturação, foi expressiva a melhora de correlação apresentada pelo método M₃.

O método M₃, quando comparado com os métodos M₁ e M₂, apresentou melhor ajuste aos valores observados. Esse ajustamento aconteceu a partir de elevados coeficientes de determinação e erros médios menores.

Para as condições reais (observadas) de concentração de A_{MT} e profundidade das lagoas, o TDH pode ser recalculado a partir da equação 7. O cômputo estimado de Q foi, em seguida, empregado no cálculo do TDH operacional teórico (Volume da lagoa/Vazão).

Tabela 2: Valores de TDH para L_{FP}, L_{MP} e L_{MS} a partir da equação 7.

Lagoas	TDH calculado (dia)		
	M ₁	M ₂	M ₃
L _{FP}	32,44	10,64	27,14
L _{MP}	6,26	1,83	11,86
L _{MS}	6,99	1,86	12,41

A partir da tabela é possível compreender que o método M₂ apresenta baixos valores de tempo de detenção hidráulico (TDH) implicando em sua construção a partir de lagoas em regime de escala piloto, não coincidente com o empregado pelas lagoas analisadas.

Ainda na tabela é possível perceber que os métodos M₁ e M₃ tendem a se aproximar dos valores de TDH para as lagoas facultativas. Logo, isso indica uma maior aproximação nos valores expressos de R² entre os métodos para essas lagoas. No que diz respeito as lagoas de maturação, tanto os métodos M₁ e M₂, apresentam baixos valores de TDH calculados. Sendo o TDH do método M₁ maior do que o M₂ e ainda metade do M₃.

A equação proposta no método M₃ leva em consideração um regime mais prolongado em lagoas de maturação. Levando em consideração que as lagoas analisadas possuem regimes com longos TDH, é seguramente compreensível que o M₃ apresente melhor concordância para as mesmas. Essa característica apresenta uma condição favorável para o uso do método.

Lagoas de maturação com baixos TDH – entre 1 a 10 dias - devem apresentar melhores resultados quando simuladas pelo M₁ e M₂, mais especificamente o segundo. A similaridade de resultados entre os métodos M₁ e M₃ para lagoas facultativas acontece em virtude de carga e TDH mais próximos (ver Tabela 3) . Também, ambos métodos foram empregados para uso em lagoas com características semelhantes, contribuindo ainda mais para uma maior relação, concordância.

Tabela 3: Parâmetros para os métodos M₁ e M₃.

Parâmetros	M ₁	M ₃
Tipo de lagoa	L _F	L _F e L _M
Temperatura (°C)	Acima de 20°C	Acima de 20°C
Taxa de aplicação superficial (kgDBO/ha.dia)	13 - 40	Acima de 10
Profundidade (m)	1,22 - 1,52	1,00 - 1,60

Justifica-se, assim, que a não adequabilidade do método M₂ apresentado por Soares *et al* (1996) seja em razão de uso com lagoas com baixos valores de tempo de detenção hidráulico, situação típica de lagoas em escala piloto. Regimes de lagoas como esse costumam degradar elevadas taxas de amônia a partir de baixos TDH.

Em lagoas de escala real, a concentração de A_{MT} está sujeita a uma maior variabilidade de pH em virtude de maior tempo presente no reator. Portanto, a remoção de amônia passa a sofrer influência de mais uma variação, o tempo.

De uma forma geral, o método M₃ pode ser usado para lagoas facultativas e de maturação que tenham profundidade entre 1,0 e 1,6 m e com TDH superior a 10 dias, sendo essas condições bastante comuns L_E de natureza nordestina.

CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

O modelo de Pano e Middlebrooks, apesar de ter sido produzido em 1982 apresentou grande concordância com os valores observados de amônia na lagoa facultativa primária da ETE Tabapuá. O modelo modificado por Soares *et al.* (1996) apresenta maior concordância com as condições climáticas locais. No entanto ambos apresentaram baixa concordância no caso de lagoas de maturação.

Foi sugerido no presente estudo uma modificação do modelo original de Pano e Middlebrooks a partir das condições da ETE Tabapuá, apresentando grande conformidade entre os valores simulados e observados ($R^2 > 0,84$) em relação as condições reais das lagoas de maturação. Por fim, sugere-se a aplicabilidade deste modelo em outras lagoas de estabilização no Nordeste brasileiro, com o propósito de computar coeficientes mais representativos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18th ed. Washington, D.C.: APHA – American Public Health Association, 1992.
2. EMERSON K.; RUSSO R.C.; LUND R.E.; THURSON R.V.; Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 32, 1975, p. 2379–2383.
3. JEFREY, S.W.; HUMPREY, G.F. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol. Pflanzen. (BPP)*. Bd. 167, S.p. 191-194 (1975).
4. PANO, A.; MIDDLEBROOKS, E.J. Ammonia nitrogen removal in facultative waste stabilization ponds. *JWPCF* v 54, n. 4, p. 344-351, 1982.
5. SOARES J.; SILVA S.A.; DE OLIVEIRA R.; ARAÚJO A.L.C.; MARA D.D.; PEARSON, H.W. Ammonia removal in a pilot-scale waste stabilization pond complex in Northeast Brazil. *Water Science and Technology* v. 33, n. 7, p. 165–171, 1996.
6. VON SPERLING, M. **Lagoas de estabilização**. 2ª edição. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. 196 p.