

**“QUANTIFICAÇÃO DOS MECANISMOS QUE
AFETAM O pH EM LAGOAS DE POLIMENTO”**

EUDES ALVES MOREIRA

CAMPINA GRANDE

Abril de 2005

EUDES ALVES MOREIRA

**“QUANTIFICAÇÃO DOS MECANISMOS QUE AFETAM O pH EM
LAGOAS DE POLIMENTO”**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado
em Engenharia Civil da Universidade Federal
de Campina Grande - UFCG, em
cumprimento às exigências para obtenção do
Grau de Mestre.

Área de Concentração: SANEAMENTO

Sub-área: ENGENHARIA SANITÁRIA

Orientadores: Prof. Adrianus Van Haandel – M. Sc. PhD.

Profa. Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti – M. Sc. Dra

CAMPINA GRANDE – PB

Abril de 2005

UFCG BIBLIOTECA



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M838q Moreira, Eudes Alves
 Quantificação dos mecanismos que afetam o pH em lagoas de polimento /
 Eudes Alves Moreira. — Campina Grande: UFCG, 2005.
 94f. : il. color.

 Inclui Bibliografia.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de
 Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
 Orientador: Adrianus Van Haandel; Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti.

 1— Tratamento de Esgoto 2— Lagoas de Polimento 3— Variação de pH –
 Processos 4— Respirometria I— Título

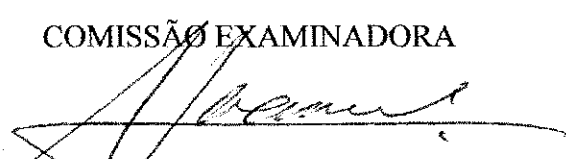
CDU 628.3

EUDES ALVES MOREIRA

**“QUANTIFICAÇÃO DOS MECANISMOS QUE AFETAM O pH EM
LAGOAS DE POLIMENTO”**

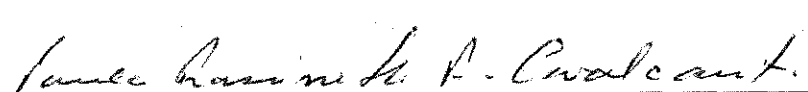
Dissertação aprovada em: / /

COMISSÃO EXAMINADORA



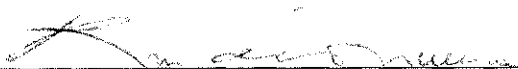
Prof. Adrianus Van Haandel – M.Sc. PhD.

Orientador



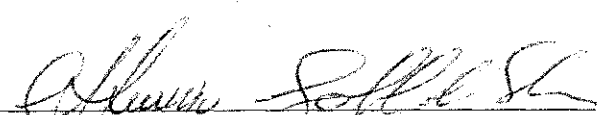
Profa. Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti – M.Sc.Dra.

Orientadora



Prof. Rui de Oliveira – M. Sc. PhD.

Examinador Interno



Prof. Afrânio Gabriel da Silva – Dr.

Departamento de Química da UFRN

Examinador Externo

Campina Grande – PB

Abril de 2005

AGRADECIMENTOS

A DEUS.

Aos professores Adrianus van Haandel e Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti, pela orientação recebida durante a execução deste trabalho.

A minha mãe Maria José Alves Moreira e a minha noiva Hildelma Guerra de Aguiar pelo apoio, incentivo e carinho recebido.

Aos meus irmãos e amigos por terem, direta e indiretamente, colaborado comigo.

Aos colegas de curso Adriana Damasceno, José Lima Júnior e José Cláudio Silveira.

Aos companheiros (as) do PROSAB Nélia, Leandro, Paulo, Eduardo e Anchieta pelo companheirismo e atenção prestada durante a pesquisa.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil/Área de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFCG, pelo embasamento teórico.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

À CAPES pelo apoio financeiro durante os dois anos de estudo.

Ao CNPq por ter contribuído financiamento para realização desta pesquisa.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

O aumento do valor do pH em lagoas de polimento pode ser previsto quantitativamente a partir das variações da alcalinidade e da acidez. Por sua vez a alcalinidade e a acidez são afetadas por vários processos que se desenvolvem simultaneamente na lagoa de polimento: (1) dessorção de CO_2 , (2) remoção biológica de CO_2 , (3) dessorção de NH_3 e (4) precipitação de CaCO_3 . Na presente dissertação apresentam-se os resultados de uma investigação experimental para determinar as taxas dos processos que se desenvolvem afetando a alcalinidade e acidez e conseqüentemente o pH. A dessorção de CO_2 e de NH_3 pode ser descrita com a lei de Fick. Experiências com lagoas em regime de batelada permitiam a determinação das taxas e da constante de dessorção. Conforme a estequiometria, a taxa de remoção biológica de CO_2 foi igualada à taxa de produção de oxigênio na lagoa. A taxa de produção de oxigênio foi determinada com auxílio de um respirômetro. Precipitação de carbonato de cálcio não foi observada na faixa de valores do pH (até 9,5) que foram investigadas. Tanto a teoria quanto os experimentos indicam que um pH de mais de 9 é necessário para que se tenha uma taxa significativa de balanço de massa de nitrogênio e de fósforo. Estabeleceu-se que este valor só pode ser atingido mediante a remoção biológica de CO_2 , de modo que este processo é o mais importante para efetuar a remoção de nutrientes de lagoas de polimento. O modelo desenvolvido para prever o pH a alcalinidade e a acidez foi testado em várias lagoas em regime de batelada com diferentes profundidades. Havia uma boa correlação entre as variações experimentais e as variações previstas pelo modelo. Fatores que tendem a acelerar a taxa de remoção de CO_2 em lagoas de polimento são: (1) irradiação solar intensa, (2) transparência da fase líquida, (3) uma concentração baixa de material orgânico e (4) uma pequena profundidade. Quando se sabe a profundidade e a taxa de fotossíntese (produção de oxigênio ou consumo de CO_2) é possível prever a variação do valor do pH com o tempo e conseqüentemente da taxa de variação da concentração de amônia. Desse modo o tempo para causar uma determinada eficiência desejada de remoção de amônia pode ser estimado.

ABSTRACT

The rise of pH in polishing ponds can be predicted quantitatively from the variations of alkalinity and acidity. Alkalinity and acidity in turn are affected by several processes simultaneously: (1) CO₂ desorption, (2) biological CO₂ removal, (3) NH₃ desorption (4) CaCO₃ precipitation. In this thesis experimental investigations were carried out to determine the rates of the processes that affect alkalinity and acidity. CO₂ and NH₃ desorption can be described by Fick's law. Batch pond experiments were carried out in pond models to determine desorption rates and the corresponding desorption constants for CO₂ and NH₃. The rate of biological CO₂ removal was equated to the rate of oxygen production and this rate was determined by using a respirometer that enabled semi continuous determination of the oxygen production rate. Calcium carbonate precipitation was not observed in the range of observed pH values (up to 9,5). Both theory and experiment indicate that biological CO₂ removal is the most important process to effect the rise of pH in polishing ponds above a value of 9, which is necessary to obtain a significant removal rate of the nutrients. The model developed to predict pH, alkalinity and acidity changes was tested in several batch ponds with different depths. It was shown that there was a good correlation between the experimental changes and the changes predicted by the model. Factors that tend to accelerate the rate of biological CO₂ removal (or oxygen production) are: (1) intense sunshine, (2) high transparency of the liquid phase, (3) a low organic material concentration and (4) a shallow depth. If the pond depth and the rate of photosynthesis (i.e. the rate of oxygen production) is known, it is possible to predict the rate of change of pH and consequently of the ammonium concentration. Thus the time to effect a certain required ammonium removal efficiency can be estimated.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 Introdução.....	4
2.2 Lagoas de polimento	5
2.2.1 Processos biológicos desenvolvidos em lagoas de polimento.....	6
2.2.2 Fotossíntese.....	7
2.2.3 Fatores que afetam a fotossíntese.....	8
2.3 pH em lagoas de polimento	9
2.4 Absorção de oxigênio em lagoas	10
2.5 Sistema carbônico em ambientes aquáticos.....	11
2.6 Processos que afetam o sistema carbônico em lagoas de polimento	16
2.6.1 Mecanismos de remoção de CO ₂ em lagoas de polimento.....	17
2.6.2 Mecanismos de remoção de amônia.....	19
2.6.3 Mecanismos de precipitação de carbonato de cálcio (CaCO ₃).....	22
2.6.4 Variação da alcalinidade e da acidez atribuída à remoção de CO ₂ e NH ₃ e à precipitação de CaCO ₃	23
2.7 Uso de respirometria	24
3.0 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1 A investigação experimental.....	26
3.1.1 Experimento 1: dessorção de gás carbônico (CO ₂).....	27
3.1.2 Experimento 2: dessorção de amônia (NH ₃)	30

3.1.3	Experimento 3: determinação da constante de absorção de O ₂	32
3.1.4	Experimento 4: avaliação simultânea de todos os processos.....	32
3.2	Monitoramento dos processos durante os experimentos.....	38
4.0	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	40
4.1	Dessorção de dióxido de carbono	40
4.2	Dessorção de amônia.....	48
4.3	Absorção de oxigênio.....	52
4.4	Lagoa de polimento: avaliação de todos os processos.....	54
5.0	DISCUSSÃO	66
5.1	Introdução.....	66
5.2	Sobre a constante de dessorção de CO ₂	66
5.3	Sobre a constante de dessorção de NH ₃	69
5.5	Uso do Diagrama de Deffeyes para relacionar a alcalinidade, a acidez e o pH.....	70
6.0	CONCLUSÕES	75
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE TABELAS

2.0 REVISÃO DE LITERATURA

Tabela 2.1:	Composição do esgoto bruto, efluente digerido anaerobiamente e de efluente de uma lagoa de polimento.....	6
Tabela 2.2:	Efeito dos diferentes processos sobre a alcalinidade e/ou acidez, e conseqüentemente, sobre o pH em lagoas de polimento.....	17

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 3.1:	Características físicas das lagoas de polimento.....	27
Tabela 3.2:	Características operacionais iniciais do 1º teste do experimento 1, para determinação da constante de dessorção de CO ₂ (20/4/04 a 26/4/04).....	29
Tabela 3.3:	Características operacionais iniciais do 2º teste do experimento para determinação da constante de dessorção de CO ₂ (31/5/04 a 7/6/04).....	29
Tabela 3.4:	Características operacionais iniciais para a determinação da constante de dessorção de NH ₃ (31/5/04 a 07/06/04).....	31
Tabela 3.5:	Valores diários de oxigênio em função do tempo para a determinação da taxa de produção de oxigênio a partir do respirograma.....	37
Tabela 3.6:	Frequência das coletas e horários laboratoriais.....	38

4.0 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Tabela 4.1:	Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO ₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO ₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-1, ₆₀ com profundidade de 0,6m.....	41
-------------	---	----

Tabela 4.2:	Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO ₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO ₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-2, ₆₀ com profundidade de 0,6m.....	42
Tabela 4.3:	Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO ₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO ₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-3, ₆₀ com profundidade de 0,6m.....	42
Tabela 4.4:	Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO ₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO ₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-1a, ₆₀ com profundidade de 0,6m.....	43
Tabela 4.5:	Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO ₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO ₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-2a, ₆₀ com profundidade de 0,6m.....	43
Tabela 4.6:	Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO ₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO ₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-3a, ₆₀ com profundidade de 0,6m.....	44
Tabela 4.7:	Médias das constantes de dessorção de CO ₂ nos diferentes dias, a média geral e o desvio padrão.....	44
Tabela 4.8:	Constantes de dessorção de CO ₂ para diferentes profundidades..	45
Tabela 4.9:	Valores das constantes de dessorção de NH ₃ obtidos a partir dos valores de pH e concentrações de amônia total e amônia gasosa nos diferentes dias na lagoa LP-4, ₆₀ com 0,6 m de profundidade.....	49
Tabela 4.10:	Valores das constantes de dessorção de NH ₃ obtidos a partir dos valores de pH e concentrações de amônia total e amônia gasosa nos diferentes dias na lagoa LP-5, ₄₀ com 0,4 m de profundidade.....	49

Tabela 4.11:	Valores das constantes de dessorção de NH_3 obtidos a partir dos valores de pH e concentrações de amônia total e amônia gasosa nos diferentes dias na lagoa LP-6, ₂₀ com 0,6 m de profundidade.....	50
Tabela 4.12:	Valores médios das constantes de dessorção de NH_3 nas lagoas alimentadas com água.....	50
Tabela 4.13:	Valores calculados das constantes de dessorção de amônia para as lagoas alimentadas com água.....	51
Tabela 4.14:	Valores calculados das constantes de absorção de oxigênio atmosférico para as profundidades de 0,4 m e 0,2 m, e o valor experimental para a profundidade de 0,6 m.....	54
Tabela 4.15:	Valores de pH, concentração de amônia, alcalinidade, acidez e oxigênio dissolvido em função do tempo na lagoa de batelada com profundidade de 0,6 m, obtidos no período de 24 de agosto de 2004 a 05 de setembro de 2004.....	58
Tabela 4.16:	Valores de pH, concentração de amônia, alcalinidade, acidez e oxigênio dissolvido em função do tempo na lagoa de batelada com profundidade de 0,4 m, obtidos no período de 05 a 15 de novembro de 2004.....	59
Tabela 4.17:	Valores de pH, concentração de amônia, alcalinidade, acidez e oxigênio dissolvido em função do tempo na lagoa de batelada com profundidade de 0,2 m, obtidos no período de 20 a 24 de outubro de 2004	60
Tabela 4.18:	Valores experimentais de pH, clorofila "a", fósforo total, ortofosfato solúvel e cálcio nos diferentes dias para a lagoa LP-8, ₆₀ com profundidade de 0,6 m, operada no período de 24 de agosto a 5 de setembro de 2004.....	64
Tabela 4.19:	Valores experimentais de pH, clorofila "a", fósforo total, ortofosfato solúvel e cálcio nos diferentes dias para a lagoa LP-9, ₄₀ com profundidade de 0,4 m, operada no período de 05 a 15 de novembro de 2004.....	65

Tabela 4.20:	Valores experimentais de pH, clorofila “a”, fósforo total, ortofosfato solúvel e cálcio nos diferentes dias para a lagoa LP-10,40 com profundidade de 0,2 m, operada no período de 20 a 24 de outubro de 2004.....	65
--------------	--	----

LISTA DE FIGURAS

2.0 REVISÃO DE LITERATURA

Figura 2.1:	Representação esquemática de uma lagoa para o tratamento de águas residuárias e seus respectivos processos biológicos.....	7
Figura 2.2:	Simbiose entre algas e bactérias em lagoas durante a fotossíntese.....	7
Figura 2.3:	Relação entre a distribuição de cada espécie carbônica e pH....	14
Figura 2.4:	Diagrama de Deffeyes: relação linear entre a alcalinidade e a acidez para qualquer valor do pH.....	16
Figura 2.5:	Distribuição da amônia na forma gasosa (NH_3) e íon amônio (NH_4^+) para diferentes temperaturas em função do pH.....	21

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 3.1:	Sistema experimental, em escala piloto, para obtenção da constante de dessorção de CO_2 (LP-1, ₆₀ , LP-2, ₆₀ e LP- ₆₀).....	28
Figura 3.2:	Lagoas de polimento LP-4, ₆₀ , LP-5, ₄₀ e LP-6, ₂₀ , utilizadas para obtenção da constante de dessorção de NH_3	30
Figura 3.3:	Lagoa de polimento LP-8, ₆₀	33
Figura 3.4:	Lagoa de polimento LP-9, ₄₀	33
Figura 3.5:	Lagoa de polimento LP-10, ₂₀	33
Figura 3.6:	Representação esquemática dos equipamentos utilizados nas lagoas LP-8, ₆₀ , LP-9, ₄₀ e LP-10, ₂₀ para determinar a taxa de consumo de CO_2 por fotossíntese.....	33
Figura 3.7:	Respirograma gerado num teste para determinação da produção de oxigênio por fotossíntese. Na janela superior está a curva da concentração de OD e na inferior os pontos que representam os valores da TPO.....	36

4.0 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Figura 4.1:	Influência da dessorção de CO ₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-1 _{,60} com profundidade de 0,6 m.....	46
Figura 4.2:	Influência da dessorção de CO ₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-2 _{,60} com profundidade de 0,6 m.....	46
Figura 4.3:	Influência da dessorção de CO ₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-3 _{,60} com profundidade de 0,6 m.....	47
Figura 4.4:	Influência da dessorção de CO ₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-1a _{,60} com profundidade de 0,6 m.....	47
Figura 4.5:	Influência da dessorção de CO ₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-2a _{,60} com profundidade de 0,6 m.....	47
Figura 4.6:	Influência da dessorção de CO ₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-3a _{,60} com profundidade de 0,6 m.....	48
Figura 4.7:	Influência da dessorção de amônia sobre o valor de pH em função do tempo na lagoa LP-4 _{,60} com profundidade de 0,6 m, em regime de batelada, utilizando água.....	51
Figura 4.8:	Influência da dessorção de amônia sobre o valor de pH em função do tempo na lagoa LP-5 _{,60} com profundidade de 0,4 m, em regime de batelada, utilizando água.....	52
Figura 4.9:	Influência da dessorção de amônia sobre o valor de pH em função do tempo na lagoa LP-6 _{,60} com profundidade de 0,2 m, em regime de batelada, utilizando água.....	52
Figura 4.10:	Valores do logaritmo natural de oxigênio dissolvido em função do tempo para obtenção da constante de absorção de oxigênio atmosférico na lagoa LP-7 _{,60} com profundidade de 0,6 m.....	53
Figura 4.11:	Valores experimentais (em vermelho) e teóricos (em azul) do pH, alcalinidade de bicarbonato, acidez e amônia total na lagoa LP-8 _{,60} em regime de batelada com profundidade de 0,6 m (dados da Tabela 4.15).....	61

1.0 INTRODUÇÃO

Reatores anaeróbios de alta taxa do tipo UASB (upflow anaerobic sludge blanket) embora eficientes na remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão, em curto tempo de detenção hidráulica - TDH (entre 5 e 12 horas), apresentam baixa eficiência na remoção de organismos patogênicos e não alteram a concentração de nutrientes notadamente N&P. A remoção de nutrientes é necessária para evitar a eutrofização de corpos receptores.

Quando se deseja remover nutrientes de esgoto doméstico, lagoa de polimento é uma alternativa como pós-tratamento de reatores deste tipo, pois, devido à baixa turbidez e baixa concentração de matéria orgânica no efluente do reator anaeróbio, podem obter um aumento no valor de pH significativo, devido ao consumo de CO_2 pelas algas durante a fotossíntese, permitindo ambos a remoção de nutrientes e patogênicos presentes em efluentes de reatores anaeróbios (Cavalcanti *et al.*, 2000). Uma remoção adicional de CO_2 ocorre tão logo o efluente do reator anaeróbio, supersaturado com este gás, entra em contato com o ar na lagoa de polimento. Por outro lado, sob as condições favoráveis à fotossíntese na lagoa ocorre consumo de CO_2 a taxas elevadas, sendo este o principal fator de elevação do pH.

A um pH alto o nitrogênio amoniacal predomina na forma gasosa, NH_3 , podendo se desprender para a atmosfera. A remoção da amônia é equivalente à remoção de uma base forte ou à adição de um ácido forte, reduzindo a alcalinidade e aumentando equivalentemente a acidez, sendo assim um outro fator de variação do pH. Ainda a um alto pH o fósforo precipita como fosfato (PO_4^{3-}), podendo também haver precipitação de cálcio na forma de carbonatos.

As condições de alto pH são influenciadas também pela profundidade da lagoa, pois quanto menor a profundidade da lagoa maior a penetração de luz e maior o consumo biológico de CO_2 por fotossíntese, afetando diretamente a acidez.

O resultado global dos processos que afetam o equilíbrio das espécies iônicas em lagoas de polimento é o aumento expressivo do pH, favorecendo a

remoção de nutrientes e patógenos, de forma que uma boa qualidade higiênica pode ser obtida em um curto período de retenção do líquido.

Dentro dessas considerações foi desenvolvida uma investigação experimental para quantificar os processos que afetam o pH em lagoas de polimento e avaliar os efeitos desses processos sobre este parâmetro, tendo-se os seguintes objetivos:

Objetivo geral:

Quantificar os mecanismos que afetam o valor de pH em lagoas de polimento: verificar se a variação do pH pode ser modelada através da taxa remoção de CO_2 por fotossíntese e por dessorção e de remoção de amônia por dessorção.

Objetivos específicos:

Determinar por meio de testes específicos as constantes de dessorção de CO_2 e de NH_3 ;

Determinar a constante de absorção de oxigênio;

Determinar experimentalmente a taxa de utilização biológica de CO_2 mediante a taxa de produção de oxigênio;

Determinar a influência da profundidade de lagoas sobre as constantes de dessorção e absorção e a taxa de fotossíntese;

Criar um modelo que permita estabelecer o tempo necessário para atingir o pH desejado para a remoção de nitrogênio.

Esta dissertação de mestrado é composta por capítulos que tratam da teoria relativa aos principais processos biológicos e físicos que alteram o valor do pH, dos experimentos realizados para se atingir os objetivos propostos, dos resultados obtidos, da análise e discussão desses resultados e finalmente das conclusões formuladas a partir desse estudo.

A investigação experimental mostrou claramente que é possível prever ou estimar com boa aproximação o tempo necessário para que um pH desejado seja

alcançado, desde que a velocidade dos processos que afetam este parâmetro seja conhecida: taxa de dessorção de NH_3 e de CO_2 e a taxa de consumo biológico de CO_2 por fotossíntese.

2.0 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 *Introdução*

A presença de matéria orgânica (MO), sólidos suspensos (SS), nutrientes e patógenos em esgotos municipais ou mais especificamente esgoto doméstico os tornam impróprios para o lançamento em corpos de água receptores ou para usos produtivos como, por exemplo, irrigação. A remoção total ou parcial desses constituintes pode ser desejada, dependendo do destino final a ser dado ao efluente produzido.

Sistemas biológicos de tratamento, tais quais sistemas anaeróbios de alta taxa, como o reator UASB, e sistemas aeróbios como sistemas de lodo ativado, podem ser bastante eficientes na remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão, num tempo de detenção hidráulica, relativamente a outros sistemas, muito curto (6 a 24 horas). No entanto, esses sistemas não removem eficientemente organismos patogênicos e nutrientes. Já sistemas de lagoas de estabilização podem ser bastante eficientes na remoção de MO, SS e patógenos, mas requerem um longo tempo de detenção hidráulica, o que pode inviabilizar a sua aplicação prática. Esse longo tempo de detenção, no caso de lagoas de estabilização, é devido principalmente ao tempo necessário para a estabilização da matéria orgânica.

Cavalcanti (2003), demonstrou que, quando lagoas recebem esgoto digerido em um reator UASB de bom desempenho, as lagoas não devem mais ser projetadas para a estabilização da MO e sim para remoção de patógenos e/ou nutrientes, sendo denominadas de lagoas de polimento. Essas lagoas, quando comparadas às lagoas de estabilização seriam equivalentes às lagoas de maturação.

Em lagoas, a remoção de microorganismos patogênicos e de nutrientes é favorecida sobremaneira pelo caráter básico do meio. Altos valores de pH podem acelerar o decaimento de bactérias e, ao mesmo tempo, remover nitrogênio por dessorção de amônia e fósforo, por precipitação.

A qualidade do efluente digerido (baixa turbidez e baixa concentração de matéria orgânica e sólidos em suspensão) favorece a fotossíntese na lagoa de pós – tratamento, de forma que, este processo, prevalece sobre o de oxidação biológica. A presença abundante de dióxido de carbono (CO_2), associada à boa transparência do efluente digerido, levam a uma alta taxa de consumo de CO_2 , que é o principal fator de elevação do pH em lagoas de polimento (Cavalcanti *et al.*, 2001c). Uma remoção adicional de CO_2 pode ocorrer por dessorção, já ao entrar em contato com a atmosfera, isto porque o efluente de um reator UASB encontra-se supersaturado com esse gás.

O pH em lagoas de polimento não é apenas afetado pela remoção física e biológica de CO_2 , outras reações que também ocorrem em lagoas de polimento, afetam o valor do pH, tais como: consumo de ácidos graxos voláteis (AGV), dessorção de amônia (NH_3) e precipitação de cálcio como carbonato (Cavalcanti *et al.*, 2001c).

Neste capítulo serão abordados conceitos e considerações teóricas sobre os mecanismos físicos e biológicos que podem afetar o valor do pH em lagoas de polimento.

2.2 Lagoas de polimento

As lagoas de polimento são projetadas para serem usadas como pós-tratamento de esgoto previamente tratado em outras lagoas, ou em outras unidades de tratamento como, por exemplo, reatores tipo UASB, sistema de lodos ativados ou de filtros biológicos. Dependendo do destino final a ser dado ao esgoto tratado, as lagoas de polimento têm como finalidade remover nutrientes e/ou microorganismos patogênicos, além dos residuais de matéria orgânica e sólidos suspensos. No caso particular de efluentes de reatores tipo UASB, o pós-tratamento em lagoas de polimento pode adequar a qualidade desses efluentes às exigências para uso na agricultura e/ou lançamento em corpos d'água receptores. Na Tabela 2.1, apresenta-se a composição típica do esgoto bruto, efluente de esgoto tratado anaerobiamente e de uma lagoa de polimento (Cavalcanti *et al.*, 2001b).

Tabela 2.1 – Composição do esgoto bruto, efluente digerido anaerobiamente e de efluente de uma lagoa de polimento.

Parâmetro	Unidade	Esgoto		Efluente da lagoa de polimento
		Bruto	Digerido	
DQO	mg/L	500 a 800	150 a 200	60 a 120
DBO ₅	mg/L	200 a 350	50 a 100	30 a 50
SST	mg/L	300 a 400	60 a 120	40 a 80
NTK	mgN/L	35 a 50	30 a 45	10 a 40
P	mgP/L	6 a 10	6 a 10	5 a 8
Coliformes termotolerantes	CF/100ml	10 ⁷ a 10 ⁹	10 ⁶ a 10 ⁸	10 ² a 10 ⁴
Ovos de helmintos	Nº./L	10 a 200	5 a 50	≈0
pH	(-)	7,0 a 8,0	6,8 a 7,2	7,5 a 9,0
Sólidos sedimentáveis	mL/L	10 a 20	1 a 2	≈0,1

Fonte: Cavalcanti *et al.* (2001b).

2.2.1 Processos biológicos desenvolvidos em lagoas de polimento

A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática dos principais processos biológicos que se desenvolvem em lagoas:

- fotossíntese;
- oxidação da matéria orgânica por bactérias aeróbias e;
- fermentação do material orgânico durante digestão anaeróbia.

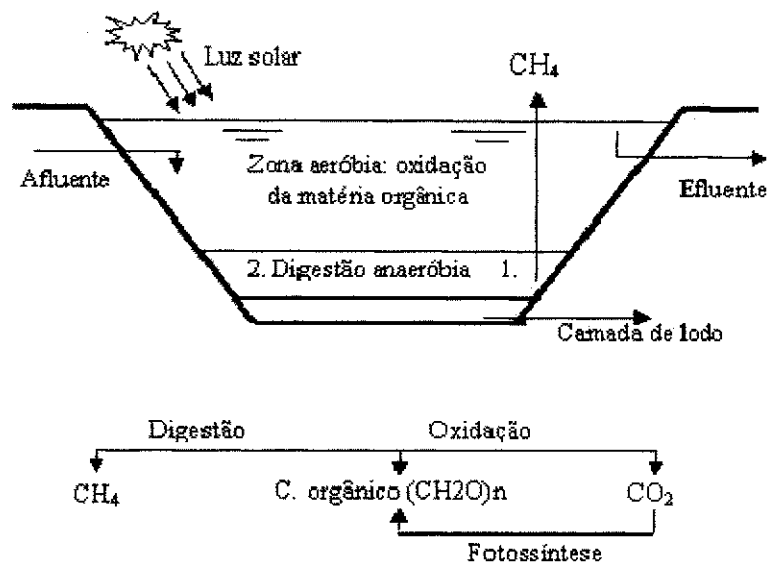


Figura 2.1 – Representação esquemática de uma lagoa para o tratamento de águas residuárias e seus respectivos processos biológicos. Fonte: Adaptado de Cavalcanti (2003).

Quando num sistema de lagoas de polimento o afluente é pré-tratado eficientemente em termos de remoção de matéria orgânica e sólidos suspensos, a baixa turbidez associada à baixa concentração de matéria orgânica fazem prevalecer o processo de fotossíntese sobre o de oxidação biológica.

2.2.2 Fotossíntese

Durante a fotossíntese em lagoas observa-se que existe uma relação mutualística (simbiose) entre algas e bactérias, como mostra a Figura 2.2.

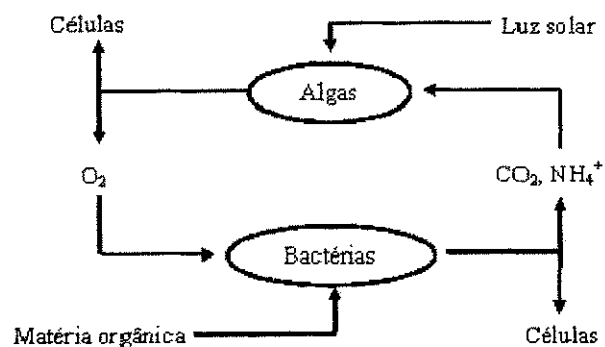
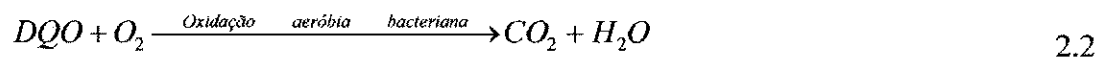


Figura 2.2 – Simbiose entre algas e bactérias em lagoas durante a fotossíntese. Fonte: Adaptado de Mara e Silva (1979).

As algas, durante a fotossíntese, usam energia solar para reduzir o dióxido de carbono, produzido durante a degradação do material orgânico, gerando novas células (aqui expressas como DQO) e, conseqüentemente, liberando oxigênio para a massa líquida de acordo com a Equação 2.1.



De maneira geral, o oxigênio produzido durante a fotossíntese não é utilizado pelas bactérias para oxidação do material celular das algas mas, sim, para oxidar o material orgânico de natureza fecal presente no esgoto e gerando novas células como mostra a Equação 2.2 (Mara e Silva, 1979; Cavalcanti, 2003).



Todavia, as taxas relativas com que ocorrem os dois processos (fotossíntese e oxidação aeróbia bacteriana) em lagoas de polimento dependem, principalmente, de alguns fatores importantes, tais como: transparência, radiação solar, temperatura e profundidade da lagoa. Estes fatores afetam diretamente os parâmetros avaliativos importantes, tais como: oxigênio dissolvido (OD), dióxido de carbono (CO₂), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos em suspensão (SS) e pH. Outros como alcalinidade e concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo) são afetados indiretamente.

2.2.3 Fatores que afetam a fotossíntese

Radiação solar

A energia solar é um fator indispensável para a fotossíntese. Segundo Uehara & Vidal (1989), a energia utilizada pelas algas provém principalmente da parte visível do espectro da radiação solar, particularmente entre o comprimento de onda de 400 a 700 nm. Apenas 2 a 7% dessa radiação solar visível são utilizados pelas algas. Ainda de acordo com Uehara & Vidal (1989), a taxa com que ocorre a fotossíntese não está diretamente relacionada com a intensidade de luz. Para muitas algas, intensidade de luz maior que 20 ergs/cm².seg afeta adversamente o seu crescimento.

Em geral, boas condições de crescimento de algas e, conseqüentemente, de dispersão de oxigênio, acontecem nos primeiros 0,60m de profundidade, e estes efeitos tendem a diminuir com o aumento da profundidade.

Em ambientes aquáticos, a radiação solar, além de acelerar o crescimento de algas, pode ser um agente desinfectante, através da produção de formas tóxicas de oxigênio tais como: radicais livres, peróxidos de hidrogênio e, provavelmente, superóxido e radicais hidroxilas que danificam e destroem as bactérias nas lagoas.

Algas

As algas fazem fotossíntese durante as horas do dia com radiação solar. Nesse período, a produção de oxigênio é máxima quando as condições de nutrição são favoráveis, especialmente aquelas referentes ao fornecimento de nitrogênio e carbono. Carbono é o elemento fundamental para a vida das algas. No esgoto digerido, encontra-se principalmente na forma de CO_2 (resultante da fermentação da matéria orgânica) e bicarbonato. O dióxido de carbono não se torna um fator limitando no meio líquido, visto que este gás pode ser transferido da atmosfera para a água.

A falta de carbono influencia no desenvolvimento das algas o que tornando-as menos ricas em clorofila "a", passando a acumular reservas sob a forma de hidratos de carbono e gorduras, fazendo-as "envelhecidas", amareladas e volumosas, além da produção oxigênio apresentadas por elas ser menor que a sua própria demanda para respiração.

2.3 pH em lagoas de polimento

Em lagoas de polimento, o pH apresenta variações ao longo do ciclo diário, aumentando com a fotossíntese. Devido ao consumo de CO_2 pelas algas o pH pode chegar a valores maiores que 8. A elevação significativa do valor do pH só é possível quando a profundidade da lagoa é pequena e a água tem transparência, permitindo a passagem da luz ao longo de toda a coluna d'água e, conseqüentemente, a fotossíntese.

Com a elevação no valor do pH, o íon amônio (NH_4^+) tende a se transformar em amônia gasosa (NH_3) que, por ser um composto volátil, será desprendido da

lagoa para a atmosfera. Essa dessorção pode ser acelerada através do desprendimento de bolhas de oxigênio quando a lagoa está supersaturada com oxigênio dissolvido. Enquanto o fósforo pode ser precipitado como fosfato, ou seja, dependendo das condições operacionais e ambientais, pode se transformar em compostos como hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) ou estruvita ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$) (Van Haandel & Lettinga, 1994; Cavalcanti *et al.*, 2001b; Von Sperling, 1996). Vale salientar que, a remoção de nutrientes (notadamente nitrogênio e fósforo) em lagoas de polimento só é desejada quando se deseja lançar o efluente em águas superficiais, não o sendo, por exemplo, no caso de reuso na irrigação.

2.4 Absorção de oxigênio em lagoas

Em lagoas a principal fonte de oxigênio dissolvido, utilizado pelos microrganismos nas suas funções respiratórias e de oxidação da matéria orgânica, provém do oxigênio fotossintético produzidos pelas algas. A transferência de oxigênio atmosférico para o meio líquido representa uma parcela muito pequena, principalmente quando se verifica que a superfície das lagoas se encontra supersaturada deste gás, o que resulta a perda de oxigênio para atmosfera.

A concentração de oxigênio dissolvido em lagoas oscila de acordo com sua profundidade, hora do dia e nebulosidade. Assim, durante a fotossíntese, grande parte de oxigênio encapsulado em finas bolhas pode chegar às camadas superficiais em concentrações superiores a 35 mgO_2/L . De madrugada, a concentração de oxigênio dissolvido pode cair para valores baixos (0,5 a 2 mgO_2/L) (Uehara & Vidal, 1989).

Quando a concentração de oxigênio cai durante a noite, a transferência de oxigênio da atmosfera pode garantir as condições aeróbias. Segundo Van Haandel e Marais (1999), a taxa com que o oxigênio é absorvido depende de vários fatores, tais como:

- o tamanho da área de contato entre as fases líquida e ar;
- a concentração de oxigênio presente na fase líquida e;
- a intensidade de mistura.

A constante de absorção de oxigênio pode ser determinada usando-se água desoxigenada (Van Haandel e Marais, 1999), correlacionando o aumento da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo de aeração. A Equação 2.3 que permite determinar essa constante, mostra que a taxa de transferência é proporcional à diferença existente entre a concentração de saturação e a concentração de O₂ no meio líquido.

$$\left(\frac{dOD_t}{dt}\right)_{abs} = K_{abs}(OD_s - OD_t) \quad 2.3$$

Para a solução desta equação diferencial tem-se:

$$\ln\left[\frac{(OD_s - OD_t)}{(OD_s - OD_o)}\right] = K_{abs}t \quad 2.4$$

Onde:

dOD_t/dt : Taxa de transferência de oxigênio (mgO₂.L⁻¹.h⁻¹)

OD_s, OD_o : Concentração de saturação e inicial de OD na água (mgO₂.L⁻¹)

OD_t : Concentração de OD na massa líquida após um tempo "t" (mgO₂.L⁻¹)

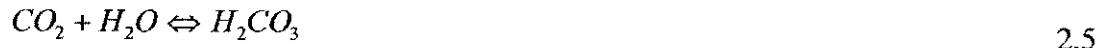
K_{abs} : Constante de absorção de oxigênio (h⁻¹)

Com o auxílio da Equação (2.4) pode-se determinar a constante de absorção (k_{abs}) a partir dos valores correspondentes plotados em função do tempo. A declividade da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados resultante é igual à constante de absorção de oxigênio.

2.5 Sistema carbônico em ambientes aquáticos

Os seres que habitam a terra necessitam, na sua maioria, de um pH próximo da neutralidade. Esse pH é encontrado na maioria das águas naturais devido ao sistema carbônico. As espécies carbônicas definem a alcalinidade de águas naturais, sendo esta alcalinidade chamada de alcalinidade devido ao sistema carbônico. Deve-se considerar que a alcalinidade devida às espécies resultantes da dissociação da água (OH⁻ e H⁺) é considerada na determinação da alcalinidade do sistema carbônico, conforme a Equação (2.17). Também no esgoto o valor do pH e sua estabilidade são determinados principalmente pelo sistema carbônico (Van Haandel

& Lettinga, 1994). As Equações (2.5) a (2.11) estão relacionadas com as reações de dióxido de carbono com a água e a formação das outras espécies carbônicas (bicarbonato, HCO_3^- e carbonato, CO_3^{2-}).



$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,47 \times 10^{-7} \quad 2.7$$



$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \times 10^{-11} \quad 2.9$$



$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14} \quad 2.11$$

Onde K_1 , K_2 e K_w representam as constantes de proporcionalidade cujos valores são representados para a temperatura de 25°C. Todavia, essas constantes dependem da temperatura e da força iônica da água. Segundo Van Haandel & Lettinga (1994), a correção dos valores dessas constantes com a temperatura pode ser feita conforme os seguintes autores:

Shadlovsky & MacInnes (1935):

$$pK_1 = 17052/T + 215 \log T - 0,12675T - 545,56 \quad 2.12$$

Harned & Scholes (1943):

$$pK_2 = 2902,39/T + 0,02379T - 6,498 \quad 2.13$$

Harned & Hamer (1933):

$$pK_w = 4787,3T + 7,1321 \log T + 0,010365T - 22,801 \quad 2.14$$

onde T é a temperatura em Kelvin.

Como são cinco variáveis (CO_2 , HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$, OH^- e H^+) que definem o sistema carbônico, então são necessárias cinco equações independentes para obter os valores de cada uma dessas variáveis. As equações (2.7), (2.9) e (2.11) representam as três primeiras equações. A equação do pH, segundo Van Haandel & Lettinga (1994), forma a quarta equação, cuja fórmula é apresentada como (Vogel, 1981):

$$pH = -\log[H^+] \quad 2.15$$

A quinta equação que define o sistema carbônico pode ser completada com a determinação de alguns parâmetros relacionados com o sistema carbônico e que sejam possíveis de serem medidos como a concentração total das espécies carbônicas apresentadas na Equação (2.16).

$$(CT = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{=}]) \quad 2.16$$

Devido à não disponibilidade de equipamentos para a determinação de carbono total (CT) na maioria dos laboratórios, determina-se a alcalinidade total ou acidez total como a quinta equação [Equações (2.17) e (2.18)].

De acordo com Loewenthal and Marais (1976), a alcalinidade e a acidez podem ser definidas a partir das equações estequiométricas a seguir:

Alcalinidade:

$$Alc = 2[CO_3^{=}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] \quad 2.17$$

Acidez:

$$Ac = 2[CO_2] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-] \quad 2.18$$

As concentrações das espécies que determinam o sistema carbônico são expressas em mmol/L e a alcalinidade e a acidez em meq/L.

Substituindo-se as Equações (2.17) e (2.18) na Equação (2.16), tem-se a concentração total das espécies carbônicas, conforme a Equação (2.19):

$$C_T = \frac{(Alc + Ac)}{2} \quad 2.19$$

As formas de carbono total [gás carbônico (CO_2), ácido carbônico (H_2CO_3), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-})], encontradas no esgoto, e sua proporção dependem do valor do pH presente. A relação que existe entre o pH e cada espécie carbônica está apresentada na Figura 2.3.

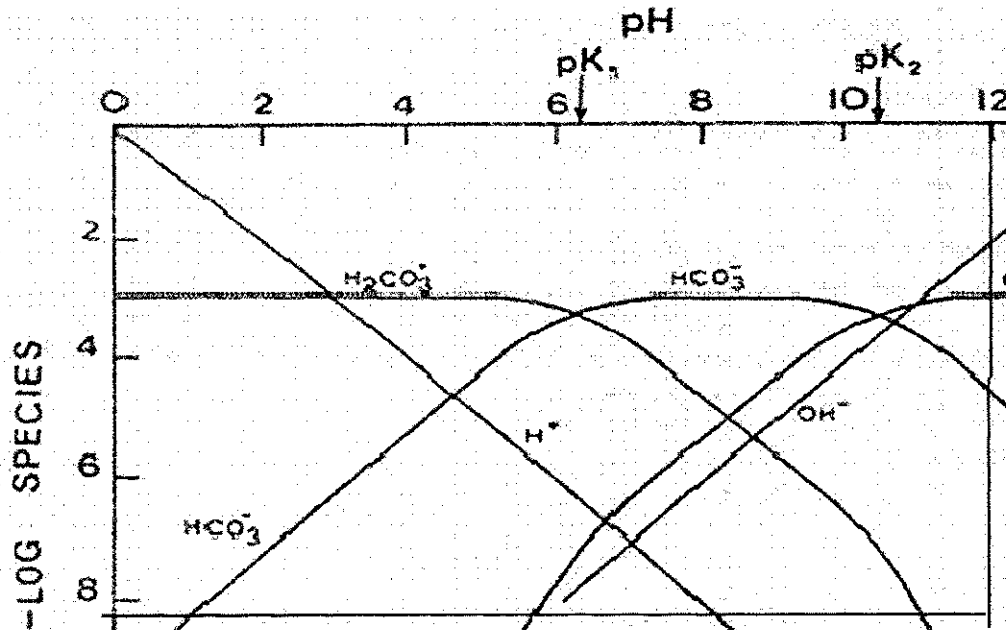


Figura 2.3 – Relação entre a distribuição de cada espécie carbônica e o pH. Fonte: Adaptado de Loewenthal & Marais (1976).

Existe uma relação linear entre a acidez e alcalinidade para qualquer valor do pH, sendo esta relação dada pela Equação 2.20:

$$Ac = (Alc + [H^+]) \left(\frac{1 + 2[H^+]/K_1}{1 + 2K_2/[H^+]} \right) + [H^+] - [OH^-] \quad 2.20$$

com:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad 2.21$$

$$[OH^-] = 10^{pH - pK_w} \quad 2.22$$

Substituindo-se as Equações 2.21 e 2.22 na Equação 2.20, a acidez será expressa como:

$$Ac = \left[Alc + 10^{(-pH)} - 10^{(pH - pK_w)} \right] \frac{1 + 2 \cdot 10^{(pK_1 - pH)}}{1 + 2 \cdot 10^{(pH - pK_2)}} + 10^{(-pH)} - 10^{(pH - pK_w)} \quad 2.23$$

A Equação que define a alcalinidade (Equação (2.17)) pode ser reescrita, eliminando-se as concentrações de carbonato, bicarbonato e hidróxido. Com auxílio das Equações (2.7), (2.9) e (2.11), tem-se agora:

$$Alc = [CO_2] K_1 / [H^+] \left(1 + 2K_2 / [H^+] \right) + K_w / [H^+] - [H^+] \quad 2.24$$

A Equação 2.24 pode apresentar-se ainda como:

$$Alc = [CO_2] 10^{(pH - pK_1)} \left(1 + 2 \cdot 10^{(pH - pK_2)} \right) + 10^{(pH - pK_w)} - 10^{(-pH)} \quad 2.25$$

Onde $pK_1 = 6,33$ e $pK_2 = 10,33$ para uma temperatura de a 25°C.

Com a equação (2.23) a determinação de duas das três variáveis [Alcalinidade (Alc.), Acidez (Ac.) e pH], pode-se definir o valor do terceiro (Van Hanndel & Lettinga, 1994). A relação que existe entre as três variáveis está simplificada graficamente no diagrama alcalinidade – acidez – pH, denominado de diagrama de Deffeyes, conforme apresentado na Figura 2.4. DEFFEYES (Deffeyes, 1965) foi o primeiro cientista a descrever as variações da alcalinidade, acidez e pH em águas onde predomina o sistema carbônico.

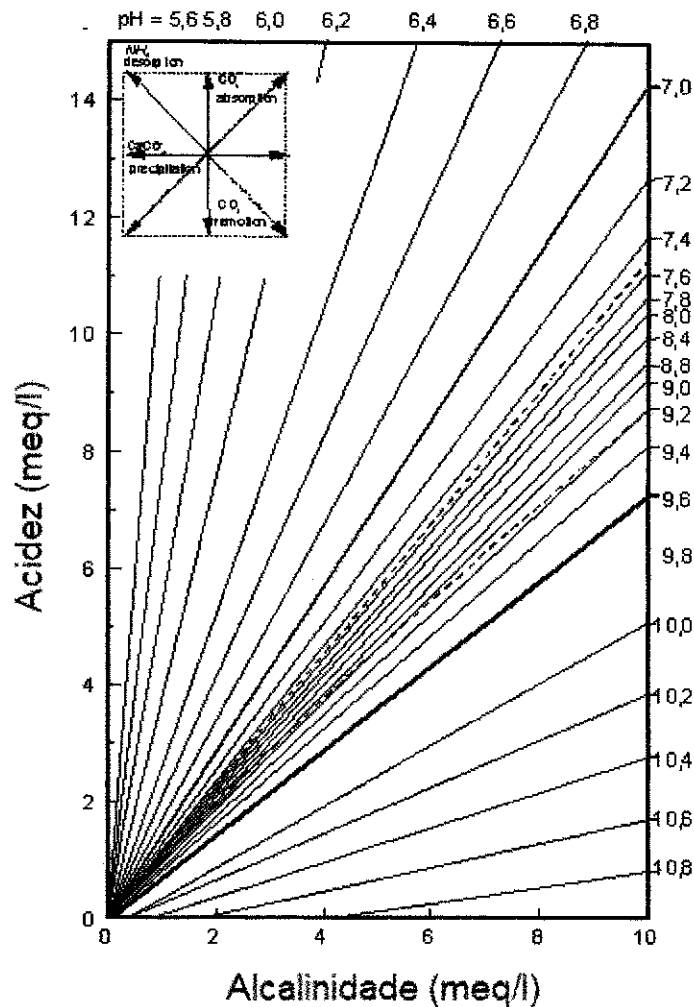


Figura 2.4 – Diagrama de Deffeyes: relação linear entre a alcalinidade e a acidez para qualquer valor do pH. Fonte: Adaptado de Loewenthal & Marais (1976).

2.6 Processos que afetam o sistema carbônico em lagoas de polimento

Em sistemas de lagoas de polimento tratando águas residuárias se desenvolvem vários processos que afetam diretamente a alcalinidade e a acidez, sendo os principais (Cavalcanti *et al.*, 2001c):

- produção biológica de CO₂ devido à estabilização da matéria orgânica: aumenta a acidez sem alterar a alcalinidade;
- remoção de CO₂ por fotossíntese ou por dessorção para a atmosfera: diminui a acidez sem alterar a alcalinidade;

- dessorção de NH_3 , que é equivalente à adição de um ácido forte: reduz 1 meq de alcalinidade por mmol de amônia desprendida e aumenta proporcionalmente a acidez;
- precipitação de CaCO_3 : diminui a alcalinidade sem alterar a acidez.

É importante observar que, em lagoas de polimento tratando efluente digerido de reator anaeróbio, devido à baixa concentração de matéria orgânica biodegradável afluente, a produção de CO_2 por oxidação pode ser considerada insignificante em termos de alterações produzidas ao sistema carbônico. A taxa de produção de fotossíntese se sobrepõe à de estabilização de matéria orgânica, (Cavalcanti *et al.*, 2000c)

Os efeitos da remoção biológica e física de CO_2 , dessorção de amônia e precipitação de cálcio como carbonato sobre a alcalinidade e/ou acidez e, conseqüentemente, sobre o pH em lagoas de polimento são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Efeito dos diferentes processos sobre a alcalinidade e/ou acidez, e conseqüentemente, sobre o pH em lagoas de polimento.

Processos	Δ Alcalinidade (meq/mmol)	Δ Acidez (meq/mmol)	Δ pH (-)
Remoção de CO_2	0	-2	Aumenta
Dessorção de NH_3	-1	+1	Diminui
Precipitação de CaCO_3	-2	0	Diminui

Fonte: (Cavalcanti *et al.*, 2001c)

2.6.1 Mecanismos de remoção de CO_2 em lagoas de polimento

Os mecanismos físico e biológico de remoção de dióxido de carbono ocorrem simultaneamente. A remoção física ou dessorção do CO_2 , tratando-se de efluentes tratados em reatores UASB, é resultado da supersaturação deste gás no esgoto digerido. Uma remoção adicional de CO_2 ocorre logo após o efluente destes reatores, entrar em contato com o ar atmosférico na lagoa de polimento. Nos reatores

UASB a concentração de CO₂ na fase líquida está em equilíbrio com aquela no biogás (com pressão parcial de 10 a 15% na atmosfera do reator). Todavia, na lagoa, em contato com o ar e sob uma pressão parcial de CO₂ muito menor que no reator (pressão parcial de 0,03% no ar) o líquido passa a ser supersaturado, ocorrendo a dessorção do CO₂, até que se estabeleça um equilíbrio entre a concentração na fase líquida e aquela no ar. A concentração de equilíbrio de CO₂ pode ser avaliada conforme a equação de Henry (Van Haandel & Lettinga, 1994):

$$[CO_2]_s = k_H P_{CO_2} \quad 2.26$$

onde:

P_{CO_2} ou pressão parcial de CO₂ no ar = 31 P (ou 0,031% da pressão atmosfera);

$[CO_2]_s$ ou concentração de saturação de CO₂ dissolvido em água em equilíbrio com o ar;

k_H : constante de Henry = 0,034 a 25°C;

sendo $p_{k_H} = 0,00138T + 1,12$ (Capri & Marais, 1974)

A taxa de dessorção de CO₂ é uma reação de primeira ordem expressa pela Equação de Chick:

$$Rd_{CO_2} = K_{CO_2} ([CO_2]_s - [CO_2]_{liq}) \quad 2.27$$

onde:

Rd_{CO_2} : taxa de dessorção de CO₂ (meq.L⁻¹.dia⁻¹);

K_{CO_2} : constante de dessorção (dia⁻¹);

$[CO_2]_{liq}$: concentração de CO₂ na fase líquida (mmol.L⁻¹);

$[CO_2]_s$: concentração de saturação de CO₂ (0,01 mmol.L⁻¹).

Do mesmo modo, a Equação (2.27) pode ser expressa em termos da concentração total das espécies carbônicas (C_T) em função do tempo:

$$Rd_{CO_2} = \frac{dC_T}{dt} = K_{CO_2} \left([CO_2]_s - [CO_2]_{liq} \right) \quad 2.28$$

onde:

$\frac{dC_T}{dt}$: é a variação de C_T em função do tempo (mmol.L^{-1}).

A taxa de consumo biológico de CO_2 por fotossíntese e de produção deste gás por oxidação biológica pode ser determinada a partir da mudança da concentração de oxigênio conforme apresentado nas Equações (2.1) e (2.2). A partir dessas reações estequiométricas observa-se que na produção de 1 mmol de oxigênio dissolvido (OD), em lagoas de polimento, haverá um consumo de 1mmol de CO_2 ou vice versa. O consumo de 1mmol de CO_2 corresponde a um consumo de 2meq.L^{-1} de acidez e a produção de 32mgOD.mmol^{-1} , ou seja, há produção de 16mg OD por meq de acidez consumida. Desta maneira, a variação da acidez devido ao consumo biológico de CO_2 pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\Delta Ac_{foto} = \frac{\Delta OD}{16} \quad 2.29$$

onde:

ΔAc_{foto} : variação da acidez devido à fotossíntese (meq.L^{-1});

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

2.6.2 Mecanismos de remoção de amônia

Os principais mecanismos de remoção de nitrogênio em lagoas (segundo Von Sperling, 1996) são:

- dessorção de amônia (para $\text{pH} > 8$);
- assimilação da amônia pelas algas;
- assimilação do nitrato pelas algas;
- processos de nitrificação e desnitrificação.

Desses mecanismos, o mais importante é a dessorção (volatilização) da amônia. Os demais mecanismos são considerados de menor importância.

O mecanismo de volatilização de amônia tende a ser mais importante em lagoas de polimento que em lagoas de estabilização devido à intensa atividade fotossintética nessas lagoas, que pode elevar o valor do pH para valores superiores a 9,0.

Equilíbrio químico de amônia

Em ambientes aquáticos, existe um equilíbrio entre a amônia livre (NH_3) e o íon amônio (NH_4^+) como mostram as equações (2.30) e (2.31):



Com a constante de ionização igual a:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad 2.31$$

onde:

K_b : constante de dissociação da amônia;

Sendo pKa o logaritmo negativo da constante de ionização:

$$\text{pKa} = 0,09018 + 2729,92/T \quad (\text{Emerson } et al., 1975) \quad (T \text{ em K}).$$

Para uma temperatura em Kelvin [(25°C (298K)] e uma concentração de sólidos fixos de 1 g.L^{-1} o pKa é igual a 9,1.

A equação (2.30) mostra que a remoção de amônia é equivalente à adição de um ácido forte, isto é, para cada mol de NH_3 volatilizada, há uma redução de 1molequivalente de alcalinidade e um aumento de 1molequivalente de acidez.

O equilíbrio iônico da amônia depende do valor do pH no meio líquido. Para pH superior a 9,1, predomina a forma não ionizada NH_3 [Equação (2.31)]. Para um valor de pH próximo do neutro, a fração de amônia não ionizada é muito pequena (1% para pH = 7,1) (Cavalcanti *et al.*, 2001a). Para valores de pH acima de 12, toda a amônia (NH_3) fica dissolvida na solução como gás. A Figura 2.5 mostra as

proporções relativas das formas de nitrogênio amoniacal em função do pH e para diferentes temperaturas.

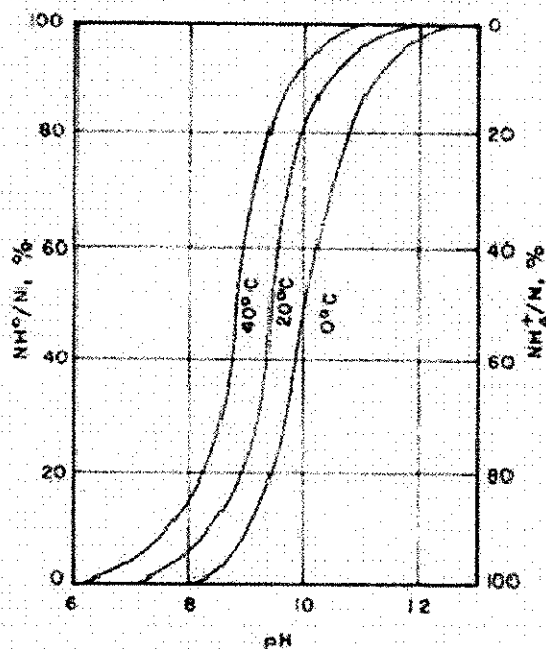


Figura 2.5 – Distribuição da amônia na forma gasosa (NH_3) e íon amônio (NH_4^+) para diferentes temperaturas em função do pH. Fonte: WPCF (1983).

A dessorção de amônia é uma reação de primeira ordem e segue a Lei de Fick, sendo, pois, a taxa de dessorção proporcional à taxa de dessorção de amônia não ionizada, que pode ser expressa como:

$$R_{d\text{NH}_3} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = K_{\text{NH}_3} ([C]_{\text{liq}} - [C]_s) \quad 2.32$$

onde:

$R_{d\text{NH}_3}$: taxa de dessorção de amônia;

$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$: variação da concentração de amônia em função do tempo ($\text{mmol L}^{-1} \text{dia}^{-1}$);

K_{NH_3} : constante de dessorção (dia^{-1});

C_{liq} : concentração de amônia (mmol L^{-1});

C_s : concentração de saturação da amônia (na atmosfera é igual a 0).

Analicamente a amônia é determinada como nitrogênio amoniacal total (C_t), e é expressa conforme a Equação 2.33:

$$C_t = \left([NH_4^+] + [NH_3 \text{ gás}] \right) \quad 2.33$$

Da Equação (2.33) temos:

$$NH_3 \text{ gás} = \frac{C_t}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \quad 2.34$$

2.6.3 Mecanismos de precipitação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$)

A precipitação de cálcio como carbonato, em sistemas de lagoas tratando esgoto doméstico, só ocorre quando o pH nessas lagoas atinge valores superiores a 9,5. A Equação (2.35) é a equação de equilíbrio deste composto em solução saturada.



A concentração de carbonato de cálcio na fase sólida é invariável e, portanto, pode ser excluída da expressão do equilíbrio na constante de solubilidade K_{sp} , também denominada de produto de solubilidade (Equação 2.36).

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 4,96 \times 10^{-9} \quad 2.36$$

onde:

$pK_{sp} = 8,03 + 0,01183 T$ (T em graus Celsius, Truesdale e Jones, 1973 apud Van Haandel & Lettinga, 1994)

Em solução e em águas naturais e residuárias quando o valor da constante de solubilidade (K_{sp}) for menor que o produto iônico ($[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$), haverá a precipitação de $CaCO_3$ que poderá provocar incrustações ((Loewenthal e Marais, 1976).

O potencial de precipitação ou dissolução de carbonato de cálcio pode ser estimado conhecendo-se os valores analíticos do pH, da alcalinidade e da concentração de cálcio. Partindo da Equação (2.9), tem-se que:

$$[HCO_3^-] = [CO_3^{=}] \frac{[H^+]}{K_2} \quad 2.37$$

Conhecendo a equação que define o pH [Equação (2.21)] e sabendo-se que:

$$pK_2 = \log \frac{1}{K_2} \Rightarrow 10^{pK_2} = \frac{1}{K_2} \quad 2.38$$

A Equação 2.37 pode ser expressa como:

$$[HCO_3^-] = [CO_3^{=}] 10^{(pK_2 - pH)} \quad 2.39$$

No entanto, a concentração de $[CO_3^{=}]$ pode ser calculada substituindo a Equação (2.39) na equação que define a alcalinidade (Equação (2.17)) e com o auxílio da Equação (2.11):

$$[CO_3^{=}] = \frac{Alc}{(2 + 10^{(pK_2 - pH)} + 10^{(pH - pK_w)} - (10^{-pH}))} \quad 2.40$$

Conforme as Equações (2.17) e (2.18), a precipitação de carbonato de cálcio diminui a concentração da espécie de $CO_3^{=}$, alterando apenas a alcalinidade. De acordo com as Equações (2.35) e (2.36), para cada mol de $CaCO_3$ precipitado, a alcalinidade é reduzida em 2 equivalentes como mostra a Tabela 2.2.

2.6.4 Variação da alcalinidade e da acidez atribuída à remoção de CO_2 e NH_3 e à precipitação de $CaCO_3$

Os três principais processos citados acima afetam diretamente a alcalinidade e/ou acidez e, conseqüentemente, o pH numa lagoa de polimento. Na Tabela 2.2 pode ser observada a variação destas variáveis em lagoas.

Segundo Cavalcanti *et al.* (2001), a mudança da alcalinidade e acidez atribuída à remoção de CO_2 , NH_3 e precipitação de $CaCO_3$ pode ser expressa de acordo com as seguintes equações:

Para a determinação da alcalinidade tem-se que:

$$\Delta Alc = \frac{-\Delta N}{14} - \frac{2\Delta Ca}{100} \quad 2.41$$

Na prática a precipitação de CaCO_3 em lagoas só ocorre de forma apreciável para valores de pH superiores a 9,5. Desta maneira, a Equação (2.41) pode ser simplificada como:

$$\Delta Alc = \frac{-\Delta N}{14} \quad 2.42$$

$$Alc = Alc_i - Rd_{NH_3} \cdot \Delta t \quad 2.43$$

A acidez pode ser determinada como:

$$\Delta Ac = -2\Delta CO_2_{diss} - \frac{2\Delta OD}{32} + \frac{\Delta N}{14} \quad 2.44$$

$$Ac = Ac_i + (Rd\Delta N - 2R_{foto} - 2Rd_{CO_2})\Delta t \quad 2.45$$

onde:

ΔAlc : variação da alcalinidade na lagoa (meq.L^{-1});

ΔAc : variação da acidez na lagoa (meq.L^{-1});

ΔN : variação da concentração de amônia observada na lagoa (mg.L^{-1});

ΔCa : variação da concentração de cálcio (mg.L^{-1});

$Rd \Delta N$: taxa de dessorção de amônia ($\text{meq.L}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$);

R_{foto} : taxa de consumo de CO_2 por fotossíntese ($\text{mmol.L}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$);

Rd_{CO_2} : taxa de dessorção de CO_2 ($\text{mmol.L}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$);

ΔCO_2_{diss} : magnitude de dessorção de dióxido de carbono (mmol.L^{-1});

ΔOD : produção líquida de OD na lagoa (fotossíntese – respiração) (mg.L^{-1}).

2.7 Uso de respirometria

A respirometria é uma técnica aplicada para a medição da quantidade de oxigênio utilizado pelos microrganismos durante a oxidação metabólica. Essa técnica tem sido amplamente utilizada no monitoramento de sistemas de tratamento de águas

residuárias. Os aparelhos desenvolvidos para o uso de respirometria são chamados de respirômetros.

Os respirômetros usam como parâmetro avaliativo a taxa de consumo de oxigênio (TCO) pelas bactérias ou por processo artificial utilizando sulfito como substância redutora de oxigênio. Os respirômetros podem ser do tipo fechado (frascos de DBO) e aberto. Nos respirômetros abertos, existem basicamente dois métodos para determinar a TCO: (1) o método semi - contínuo, no qual se aplica alternadamente períodos de aeração para aumentar a concentração do oxigênio dissolvido (OD) e períodos sem aeração, nos quais OD é consumido e (2) o método contínuo, no qual se usa aeração contínua e constante e se usa o valor da concentração de OD para calcular o valor da TCO (van Haandel *et al.*,1998).

3.0 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 *A investigação experimental*

A investigação experimental foi realizada na Antiga Depuradora da cidade de Campina Grande, no bairro do Catolé. Lá estão instalados programas de pesquisas da Universidade Federal de Campina Grande. Para realizar os experimentos desta investigação experimental foi utilizado efluente de um sistema de tratamento de esgoto, constituído de um reator UASB (upflow anaerobic sludge blanket) seguido de 5 lagoas de polimento em série. O reator UASB era operado com um tempo de detenção hidráulica de 5 horas. As lagoas eram em alvenaria revestida com argamassa de cimento e areia, medindo 0,60 m de profundidade, 10 metros de comprimento e 1 metro de largura. Cada lagoa era operada com um TDH de 3 dias. O efluente utilizado nos experimentos era coletado da primeira lagoa de polimento.

Foram realizados 4 experimentos independentes assim denominados: **Experimento 1**, visando determinar a taxa de dessorção de gás carbônico, CO_2 ; **Experimento 2**, para determinar a taxa de dessorção de amônia, NH_3 ; **Experimento 3**, para determinar a taxa de absorção de oxigênio, O_2 e, finalmente, o **Experimento 4**: onde foram observados simultaneamente os processos de dessorção de CO_2 e NH_3 , absorção de O_2 e consumo de dióxido de carbono por fotossíntese.

Os experimentos foram realizados em baldes plásticos com dimensões variadas. Na Tabela 3.1 estão as dimensões (altura, área e volume útil) dos baldes utilizados em cada um dos 4 experimentos. Na denominação do balde estão especificados o número e a altura útil do mesmo. Os baldes, agora denominados de lagoas foram operados em batelada, e eram revestidos com plástico preto para evitar a passagem da luz para o interior. Exceto a lagoa LP-3,60 do primeiro experimento e as do segundo experimento, nas demais havia um sistema de agitação formado por um eixo central com palheta, acionado por um motor de baixa rotação para evitar o desprendimento de gases (notadamente, CO_2 e NH_3), facilitando, ao mesmo tempo, a obtenção de leituras significativas do conteúdo da lagoa, do pH, temperatura e oxigênio dissolvido.

Tabela 3.1 – Características físicas das lagoas de polimento.

EXPERIMENTO	LAGOA DE POLIMENTO	PROFUNDIDADE (m)	ÁREA (m ²)	VOLUME (m ³)
1	LP-1, ₆₀	0,60	0,1700	0,100
	LP-2, ₆₀	0,60	0,1700	0,100
	LP-3, ₆₀	0,60	0,1700	0,100
2	LP-4, ₆₀	0,60	0,1700	0,100
	LP-5, ₄₀	0,40	0,0875	0,035
	LP-6, ₂₀	0,20	0,0621	0,023
3	PL-7, ₆₀	0,60	0,1700	0,100
	LP-8, ₆₀	0,60	0,1700	0,100
4	LP-9, ₄₀	0,40	0,0875	0,035
	LP-10, ₂₀	0,20	0,0621	0,023

3.1.1 Experimento 1: dessorção de gás carbônico (CO₂)

Para avaliar a extensão dos processos de dessorção de CO₂ foram utilizadas as lagoas LP-1,₆₀, LP-2,₆₀ e LP-3,₆₀, todas com 0,60 m de profundidade. A Figura 3.1 ilustra as 3 lagoas. A lagoa LP-1,₆₀ foi enchida com água de abastecimento, evitando-se, assim, a interferência dos processos que naturalmente ocorrem em lagoas tratando esgoto doméstico. As duas outras lagoas, LP-2,₆₀ e LP-3,₆₀, foram enchidas com efluente da 1ª lagoa de polimento. A alcalinidade na lagoa LP-1,₆₀ foi aumentada, utilizando-se Na(HCO₃) numa dosagem de 0,64 g.L⁻¹ (64 g/100L) e o pH corrigido para 6,2 com uma solução de ácido clorídrico concentrado. O pH das lagoas LP-2,₆₀ e LP-3,₆₀ também foi corrigido para 6,2 quando a concentração de oxigênio na água atingiu a concentração de saturação.

As lagoas LP-1,₆₀ e LP-2,₆₀ foram mantidas suavemente agitadas por um eixo vertical durante todo o teste, o que era necessário para a medição pH e temperatura. Para verificar a influência da agitação no processo, a lagoa LP-3,₆₀ foi agitada apenas no momento da coleta de amostra e das leituras do pH, temperatura e oxigênio dissolvido. Os experimentos para determinação da constante de dessorção

de dióxido de carbono foram finalizados quando, em todas as lagoas, o pH se mantinha praticamente constante.

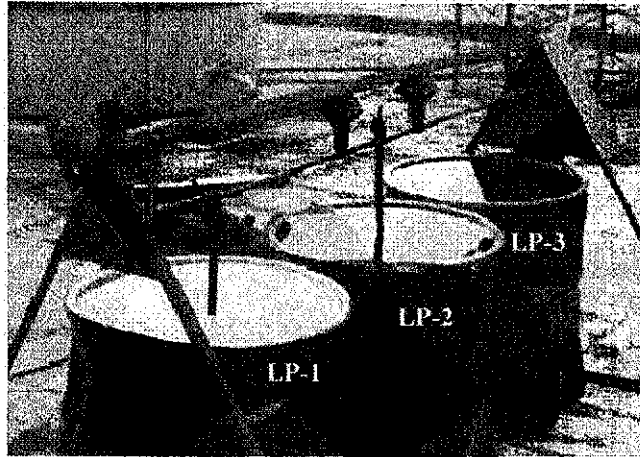


Figura 3.1 – Sistema experimental, em escala piloto, para obtenção da constante de dessorção de CO_2 (LP-1,60, LP-2,60 e LP-3,60).

Durante o experimento o processo de fotossíntese foi controlado com o objetivo de se evitar um consumo excessivo de CO_2 , mantendo-se uma produção de oxigênio suficiente para não se estabelecer um ambiente anaeróbio e minimizar a absorção de oxigênio atmosférico. A concentração de oxigênio dissolvido era mantida durante o dia entre um mínimo 6 e um máximo $8 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Para controlar o processo de fotossíntese as lagoas eram cobertas toda vez que a concentração de OD ultrapassava a concentração de saturação ($OD_s \pm 7,5 \text{ mg/l}$) atingindo a concentração de OD máximo estabelecida. O período de fotossíntese bem como o de produção de oxigênio eram suficientes para garantir o ambiente aeróbio também à noite. Mantendo-se um equilíbrio entre a oxidação biológica e a fotossíntese, não havia consumo líquido de CO_2 . Dessa forma, a variação na concentração de CO_2 , medida através da alcalinidade e da variação do pH, refletia apenas a dessorção desse gás.

Um segundo teste foi realizado sob as mesmas condições do primeiro, e para diferenciar do primeiro teste, foi utilizado o índice “a” para cada lagoa do segundo. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 estão os valores iniciais do pH e da alcalinidade de bicarbonato.

Tabela 3.2 - Características operacionais iniciais do 1º teste do Experimento 1, para determinação da constante de dessorção de CO₂ (20/4/04 a 26/4/04).

EXPERIMENTO	LAGOAS	pH (-)	Alc HCO ₃ ⁻ (meq.L ⁻¹)
1	LP-1,60	6,2	5,41
	LP-2,60	6,2	3,49
	LP-3,60	6,2	3,52

Tabela 3.3 - Características operacionais iniciais do 2º teste do Experimento 1, para determinação da constante de dessorção de CO₂ (31/5/04 a 7/6/04).

EXPERIMENTO	LAGOAS	pH (-)	ALC HCO ₃ ⁻ (meq.L ⁻¹)
1	LP-1a,60	6,2	4,41
	LP-2a,60	6,2	3,24
	LP-3a,60	6,2	3,21

A partir das condições iniciais dos testes 1 e 2 (experimento 1) foram determinados experimentalmente os valores do pH e da alcalinidade nos diferentes dias, cujos valores estão apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.6. No final do experimento foi possível estimar as constantes de dessorção de CO₂ para as diferentes lagoas, conforme o procedimento a seguir:

- a) a partir dos valores de pH e alcalinidade ao longo do tempo, e com o auxílio da equação 2.23 foram calculados os valores da acidez;
- b) sabendo-se que a soma da alcalinidade com a acidez é o dobro da concentração de espécies carbônicas, o valor de C_t foi calculado nos diferentes dias como a média diária dos valores de alcalinidade e acidez;
- c) tendo-se os valores de C_t foi calculado a taxa de diminuição de C_t (variação da concentração de C_t diária);

- d) foi calculada a concentração de CO_2 a partir dos valores experimentais do pH e alcalinidade e da Equação 2.25;
- e) sabendo-se que a concentração de saturação de CO_2 , nas condições do experimento era de aproximadamente 0,01 mmol/L, calculou-se o grau de supersaturação em função do tempo;
- f) determinou-se a constante de dessorção pela Equação (2.28) como o quociente da taxa de dessorção e o grau de supersaturação.

3.1.2 Experimento 2: dessorção de amônia (NH_3)

No experimento para a determinação da constante de dessorção de amônia foram utilizadas as lagoas LP-4,₆₀, LP-5,₄₀ e LP-6,₂₀ com profundidade de 0,60, 0,40 e 0,20 m, respectivamente (Figura 3.2).



Figura 3.2 – Lagoas de polimento LP-4,₆₀, LP-5,₄₀ e LP-6,₂₀, utilizadas para obtenção da constante de dessorção de NH_3 .

Nesse experimento, as lagoas foram enchidas com uma solução concentrada de amônia, a fim de se ter uma concentração próxima àquela encontrada em esgoto doméstico (em torno de 40 mgN.L^{-1}). A solução foi preparada com 200 litros de água de abastecimento e 45g de bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) = $((0,04 * 79 / 14) * 200)$. O uso de bicarbonato de amônio tanto serviu para aumentar a concentração de amônia como, também, para aumentar a alcalinidade da água, evitando uma

diminuição brusca do pH devido à dessorção de amônia. O pH inicial em todas as lagoas foi elevado, com o auxílio de uma solução 6N de hidróxido de sódio, para um valor de pH em torno de 9,0. A Tabela 3.4 apresenta as condições iniciais dos testes.

O teste utilizado para a determinação da constante de dessorção de NH_3 foi finalizado quando o pH, em todas as lagoas, se manteve praticamente constante e não ocorria mais dessorção de NH_3 . Durante todo o experimento, diariamente eram determinados os valores do pH, nitrogênio amoniacal e alcalinidade.

Tabela 3.4 – Características operacionais iniciais para a determinação da constante de dessorção de NH_3 (31/5/04 a 08/6/04).

EXPERIMENTO	LAGOAS	pH (-)	NH_3^- total (mgN.L^{-1})	Alc HCO_3^- (meq.L^{-1})
2	LP-4,60	8,90	37,66	4,88
	LP-5,40	8,91	36,82	4,75
	LP-6,20	8,89	35,70	4,80

As condições iniciais do teste foram necessárias para estabelecer a variação da concentração de amônia ao longo do tempo nas lagoas LP-4,60, LP-5,40 e LP-6,20 e, assim, estimar a constante de dessorção de NH_3 nos diferentes dias conforme o seguinte procedimento:

- a partir dos valores experimentais de pH e amônia total (dissolvida + gasosa) e com o auxílio da equação 2.34, foi determinada a concentração de amônia gasosa;
- foi calculada a taxa de dessorção de amônia, R_{dNH_3} , como a diferença diária das concentrações de amônia total e,
- com o auxílio da Equação (2.32), foram determinados os valores da constante de dessorção de amônia K_{NH_3} , definido como a razão entre a taxa de dessorção e a variação diária da concentração da amônia não ionizada (NH_3).

3.1.3 Experimento 3: determinação da constante de absorção de O₂

Como há uma tendência natural de transferência de oxigênio do ar para a lagoa quando esta se encontra com a concentração de oxigênio inferior à de saturação ($\pm 7,5 \text{ mg O}_2/\text{L}$), foi realizado esse experimento para determinar a capacidade de oxigenação na massa líquida. Nesse experimento foi utilizada a lagoa LP-7,60 com profundidade de 0,60m, cujo esquema experimental apresenta-se na Figura 3.6. Nesta lagoa foi colocada água de abastecimento e o oxigênio dissolvido foi removido com sulfito de sódio (Na_2SO_3) sendo este oxidado para sulfato usando o cloreto de cobalto como catalisador. Como a água era saturada com oxigênio foi usado em torno de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfito de sódio (estequiometricamente para uma concentração de $9 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ é necessário a adição de $71 \text{ mg Na}_2\text{SO}_3$).

A absorção de oxigênio foi observada continuamente, através da variação da concentração desse gás com o tempo, utilizando-se o respirômetro Beluga. A descrição do método respirométrico se encontra na Seção (3.1.4.1). Para determinação da constante de absorção foi usada a Equação 2.4 ($\text{Ln} [(OD_s - OD_t)/(OD_s - OD_0)] = K_{\text{abs}}t$), onde o valor da concentração de saturação de OD adotado para uma temperatura média de 25°C e 550 m acima do nível do mar foi de aproximadamente $7,5 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, a concentração inicial de oxigênio dissolvido (OD_0) era nula e a concentração de OD ao longo do tempo (OD_t) era registrada pelo respirômetro.

3.1.4 Experimento 4: avaliação simultânea de todos os processos

Para avaliar o consumo de dióxido de carbono pelas algas durante a fotossíntese foram usadas as lagoas LP-8,60 com profundidade de 0,60 m, LP-9,40 com 0,40 m e LP-10,20 com profundidade de 0,20 m. Nessas lagoas foi colocado efluente de uma lagoa de polimento, tratando efluente digerido e com TDH de 3 dias. As Figuras 3.3, 3.4 e 3.5 apresentam fotos das lagoas de polimento. O consumo de CO_2 nas lagoas LP-8,60, LP-9,40 e LP-10,20 foi medido indiretamente através da produção acumulada de oxigênio dissolvido.



Figura 3.3 – Lagoa de polimento LP-8₆₀.

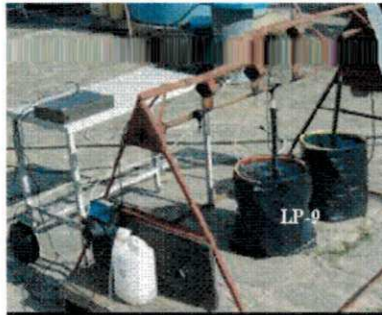


Figura 3.4 – Lagoa de polimento LP-9₄₀.



Figura 3.5 – Lagoa de polimento LP-10₂₀.

3.1.4.1 Determinação da produção de oxigênio dissolvido

A concentração de oxigênio dissolvido nas lagoas LP-8₆₀, LP-9₄₀ e LP-10₂₀ foi determinada através do método respirométrico, utilizando respirômetros V.3.3C do tipo aberto, operando de forma semi-contínua. No Beluga, um software registra os valores de oxigênio medido através de um eletrodo de OD YSI 5739, armazenando-os em disco rígido do microcomputador, em arquivos compatíveis com programas de planilhas eletrônicas como “MS-Excel” ou “Matlab”.

Na Figura 3.6 está um esquema do aparato utilizado nos experimentos para determinar a taxa de consumo de CO₂ por fotossíntese, formado por um balde (lagoa), uma bomba dosadora, um computador, um respirômetro e um eletrodo de oxigênio.

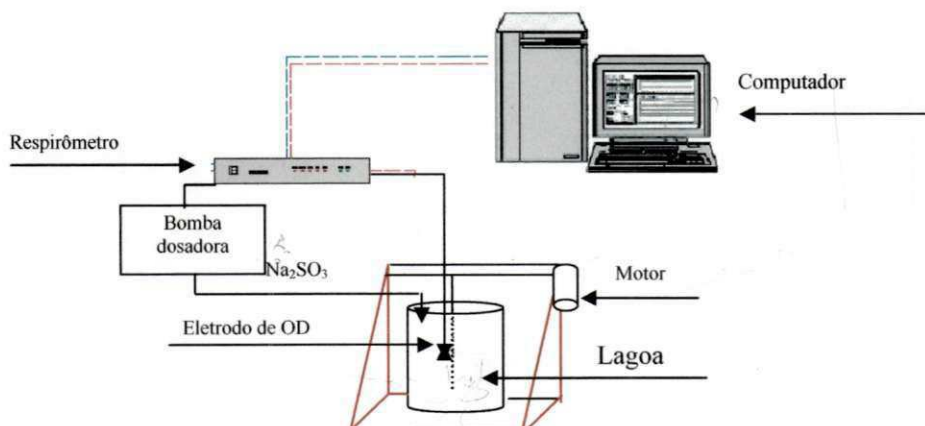


Figura 3.6 – Representação dos equipamentos utilizados nas lagoas LP-8₆₀, LP-9₄₀ e LP-10₂₀ para determinar a taxa de consumo de CO₂ por fotossíntese.

As lagoas LP-8,₆₀, LP-9,₄₀ e LP-10,₂₀ foram operadas em regime de batelada, medindo-se continuamente a concentração de OD. Nesse experimento, as lagoas foram mantidas agitadas suavemente pelo eletrodo de oxigênio, o que era necessário para medição de oxigênio dissolvido, pH e temperatura. Sempre quando a concentração excedia um valor de referência máximo (no caso 8 mg.L⁻¹) adicionava-se um redutor (sulfito de sódio) até o valor de referência mínimo (7 mg.L⁻¹). A adição do sulfito era controlada pelo respirômetro, acionando a bomba dosadora no momento em que a concentração de OD atingia o valor de referência máximo e desligando quando atingia o valor mínimo de referência. Após a adição de sulfito a concentração aumentava de novo devido à fotossíntese até chegar novamente ao valor máximo, iniciando-se então um novo ciclo. Para poder calcular a produção de oxigênio dissolvido produzido diariamente (e, por extensão, o equivalente em CO₂ consumido) foram usados dois métodos: (1) o do consumo de sulfito, que indicava indiretamente o oxigênio por ele reduzido e (2) o da taxa de produção fotossintética de oxigênio registrada pelo respirômetro.

Produção de oxigênio pelo consumo de sulfito

Para determinar a produção de oxigênio pelo consumo de sulfito seguia-se o seguinte procedimento: era adicionada, automaticamente e por meio de uma bomba dosadora, uma solução contendo sulfito de sódio (Na₂SO₃) 0,5N, sendo adicionado previamente cloreto de cobalto (2 mg.L⁻¹) como catalisador. Sempre que a concentração de oxigênio atingia 8 mgO₂.L⁻¹ era adicionado sulfito de sódio, mantendo-se um intervalo de oxigênio dissolvido entre um mínimo 7 e um máximo 8 mgO₂.L⁻¹. O volume gasto de sulfito era determinado e, assim, foi possível determinar, em função do tempo, a produção acumulativa de oxigênio e, conseqüentemente, o consumo de CO₂ nas três lagoas. Este procedimento pode ser melhor observado com um exemplo: supondo-se um consumo diário de sulfito igual a $X = 0,3$ L com uma normalidade $Y = 0,5$ eq/L, então a redução de oxigênio por dia era de $XY = 0,15$ eq ou $XY/4 = 0,0375$ mols ou ainda $8XY = 1,2$ g. Desta forma para um volume V_l de 100 L (volume da lagoa LP-8,₆₀) a concentração produzida (ou eliminada) de oxigênio pôde ser determinada como:

$$R_{OD} = R_{CO_2,cons} = XY/4/V_l$$

Onde:

R_{OD} : concentração produzida (ou eliminada) de oxigênio ($\text{mmol. L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$);

X : consumo diário de sulfito (L);

Y : concentração de sulfito (eq.L^{-1});

V_l : volume da lagoa (L);

ou seja,

$$R_{OD} = ((0,3*0,5)/4/100)*1000$$

$$R_{OD} = 0,38 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$$

Produção de oxigênio pelo respirograma

Na Figura 3.7 pode ser observado um respirograma gerado durante um teste respirométrico que informa graficamente a concentração de OD e a taxa de produção de oxigênio (TPO) ao longo do teste. Observam-se na tela os diagramas gerados pelo software (Resp 3.3C). Na tela superior encontram-se as concentrações de OD e na tela inferior os valores da TPO, todos em função do tempo. Observa-se que a taxa de produção de oxigênio varia com o tempo. Desta forma a melhor estimativa da produção total de oxigênio é feita somando-se as produções relativas a cada determinação da TPO.

Conforme o respirograma da Figura 3.7, o período de observação da TPO (devido à fotossíntese) foi em torno de 7- 8 horas. Neste intervalo, vários valores da TPO foram determinados pelo respirômetro e colocados graficamente (janela inferior). Esses valores se encontram na Tabela 3.5 (coluna 2). A partir desses valores e do período relativo à determinação da TPO foi calculada a produção de oxigênio no período (coluna 5). A produção total de oxigênio, soma das produções relativas aos períodos de determinação da TPO, também se encontra na coluna 5.

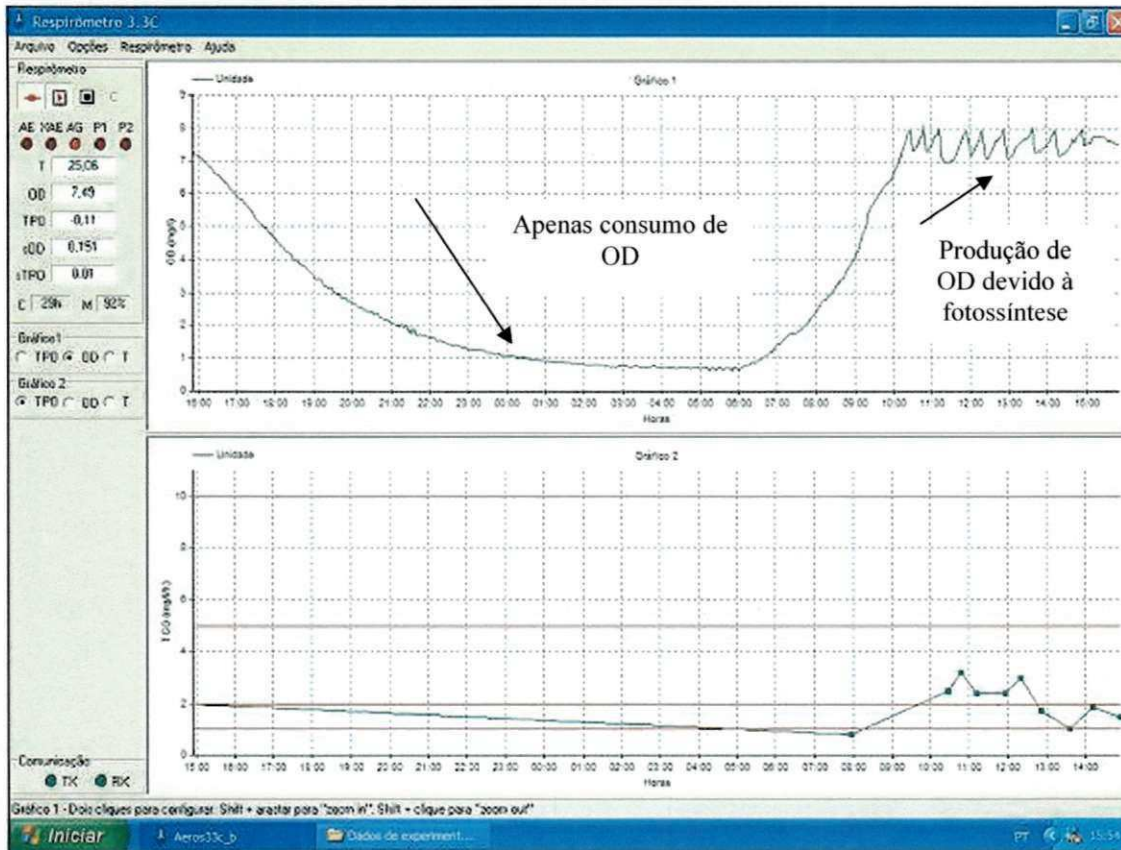


Figura 3.7 – Respirograma gerado num teste para determinação da produção de oxigênio por fotossíntese. Na janela superior está a curva da concentração de OD e na inferior os pontos que representam os valores da TPO.

Para se estimar o período de determinação da TPO (diferença entre os tempos das colunas 4 e 3) foi considerado o intervalo de tempo compreendido entre o tempo médio para determinação da TPO considerada e aquele relativo à determinação da TPO seguinte, ou seja: como não se sabia o início do período de determinação da primeira TPO este foi estimado como sendo $8 - (9,17 - 8) = 8 - 1,17 = 6,83$ horas. O valor da parcela subtraída corresponde à média do período subsequente $(10,33 - 8)/2$. Os demais valores foram calculados subtraindo-se do tempo inicial e somando-se ao tempo final do período de medição de OD os valores médios do período analisado e do período posterior, respectivamente. A mesma consideração feita para período inicial da primeira TPO determinada foi feita para a TPO final do último período, sendo, assim, determinada; $15 + (15 - 14,25)/2 = 15,38$ horas.

A produção total foi estimada a partir do somatório da produção em cada período de determinação da TPO, sendo esta igual a $15,21 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ o que dá

uma TPO média de $15,21 \text{ (mgO}_2\text{.L}^{-1}\text{.dia}^{-1})/7 \text{ horas/dia} = 2,17 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}\text{.h}^{-1}$. Estimando-se um constante de absorção de oxigênio atmosférico de $0,65 \text{ dia}^{-1}$, uma constante de saturação de oxigênio de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e uma concentração média de 1 mg.L^{-1} de oxigênio durante 12 horas por dia (período noturno) estima-se uma absorção de $0,65*(7,5 - 1)*(12/24) = 2,1 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$. No período diurno a absorção de oxigênio é aproximadamente igual a zero. Dessa forma a TPO devida à fotossíntese pode ser calculada como sendo igual a $15,21 - 2,1 = 13,1 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}\text{.dia}^{-1}$ ou $0,41 \text{ mmol.L}^{-1}\text{.dia}^{-1}$ (equivalente ao consumo de CO_2). Esse valor está bem próximo daquele calculado para o consumo de sulfito de sódio, durante o teste, que foi de $0,38 \text{ mmol.L}^{-1}\text{.dia}^{-1}$.

Tabela 3.5 – Valores diários de oxigênio em função do tempo para a determinação da taxa de produção total de oxigênio a partir do respirograma.

PERÍODO DE DETERMINAÇÃO DA TPO (h)	TPO lida (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹)	PERÍODO CONSIDERADO (h)		PRODUÇÃO DE OD NO PERÍODO (mg.L ⁻¹)
		INICIAL	FINAL	
8,00	0,80	6,84	9,17	1,86
10,33	2,50	9,17	10,58	3,54
10,83	3,20	10,58	11,00	1,34
11,17	2,40	11,00	11,50	1,20
11,83	2,40	11,50	12,08	1,39
12,33	3,00	12,08	12,58	1,50
12,83	1,80	12,58	13,25	1,21
13,67	1,00	13,25	13,96	0,71
14,25	2,00	13,96	14,63	1,33
15,00	1,50	14,25	15,38	1,13
Produção total de OD (mg.L ⁻¹ .dia ⁻¹)				15,21

3.2 Monitoramento dos processos durante os experimentos

A investigação experimental com as lagoas de polimento em regime de batelada ocorreu no ano de 2004. As amostras eram coletas na superfície de cada lagoa e analisadas imediatamente. A frequência e horário de amostragem estão indicados na Tabela 3.6 e os métodos analíticos estão descritos logo após esta tabela.

Tabela 3.6 – Frequência das coletas e horários laboratoriais.

TESTE	FREQÜÊNCIA DIÁRIA	HORÁRIO
Dessorção de CO ₂	2 vezes	≈ 8:30 e 14:00
Dessorção de NH ₃	2 vezes	≈ 8:30 e 14:00
Processo simultâneo de dessorção de CO ₂ e NH ₃ , absorção de O ₂ e consumo biológico de CO ₂	3 vezes	8:00, 12:00 e 15:00

Foram determinadas as variáveis mensuráveis que afetam o sistema carbônico, tais como: pH, alcalinidade, nitrogênio amoniacal e cálcio, como também, fósforo, temperatura e clorofila “a” em função do tempo. Exceto a clorofila “a” que foi determinada pelo método descrito por Jones (Jones, 1979), e alcalinidade pelo método de Kapp, descrito por Buchauer (Buchauer, 1998), as demais variáveis foram determinadas seguindo-se os métodos padronizados do Standard Methods (APHA *et al.*, 1995).

Para a determinação das principais variáveis analíticas foram usados os seguintes métodos:

Nitrogênio amoniacal: empregou-se o método da destilação seguida por titulação acidimétrica;

Alcalinidade: a alcalinidade devido ao bicarbonato foi determinada pelo método de Kapp. Os resultados foram expressos em meq CaCO₃.L⁻¹;

pH: os valores de pH foram determinados pelo método potenciométrico, usando o pH-metro PLUS de marca LaMotte;

Oxigênio dissolvido: foi determinado através de um eletrodo de membrana seletiva de modelo OD YSI 5739, conectado ao respirômetro, sendo as leituras obtidas *on line* e transmitidas ao software do respirômetro.

4.0 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 *Dessorção de dióxido de carbono*

Para avaliar a taxa e a extensão da dessorção de CO₂ foram utilizadas as lagoas LP-1,₆₀, LP-2,₆₀ e LP-3,₆₀ (experimento 1) com profundidades de 0,6 m. Este experimento foi subdividido em dois testes os quais foram operados em regime de batelada. Para diferenciar os dois testes foi utilizado o índice “a” para cada lagoa do segundo teste (LP-1a,₆₀, LP-2a,₆₀ e LP-3a,₆₀). As variáveis analisadas foram o pH e alcalinidade. Os testes foram realizados no período de 20 a 26/04/2004 (primeiro teste) e no período de 31/05/2004 a 07/06/2004 (segundo teste).

Neste experimento foi utilizada água de abastecimento e, também, efluente da lagoa de polimento de fluxo contínuo, com TDH de 3 dias, a qual recebia afluente digerido de reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Na lagoa LP-1,₆₀ foi colocada água de abastecimento, na LP-2,₆₀ efluente da lagoa de polimento, sendo estas mantidas agitadas suavemente durante todo o experimento e, finalmente, a LP-3,₆₀, que foi semelhante a LP-2,₆₀, mas a agitação nesta era feita no momento da realização da coleta e leituras de pH e temperatura, respectivamente. A dessorção nas lagoas LP-2,₆₀ e LP-3,₆₀, desta etapa, foi estimada pelas mudanças do pH e a alcalinidade, operando-se as lagoas com limitação da fotossíntese para que não houvesse consumo biológico de CO₂ e toda a diminuição da concentração das espécies carbônicas pudesse ser atribuída à dessorção.

Os valores de pH e alcalinidade estão apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 (primeiro teste) e nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 (segundo teste). Com esses dados experimentais foi possível determinar a constante de dessorção de CO₂ em água e em efluente pré-tratado anaerobiamente, bem como, a variação da concentração de CO₂ e, conseqüentemente, a acidez, em cada uma das lagoas. Para calcular a taxa de dessorção de dióxido de carbono nessas lagoas ao longo do experimento, cujos valores encontram-se nas Tabelas 4.1 a 4.6 foi utilizado o procedimento descrito na Seção 3.1.1.

Nas Tabelas 4.1 a 4.6 as 3ª e 4ª colunas contêm os valores determinados experimentalmente do pH e alcalinidade em função do tempo. Com o auxílio da Equação (2.23) e os valores de pH e alcalinidade, foram calculados os valores da acidez em meq.L⁻¹ (coluna 5). Os valores da concentração de CO₂ em mmol.L⁻¹ apresentados na coluna 8 foram calculados a partir da Equação (2.25) e dos valores de pH e alcalinidade.

Ainda nas Tabelas 4.1 a 4.6, a concentração total das espécies carbônicas em meq.L⁻¹ (coluna 6) foi calculada como a média dos valores da alcalinidade e acidez (colunas 4 e 5). Tendo-se os valores de C_T (coluna 6) foram calculados os valores da variação diária da concentração de C_T (coluna 7).

O grau de supersaturação nos diferentes dias em mmol.L⁻¹ (coluna 9) foi determinado pela variação diária da concentração de CO₂. Finalmente, determinou-se a constante de dessorção de CO₂ (coluna 10), usando-se a Equação (2.28) como o quociente da taxa de dessorção de dióxido de carbono (coluna 7) e o grau de supersaturação.

Tabela 4.1 – Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-1,60 com profundidade de 0,60 m.

Lagoa com água de abastecimento									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data	Tempo (dia)	pH (-)	Alc.HCO ₃ ⁻ (meq L)	Acidez (meq L)	C _T (meq L)	ΔC _T /Δt (meq L dia)	[CO ₂] _{liq} (mmol L)	Supersaturação (mmol L)	K _{CO₂} dia
20/04/04	0	6,22	5,41	19,35	12,38	-	6,97	-	-
21/04/04	1	<u>6,36</u>	<u>5,45</u>	15,62	10,53	1,85	5,08	6,02	0,31
22/04/04	2	6,78	5,23	8,96	7,09	3,44	1,87	3,46	0,99
23/04/04	3	6,97	5,37	7,86	6,62	0,48	1,24	1,55	0,31
24/04/04	4	7,26	5,15	6,36	5,76	0,86	0,61	0,92	0,94
25/04/04	5	7,43	5,13	5,95	5,54	0,22	0,41	0,50	0,44
26/04/04	6	7,61	5,15	5,69	5,42	0,12	0,27	0,33	0,36

L meq = 4 Meq

L2. + 32
44↓ mol CO₂ - 448

meq/l ÷

Tabela 4.2– Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-2,₆₀ com profundidade de 0,60 m.

Lagoa com efluente e com agitação suave durante o experimento									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data	Tempo (dia)	pH (-)	Alc. _{HCO₃⁻} (meq L)	Acidez (meq L)	C _T (meq L)	ΔC _T /Δt (meq L dia)	[CO ₂] _{liq} (mmol L)	Supersaturação (mmol L)	K _{CO₂} dia ⁻¹
20/04/04	0	-	-	-	-	-	-	-	-
21/04/04	1	6,28	3,49	11,41	7,45	-	3,96	-	-
22/04/04	2	6,62	3,25	6,61	4,93	2,51	1,68	2,81	0,90
23/04/04	3	6,81	3,32	5,52	4,42	0,51	1,10	1,38	0,37
24/04/04	4	7,20	3,27	4,16	3,72	0,71	0,45	0,76	0,93
25/04/04	5	7,16	3,16	4,10	3,63	0,09	0,47	0,45	0,20
26/04/04	6	7,31	3,11	3,76	3,43	0,19	0,33	0,39	0,50

Tabela 4.3– Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-3,₆₀ com profundidade de 0,60 m.

Lagoa com efluente e sem agitação constante									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data	Tempo (dia)	pH (-)	Alc. _{HCO₃⁻} (meq L)	Acidez (meq L)	C _T (meq L)	ΔC _T /Δt (meq L dia)	[CO ₂] _{liq} (mmol L)	Supersaturação (mmol L)	K _{CO₂} dia ⁻¹
20/04/04	0	-	-	-	-	-	-	-	-
21/04/04	1	6,26	3,52	11,78	7,65	-	4,13	-	-
22/04/04	2	6,56	3,45	7,51	5,48	2,16	2,03	3,07	0,70
23/04/04	3	6,68	3,42	6,50	4,96	0,52	1,54	1,77	0,29
24/04/04	4	7,05	3,28	4,54	3,91	1,05	0,63	1,07	0,98
25/04/04	5	7,14	3,29	4,31	3,80	0,11	0,51	0,56	0,20
26/04/04	6	7,38	3,15	3,71	3,43	0,37	0,28	0,38	0,96

Tabela 4.4– Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-1a₆₀ com profundidade de 0,60 m.

Lagoa com água de abastecimento									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data	Tempo (dia)	pH (-)	Al _{CH₃CO₂} (meq L)	Acidez (meq L)	C _T (meq L)	ΔC _T /Δt (meq L dia)	[CO ₂] _{liq} (mmol L)	Supersaturação (mmol L)	K _{CO₂} dia ⁻¹
31/05/04	0	6,26	4,41	14,76	9,58	-	5,18	-	-
01/06/04	1	6,42	4,38	11,50	7,94	1,64	3,56	4,36	0,38
02/06/04	2	6,64	4,41	8,73	6,57	1,36	2,16	2,85	0,48
03/06/04	3	6,84	4,29	6,94	5,62	0,96	1,33	1,73	0,55
04/06/04	4	7,04	4,39	6,10	5,24	0,37	0,86	1,08	0,35
05/06/04	5	7,22	4,31	5,42	4,86	0,38	0,56	0,70	0,54
06/06/04	6	7,47	4,11	4,70	4,40	0,46	0,30	0,42	1,11
07/06/04	7	7,49	4,06	4,62	4,34	0,06	0,28	0,28	0,22

Tabela 4.5– Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-2a₆₀ com profundidade de 0,60 m.

Lagoa com efluente e com agitação suave durante o experimento									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data	Tempo (dia)	pH (-)	Al _{CH₃CO₂} (meq L)	Acidez (meq L)	C _T (meq L)	ΔC _T /Δt (meq L dia)	[CO ₂] _{liq} (mmol L)	Supersaturação (mmol L)	K _{CO₂} dia ⁻¹
31/05/04	0	-	-	-	-	-	-	-	-
01/06/04	1	6,20	3,24	12,00	7,62	-	4,38	-	-
02/06/04	2	6,44	3,19	8,13	5,66	1,96	2,47	3,42	0,57
03/06/04	3	6,80	3,11	5,22	4,17	1,49	1,06	1,75	0,85
04/06/04	4	7,10	3,00	4,02	3,51	0,66	0,51	0,77	0,85
05/06/04	5	7,31	2,94	3,55	3,24	0,27	0,31	0,40	0,68
06/06/04	6	7,38	2,82	3,32	3,07	0,18	0,25	0,27	0,66
07/06/04	7	7,37	2,69	3,18	2,94	0,13	0,25	0,24	0,55

Tabela 4.6– Valores de pH, alcalinidade e concentração de CO₂ na fase líquida para a determinação da constante de dessorção de CO₂ nos diferentes dias para a lagoa LP-3a_{,60} com profundidade de 0,60 m

Lagoa com efluente e sem agitação constante									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data	Tempo (dia)	pH (-)	Alc.HCO ₃ ⁻ (meq L)	Acidez (meq L)	C _T (meq L)	ΔC _T /Δt (meq L dia)	[CO ₂] _{liq} (mmol L)	Supersaturação (mmol L)	K _{CO₂} dia ⁻¹
31/05/04	0	-	-	-	-	-	-	-	-
01/06/04	1	6,20	3,21	11,88	7,55	-	4,33	-	-
02/06/04	2	6,32	3,07	9,35	6,21	1,33	3,14	3,73	0,36
03/06/04	3	6,50	3,03	7,14	5,08	1,13	2,05	5,59	0,44
04/06/04	4	6,68	2,89	5,47	4,18	0,91	1,29	1,66	0,55
05/06/04	5	6,81	2,84	4,73	3,78	0,39	0,94	1,11	0,36
06/06/04	6	6,97	2,81	4,10	3,46	0,32	0,64	0,78	0,41
07/06/04	7	7,16	2,70	3,50	3,10	0,36	0,40	0,51	0,70

Na Tabela 4.7 encontram-se as médias das constantes de dessorção de CO₂ cada lagoa nos diferentes períodos. A partir dos valores médios calculados em cada teste foram determinados a média geral e o desvio padrão.

Tabela 4.7 – Médias das constantes de dessorção de CO₂ nos diferentes dias, a média geral e o desvio padrão.

Lagoa	K _{CO₂} média (dia ⁻¹)
LP-1 _{,60}	0,56
LP-2 _{,60}	0,58
LP-3 _{,60}	0,68
LP-1a _{,60}	0,52
LP-2a _{,60}	0,69
LP-3a _{,60}	0,47
Média	0,58
Desvio padrão	0,08

Observa-se que nos dois testes do experimento 1 houve diferenças entre os valores das constantes médias, podendo-se estas serem atribuídas a erros ocorridos durante as análises laboratoriais.

A constante de dessorção de CO₂ pode ser estimada para diferentes profundidades, sendo a constante inversamente proporcional à profundidade da lagoa. Desta maneira, a partir dos dados disponíveis, uma relação hiperbólica da constante de CO₂ pode ser provisoriamente adotada:

$$K_{CO_2H} = \frac{K_{CO_21m}}{H} \quad 4.1$$

Onde:

K_{CO_2H} : constante de CO₂ numa lagoa de profundidade H (d⁻¹);

K_{CO_21m} : constante de CO₂ numa lagoa de profundidade de 1 m (dia⁻¹) = 0,58*0,60 = 0,35 d⁻¹

H : profundidade da lagoa (m).

Com o auxílio da Equação (4.1) e o valor médio geral da constante de dessorção de CO₂ para a profundidade de 0,6 m (Tabela 4.7), pode-se determinar a constante de dessorção para a profundidade de 1m e, a partir do valor encontrado, estima-se para a profundidade desejada. Conforme a Equação 4.1 as constantes de dessorção de CO₂ determinadas para as profundidades de 1, 0,6, 0,4 e 0,2 m estão apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Constantes de dessorção de CO₂ para diferentes profundidades.

Profundidade (m)	K_{CO_2H} (dia ⁻¹)
1	0,35
0,6	0,58
0,4	0,88
0,2	1,75

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam graficamente os dados das Tabelas 4.1 a 4.6 para as lagoas LP-1₆₀, LP-2₆₀ e LP-3₆₀ (teste 1) e as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 para as lagoas LP-1_{a60} LP-2_{a60} e LP-3_{a60} (teste 2), respectivamente.

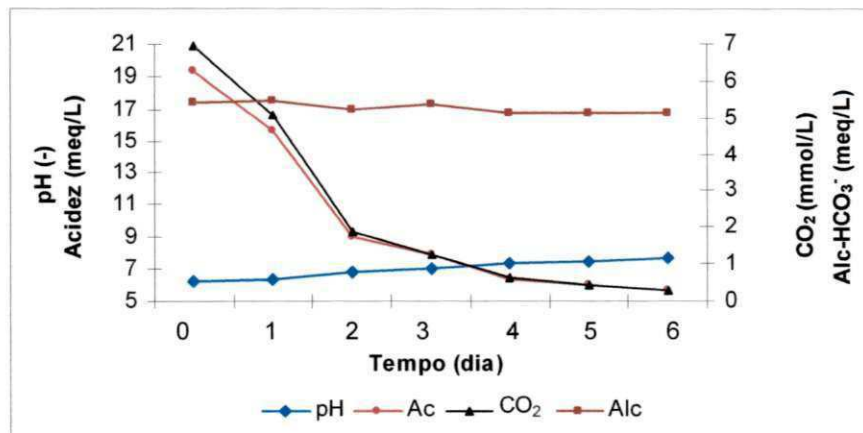


Figura 4.1 – Influência da dessorção de CO₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-1₆₀ com profundidade de 0,6 m.

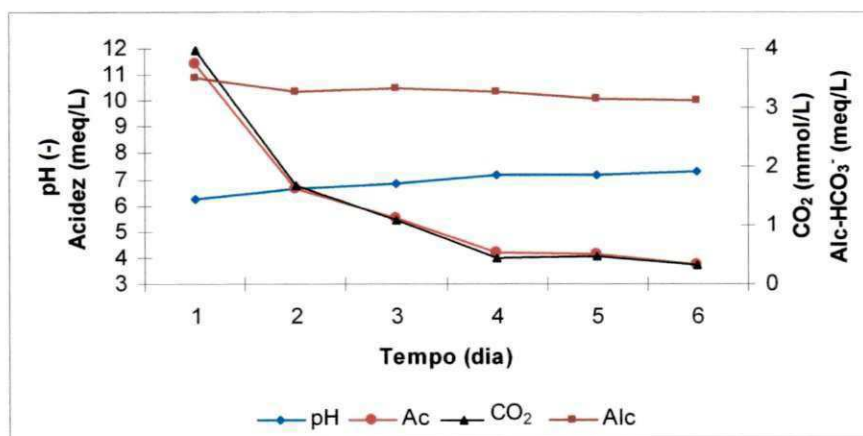


Figura 4.2 - Influência da dessorção de CO₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-2₆₀ com profundidade de 0,6 m.

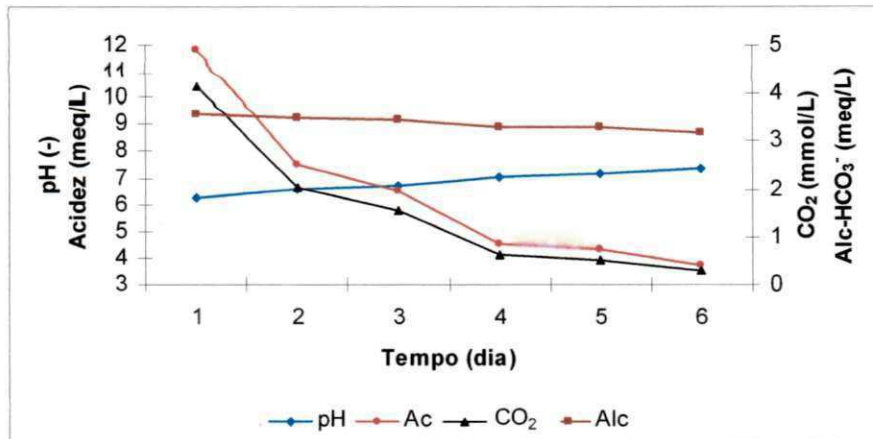


Figura 4.3 - Influência da dessorção de CO₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-3,60, com profundidade de 0,6 m.

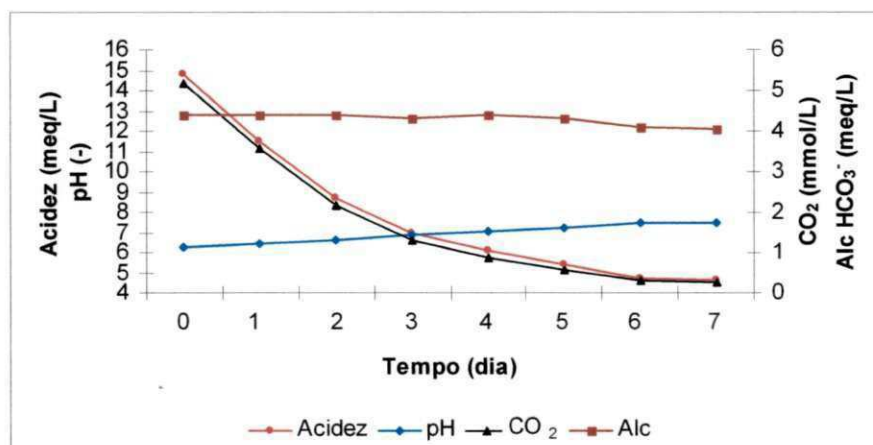


Figura 4.4 - Influência da dessorção de CO₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-1a,60 com profundidade de 0,6 m.

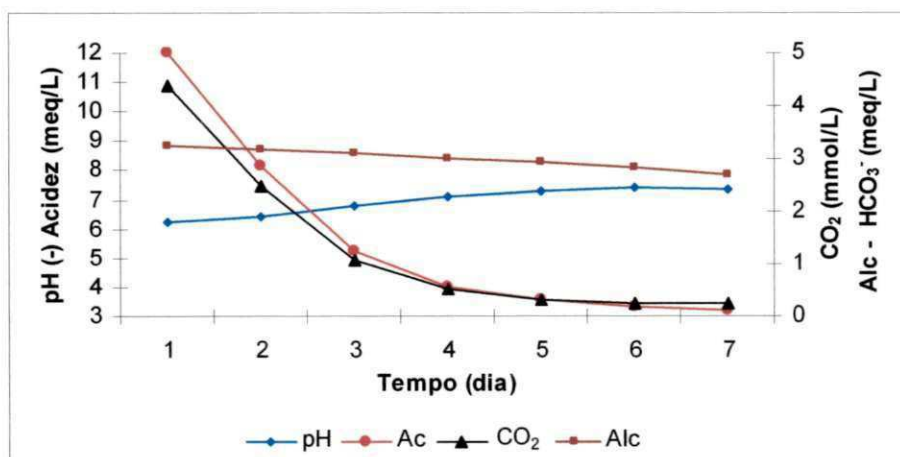


Figura 4.5 - Influência da dessorção de CO₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-2a,60 com profundidade de 0,6 m.

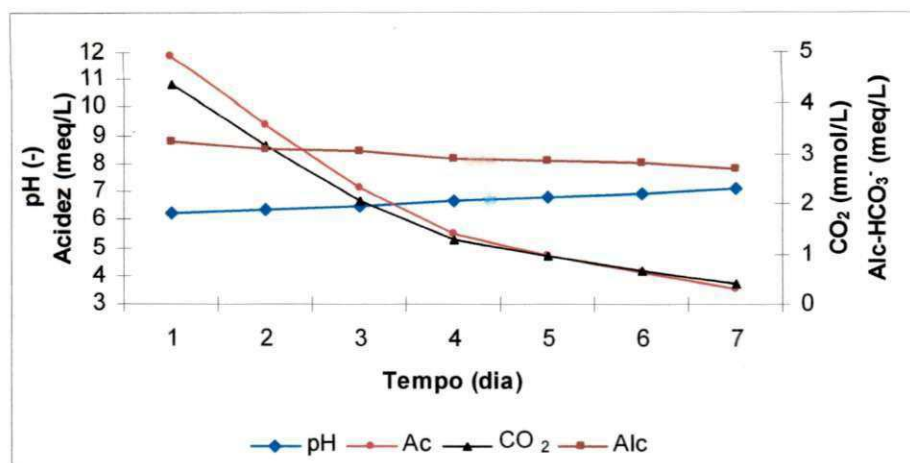


Figura 4.6 - Influência da dessorção de CO₂ sobre os valores de pH, acidez e alcalinidade na lagoa LP-3a_{,60}, com profundidade de 0,6 m.

4.2 Dessorção de amônia

Para determinar a taxa de dessorção de amônia foram utilizadas as lagoas LP-4_{,60}, LP-5_{,40} e LP-6_{,20} com profundidades de respectivamente 0,6, 0,4 e 0,2 m, as quais foram operadas em regime de batelada. Essas lagoas foram alimentadas com água de abastecimento e, a fim de ter uma concentração de amônia próxima àquela encontrada em esgoto doméstico, foi adicionada solução concentrada de bicarbonato de amônio. O experimento foi realizado no período de 31/05/04 a 08/06/04. Neste experimento as variáveis analisadas foram o pH e amônia total. O pH inicial nestas três lagoas foi de aproximadamente 9,0 e a concentração de amônia cerca de 37 mgN.L⁻¹. Os resultados dos testes são apresentados nas Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11. O procedimento utilizado foi descrito na Seção 3.1.2.

Nessas Tabelas as colunas 3 e 4 estão apresentados os valores experimentais de pH e amônia total ao longo do tempo. Com o auxílio da Equação 2.34 e os valores do pH e da concentração da amônia total foram calculados os valores da amônia gasosa em mgN.L⁻¹ (coluna 5). Na coluna 6 estão os valores da taxa de dessorção de amônia em mgN.L⁻¹.dia⁻¹, calculados pela diferença das concentrações de amônia total (coluna 4). Finalmente, na coluna 7, estão os valores das constantes de dessorção de NH₃, calculados como a razão entre a taxa de dessorção (coluna 6) e a variação diária de amônia não ionizada, NH₃ (coluna 5).

Tabela 4.9 – Valores das constantes de dessorção de NH_3 obtidos a partir dos valores de pH, concentrações de amônia total e amônia gasosa nos diferentes dias na lagoa LP-4,60 com 0,6 m de profundidade.

1	2	3	4	5	6	7
Data	Tempo (dia)	pH (-)	Amônia total (mgN/L)	Amônia gasosa (mgN/L)	Rd_{NH_3} (mgN/L/dia)	K_{NH_3} (dia ⁻¹)
31/05/04	0	8,90	37,66	14,57	-	-
01/06/04	1	8,77	33,60	10,71	4,06	0,32
02/06/04	2	8,64	28,84	7,43	4,76	0,53
03/06/04	3	8,55	25,90	5,69	2,94	0,45
04/06/04	4	8,50	23,94	4,81	1,96	0,37
05/06/04	5	8,40	22,12	3,68	1,82	0,43
06/06/04	6	8,23	19,60	2,33	2,52	0,84
07/06/04	7	8,06	19,04	1,59	0,56	0,29
08/06/04	8	7,95	18,06	1,19	0,98	0,70

Tabela 4.10 – Valores das constantes de dessorção de NH_3 obtidos a partir dos valores de pH, concentrações de amônia total e amônia gasosa nos diferentes dias na lagoa LP-5,40 com 0,4 m de profundidade.

1	2	3	4	5	6	7
Data	Tempo (dia)	pH (-)	Amônia total (mgN/L)	Amônia gasosa (mgN/L)	Rd_{NH_3} (mgN/L/dia)	K_{NH_3} (dia ⁻¹)
31/05/04	0	8,91	36,82	14,45	-	-
01/06/04	1	8,75	31,08	9,60	5,74	0,48
02/06/04	2	8,57	27,16	6,19	3,92	0,50
03/06/04	3	8,45	23,66	4,33	3,50	0,67
04/06/04	4	8,32	20,58	2,93	3,08	0,85
05/06/04	5	8,20	17,64	1,97	2,94	1,20
06/06/04	6	8,06	15,40	1,29	2,24	1,37
07/06/04	7	7,91	14,98	0,91	0,42	0,38

Tabela 4.11 – Valores das constantes de dessorção de NH_3 obtidos a partir dos valores de pH, concentrações de amônia total e amônia gasosa nos diferentes dias na lagoa LP-6,₂₀ com 0,2 m de profundidade.

1	2	3	4	5	6	7
Data	Tempo (dia)	pH (-)	Amônia total (mgN/L)	Amônia gasosa (mgN/L)	Rd_{NH_3} (mgN/L/dia)	K_{NH_3} (dia ⁻¹)
31/05/04	0	8,89	35,70	13,62	-	-
01/06/04	1	8,61	26,74	6,54	20 8,96	0,89
02/06/04	2	8,35	21,56	3,26	5,18	1,06
03/06/04	3	8,15	18,34	1,85	3,22	1,26
04/06/04	4	8,04	15,40	1,23	2,94	1,91
05/06/04	5	7,98	12,04	0,85	3,36	3,23
06/06/04	6	7,96	10,08	0,68	1,96	2,56
07/06/04	7	7,83	8,82	0,45	1,26	2,23

Conhecendo os valores das constantes de dessorção de amônia das lagoas LP-4,₆₀, LP-5,₄₀ e LP-6,₂₀ nos diferentes dias, foram calculados os valores médios dessas constantes. Na Tabela 4.12 observam-se os valores médios das constantes experimentais e também os valores estimados para uma lagoa de 1m de profundidade conforme a relação apresentada na Equação 4.1, na qual pressupõe-se uma relação inversamente proporcional com a profundidade. Também são calculados a média geral e o desvio padrão.

Tabela 4.12 – Valores médios das constantes de dessorção de amônia nas lagoas alimentadas com água.

Lagoa	Profundidade (m)	K_{NH_3} (dia ⁻¹)	K_{NH_3} para 1 m (dia ⁻¹)
LP-4 ₆₀	0,6	0,49	0,294
LP-5 ₄₀	0,4	0,78	0,312
LP-6 ₂₀	0,2	1,88	0,376
Média			0,33
Desvio padrão			0,04

Conhecendo o valor médio da constante de dessorção de NH_3 para a profundidade de 1m (Tabela 4.12), é possível, recalculando com o auxílio da Equação (4.1), as constantes de dessorção para as lagoas LP-4,₆₀, LP-5,₄₀ e LP-6,₂₀ com profundidades de 0,6, 0,4 e 0,2 m, respectivamente (Ver Tabela 4.13). As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram graficamente os dados experimentais.

Tabela 4.13 – Valores calculados das constantes de dessorção de amônia para as lagoas alimentadas com água.

Lagoa	Profundidade (m)	K_{NH_3} (dia ⁻¹)
LP-4	0,6	0,55
LP-5	0,4	0,82
LP-6	0,2	1,64

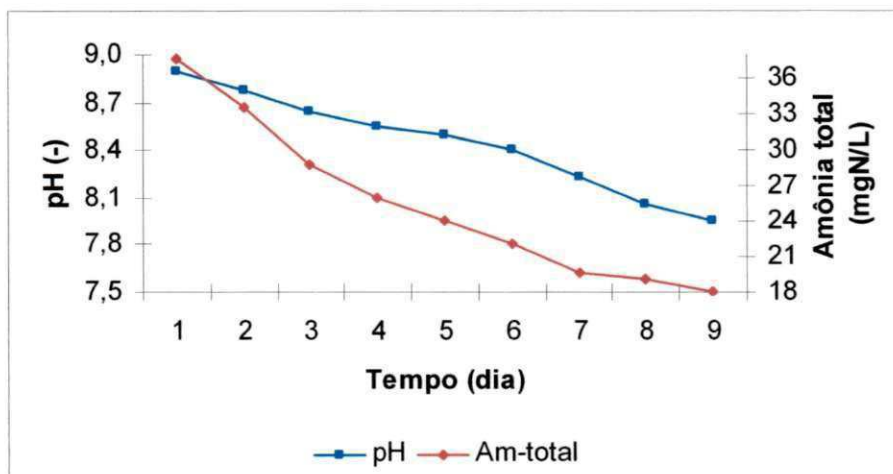


Figura 4.7 – Influência da dessorção de amônia sobre o valor de pH em função do tempo na lagoa LP-4,₆₀ com profundidade de 0,6 m, em regime de batelada, utilizando água.

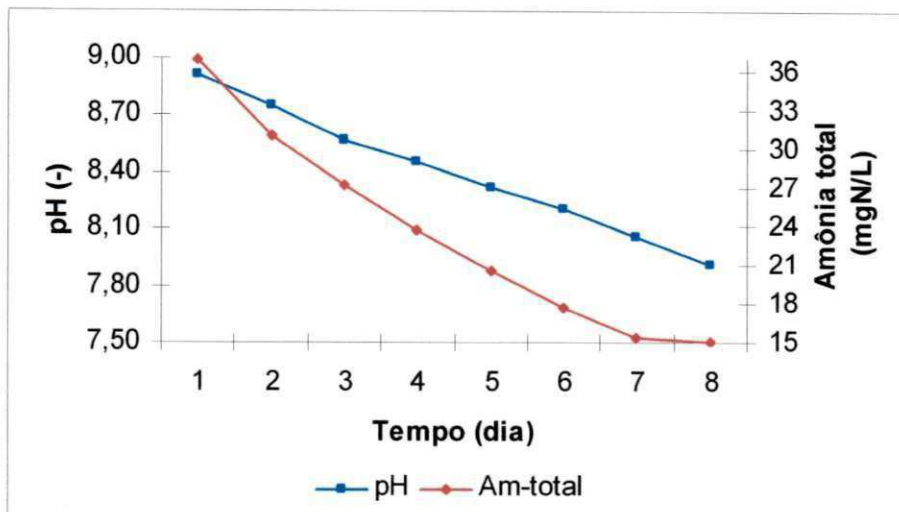


Figura 4.8 – Influência da dessorção de amônia sobre o valor de pH em função do tempo na lagoa LP-5,40 com profundidade de 0,4 m, em regime de batelada, utilizando água.

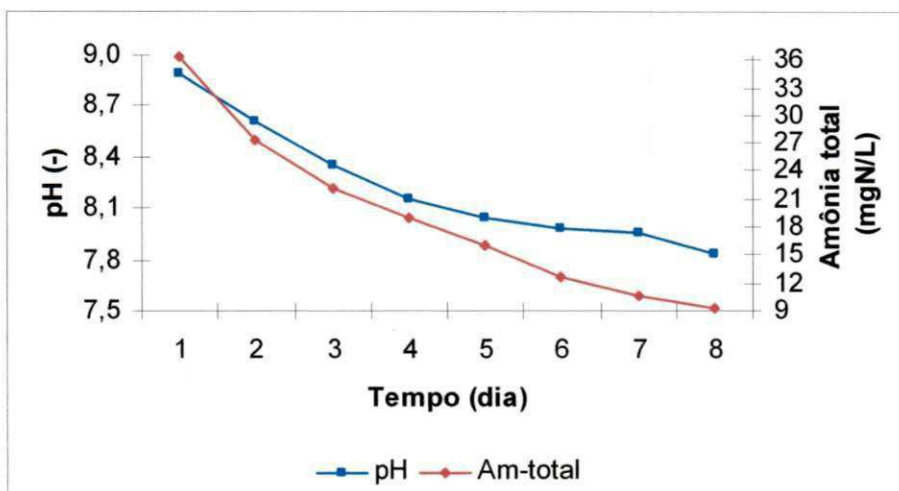


Figura 4.9 – Influência da dessorção de amônia sobre o valor de pH em função do tempo na lagoa LP-6,20 com profundidade de 0,2 m, em regime de batelada, utilizando água.

4.3 Absorção de oxigênio

Para avaliar a constante de absorção de oxigênio atmosférico em lagoas de polimento foi utilizada a lagoa (LP-7,60) com profundidade de 0,6 m, operada em regime de batelada (experimento 3). O experimento foi realizado no dia 29/07/04, num período de 24 horas. O parâmetro analisado foi o oxigênio dissolvido, utilizando o método respirométrico com leituras on-line durante todo o experimento.

Para o efeito da absorção de oxigênio foi usada água desoxigenada na qual foi observado o aumento de oxigênio ao longo do tempo conforme a Lei de Fick (a taxa de transferência é proporcional à diferença existente entre a concentração de saturação de oxigênio e a concentração de O_2 na água).

Dessa forma, foi determinada a constante de absorção de oxigênio atmosférico a partir da Equação 2.4. Com o auxílio dessa equação foi possível determinar a relação entre o logaritmo natural da razão da diferença entre a concentração de saturação de oxigênio ($\pm 7,5 \text{ mgO}_2/\text{L}$) e aquela existente na fase líquida pela diferença entre a concentração de saturação e a concentração inicial de OD, em função do tempo (reta em vermelho). O fator 0,054 que é a declividade da reta em azul, obtida pelo método dos mínimos quadrados, corresponde à constante de absorção.

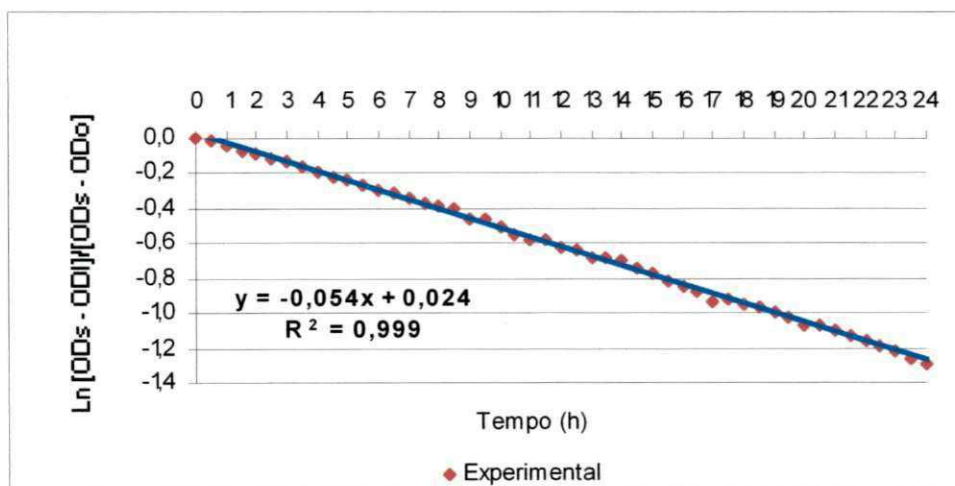


Figura 4.10 – Valores do logaritmo natural de oxigênio dissolvido em função do tempo para obtenção da constante de absorção de oxigênio atmosférico na lagoa LP-7,60 com profundidade de 0,6 m.

O valor da constante de absorção de oxigênio atmosférico para a lagoa LP-7,60 com profundidade de 0,6m foi de $0,054 \text{ h}^{-1}$. A partir deste valor foi possível determinar, com o auxílio da Equação 4.1, a constante de absorção para a profundidade de 1m ($K_{\text{abs}1\text{m}} = 0,033 \text{ h}^{-1}$). Com o valor calculado da constante de absorção para a profundidade de 1m e com o auxílio da Equação 4.1 foram determinadas as constantes de absorção para as profundidades de 0,4 e 0,2 m, conforme apresentado na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Valores calculados das constantes de absorção de oxigênio atmosférico para as profundidades de 0,4 m e 0,2 m, e o valor experimental para a profundidade de 0,6m. .

Profundidade (m)	K_{abs} (dia ⁻¹)
0,6	0,054
0,4	0,081
0,2	0,163

4.4 Lagoa de polimento: avaliação de todos os processos

Após os testes específicos para a determinação da constante de dessorção de NH₃ e CO₂ e da constante de absorção de oxigênio atmosférico no meio líquido de lagoas foram realizados testes onde estes processos se desenvolveram juntamente com o consumo biológico de CO₂ pelo fitoplâncton na fotossíntese (experimento 4). Dessa forma, foi usada a lagoa LP-8,₆₀ com profundidade de 0,6m, a lagoa LP-9,₄₀ com 0,4 m de profundidade e, finalmente, a lagoa LP-10,₂₀ com profundidade de 0,2 m as quais foram operadas em regime de batelada e cujas características físicas se encontram na Tabela 3.1. Nessas lagoas foi inoculado efluente de uma lagoa de polimento, em escala piloto, operada com fluxo contínuo com um tempo de permanência de três dias. O tempo de permanência nesta lagoa foi suficiente para garantir uma concentração de clorofila “a” em torno de 1000 µg/L, e, assim, acelerar o processos de fotossíntese nas três lagoas (LP-8,₆₀, LP-9,₄₀ e LP-10,₂₀) operadas em bateladas.

O consumo biológico de CO₂ durante a fotossíntese foi medido indiretamente a partir da produção de OD nas mesmas, sendo que, por sua vez, esse oxigênio era determinado pela introdução de sulfito de sódio para a sua redução. A produção de oxigênio era determinada pelo método respirométrico, sendo a leitura obtida on-line. Para minimizar o efeito da absorção de oxigênio do ar procurou-se manter a concentração de oxigênio dissolvido perto da concentração de saturação. Este controle foi realizado mediante a adição de uma solução de sulfito de sódio à lagoa toda vez que a concentração de OD extrapolasse um valor máximo pré-estabelecida, geralmente igual a 8 mgOD.L⁻¹. A adição de OD era interrompida

quando a concentração de OD medida chegava a um mínimo pré estabelecido, geralmente 7 mgOD.L^{-1} . Naturalmente este controle só era possível quando havia fotossíntese: de noite a concentração de OD caía e ocorria absorção de OD.

A taxa de produção de oxigênio nas lagoas para aumentar a concentração mínima até a máxima foi determinada através de leituras on-line pelo respirômetro. Assim foram obtidos dados da produção fotossintética de oxigênio e, portanto, do consumo biológico de dióxido de carbono.

Os parâmetros analisados nestas etapas foram não somente a alcalinidade e o pH, que permitiu a avaliação do deslocamento do ponto de equilíbrio químico no diagrama de Deffeyes, mas também amônia total, fósforo, cálcio e clorofila "a".

Os experimentos foram realizados nos períodos de 24/08/04 a 05/09/04 para lagoa LP-8,₆₀ com profundidade de 0,6 m, 20/10/04 a 24/10/04 para lagoa LP-10,₂₀ com 0,2 m de profundidade e na lagoa LP-9,₄₀ com profundidade de 0,4 m, no período de 05/11/04 a 15/11/04.

As Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17 contêm os dados das lagoas LP-8,₆₀, LP-9,₄₀ e LP-10,₂₀ com profundidade de 0,6, 0,4 e 0,2 m, respectivamente. Os valores nas colunas de 1 a 19 correspondem a:

- data da realização dos testes;
- período percorrido desde o início do teste (dia);
- pH da lagoa observado;
- concentração de amônia total (ionizada e gasosa) em mgN.L^{-1} ;
- alcalinidade da massa líquida da lagoa (meq.L^{-1});
- concentração acumulada de oxigênio produzido na lagoa em $\text{mmolO}_2.\text{L}^{-1}$;
- acidez acumulada em meq.L^{-1} , calculada a partir da Equação (2.23) e dos valores experimentais de pH e alcalinidade;

- concentração de CO_2 na massa líquida da lagoa em mmol.L^{-1} , calculada com o auxílio da Equação (2.25) e dos valores de alcalinidade e de pH obtidos analiticamente;
- concentração de amônia gasosa em mmol.L^{-1} , calculada a partir da Equação 2.34;
- taxa de dessorção de CO_2 obtida em $\text{mmol.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, estimada a partir da variação das espécies carbônicas e calculada utilizando o valor da constante de dessorção de CO_2 (Tabela 4.8) e a diferença entre a concentração de CO_2 existente na fase líquida $[\text{CO}_2]_{\text{liq}}$ (colunas 8) e a concentração de saturação de dióxido de carbono $[\text{CO}_2]_s$ ($0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$) conforme a Equação 2.28;
- taxa de dessorção de amônia ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$) calculada com o auxílio da Equação 2.32, obtida a partir do valor da constante de dessorção de amônia (Tabela 4.13) e a concentração da amônia gasosa (coluna 9);
- taxa de consumo biológico de CO_2 em $\text{mmol.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (igual ao equivalente em oxigênio produzido), obtida pela variação diária da concentração de oxigênio dissolvido (coluna 6) ao longo do experimento;
- variação teórica da alcalinidade em $\text{mmol.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (sabendo-se que em lagoa de polimento a alcalinidade é afetada pelo processo de remoção de amônia), sendo essa variação proporcional a taxa de dessorção da amônia (coluna 11) conforme a Equação 2.42;
- variação teórica da acidez, devido à influência da dessorção de NH_3 e da produção de oxigênio (por extensão o equivalente em CO_2 consumido) e calculada com base na estequiometria utilizando a Equação 2.44, obtida em $\text{mmol.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$;
- variação teórica da amônia em $\text{mmol.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, calculada a partir da constante de dessorção de amônia (apresentada para diferentes profundidades na Tabela 4.13) e a média da variação diária da amônia gasosa ($(\text{NH}_3\text{gás no tempo } 0 + \text{NH}_3\text{ gás no tempo } t)/2$) (coluna 9);

- a concentração de amônia total teórica em mmol.L^{-1} , calculada pelo somatória da amônia total originalmente presente na lagoa e a variação da amônia (coluna 15) em função do tempo;
- a alcalinidade teórica em meq.L^{-1} , calculada como a somatória da alcalinidade original na lagoa e a variação da alcalinidade (coluna 13) a partir da taxa de dessorção da amônia;
- a acidez teórica em meq.L^{-1} , calculada a partir da somatória entre a acidez originalmente presente na lagoa e a variação da acidez (coluna 14) devido a influência de dessorção da NH_3 e remoção de CO_2 (equivalente a produção de oxigênio);
- o pH teórico: este pode ser calculado a partir dos valores conhecidos de alcalinidade e acidez teóricos usando-se a expressão de Deffeyes conforme a Equação 2.23, ou mesmo através do diagrama de Deffeyes já citado na seção 2.5, sendo o diagrama apresentado na Figura 2.4.

Conforme as Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17 têm-se os valores experimentais e teóricos da amônia total, alcalinidade, acidez e pH (colunas 4, 5, 7 e 3 (experimentais)) e nas colunas (16, 17, 18 e 19 (teóricos)) em função do tempo para as profundidades de 0,6, 0,4 e 0,2 m, respectivamente. As relações entre os valores experimentais e teóricos desses parâmetros devido aos processos de dessorção de amônia e remoção (física e biológica) de CO_2 estão apresentados nas Figuras 4.11 a 4.13.

Tabela 4.15 – Valores de pH, concentração de amônia, alcalinidade, acidez e oxigênio dissolvido em função do tempo na lagoa de batelada com profundidade de 0,6 m, obtidos no período de 24 de agosto de 2004 a 05 de setembro de 2004.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Data	Tempo (dia)	pH (-)	NH ₃ Total mmol/L	Alc.HCO ₃ ⁻ meq/L	OD Acum. mmol/L	Acidez meq/L	CO ₂ liq. mmol/L	NH ₃ gás mmol/L	Rdco ₂ mmol/L/d	RdNH ₃ mmol/L/d	Rfoto mmol/L/d	Δalc mmol/Ld	Δ ac mmol/Ld	Δam mmol/Ld	am mmol/L	Alc Teo meq/L	Ac Teo meq/L	pH Teo (-)
24/08/04	0	7,71	2,18	6,37	0,00	6,90	0,27	0,09	0,148	0,05	-	-	-	-	2,18	6,37	6,90	7,71
25/08/04	1	7,76	1,93	5,76	0,18	6,18	0,21	0,08	0,118	0,05	0,18	-0,05	-0,55	-0,05	2,13	6,32	6,35	8,30
26/08/04	2	8,05	1,85	5,69	0,44	5,90	0,11	0,15	0,057	0,08	0,26	-0,08	-0,55	-0,06	2,07	6,24	5,80	8,99
27/08/04	3	8,25	1,69	5,36	0,59	5,49	0,06	0,21	0,032	0,11	0,15	-0,11	-0,25	-0,10	1,97	6,13	5,56	9,06
28/08/04	4	8,41	1,62	5,08	0,84	5,17	0,04	0,28	0,019	0,15	0,25	-0,15	-0,38	-0,13	1,84	5,98	5,17	9,24
29/08/04	5	8,67	1,36	4,77	1,04	4,81	0,02	0,37	0,007	0,20	0,20	-0,20	-0,21	-0,18	1,66	5,77	4,97	9,24
30/08/04	6	8,83	1,14	4,44	1,15	4,46	0,01	0,40	0,002	0,22	0,11	-0,22	-0,01	-0,21	1,45	5,55	4,96	9,18
31/08/04	7	8,84	0,96	4,23	1,36	4,26	0,01	0,34	0,002	0,19	0,22	-0,19	-0,25	-0,20	1,25	5,37	4,71	9,20
01/09/04	8	8,84	0,86	4,06	1,49	4,09	0,01	0,30	0,001	0,17	0,13	-0,17	-0,09	-0,18	1,07	5,20	4,61	9,15
02/09/04	9	8,84	0,72	3,81	1,65	3,84	0,01	0,25	0,001	0,14	0,16	-0,14	-0,17	-0,15	0,91	5,06	4,44	9,18
03/09/04	10	8,86	0,62	3,81	1,87	3,83	0,01	0,22	0,001	0,12	0,22	-0,12	-0,33	-0,13	0,78	4,94	4,12	9,35
04/09/04	11	9,01	0,49	3,70	2,06	3,71	0,01	0,22	-0,001	0,12	0,19	-0,12	-0,26	-0,12	0,66	4,82	3,85	9,45
05/09/04	12	9,11	0,38	3,58	2,16	3,59	0,01	0,19	-0,002	0,11	0,10	-0,11	-0,09	-0,11	0,55	4,71	3,76	9,42

Tabela 4.16 – Valores de pH, concentração de amônia, alcalinidade, acidez e oxigênio dissolvido em função do tempo na lagoa de batelada com profundidade de 0,4 m, obtidos no período de 05 a 15 de novembro de 2004.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Tempo	pH	NH ₃	Alc. _{HCO₃⁻}	OD	Acidez	CO ₂ liq.	NH ₃	Rd _{CO₂}	Rd _{NH₃}	R _{foto}	Δalc	Δ ac	Δam	NH ₃ total	Alc	Ac	pH (-)
Data		Total		Acum.				gás							Teo	Teo	Teo	Teo
	(dia)	(-)	mmol/L	meq/L	mmol/L	meq/L	mmol/L	mmo/L	mmol/L/d	mmol/L/d	mmol/L/d	mmol/L/d	mmol/L/d	mmol/Ld	mmol/L	meq/L	meq/L	(-)
05/11/04	0	7,90	2,90	6,35	0,09	6,69	0,17	0,17	0,140	0,14	-	-	-	-	2,90	6,35	6,69	7,90
06/11/04	1	8,21	2,49	5,60	0,58	5,75	0,07	0,28	0,056	0,23	0,48	-0,23	-0,84	-0,26	2,64	6,12	5,86	8,70
07/11/04	2	8,24	2,13	5,05	0,62	5,17	0,06	0,26	0,045	0,21	0,05	-0,21	0,02	-0,34	2,30	5,91	5,88	8,40
08/11/04	3	8,35	1,80	4,78	0,83	4,87	0,05	0,27	0,031	0,22	0,21	-0,22	-0,26	-0,32	1,98	5,68	5,62	8,40
09/11/04	4	8,65	1,51	4,52	1,32	4,56	0,02	0,39	0,010	0,32	0,49	-0,32	-0,68	-0,38	1,59	5,36	4,95	8,90
10/11/04	5	8,84	1,20	4,18	1,66	4,21	0,01	0,42	0,003	0,35	0,34	-0,35	-0,33	-0,50	1,09	5,01	4,61	8,99
11/11/04	6	8,99	0,87	3,76	2,28	3,78	0,01	0,38	-0,002	0,31	0,62	-0,31	-0,93	-0,50	0,59	4,70	3,68	9,45
12/11/04	7	9,18	0,58	3,51	2,43	3,52	0,00	0,32	-0,004	0,26	0,14	-0,26	-0,01	-0,44	0,15	4,44	3,67	9,35
13/11/04	8	9,17	0,38	3,27	2,73	3,28	0,00	0,20	-0,005	0,17	0,31	-0,17	-0,44	-0,34	-0,20	4,27	3,23	9,55
14/11/04	9	9,34	0,22	3,03	3,17	3,03	0,00	0,14	-0,006	0,11	0,44	-0,11	-0,74	-0,22	-0,42	4,16	2,48	9,82
15/11/04	10	9,42	0,12	2,83	3,65	2,83	0,00	0,08	-0,007	0,06	0,48	-0,06	-0,87	-0,15	-0,57	4,10	1,61	10,20

Tabela 4.17 – Valores de pH, concentração de amônia, alcalinidade, acidez e oxigênio dissolvido em função do tempo na lagoa de batelada com profundidade de 0,2 m, obtidos no período de 20 a 24 de outubro de 2004.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Data	Tempo	pH	NH ₃	Alc.HCO ₃ ⁻	OD	Acidez	CO ₂ líq.	NH ₃	RdCO ₂	RdNH ₃	R _{foto}	Δalc	Δ ac	Δam	am	Alc	Ac	pH (-)
		Total		Acum.				gás							Teo	Teo	Teo	Teo
	(dia)	(-)	mmol/L	meq/L	mmol/L	meq/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L/d	mmol/L/d	mmol/L/d	mmol/L/d	mmol/L/d	mmol/L/d	mmol/L	meq/L	meq/L	(-)
20/10/04	0	8,04	2,45	6,10	0,23	6,34	0,119	0,20	0,190	0,32	-	-	-	-	2,45	6,10	6,34	8,04
21/10/04	1	8,47	1,80	5,23	1,08	5,31	0,038	0,34	0,049	0,56	0,85	-0,56	-1,24	-0,44	2,01	5,54	5,10	8,89
22/10/04	2	8,88	1,09	4,28	2,24	4,30	0,012	0,41	0,004	0,67	1,16	-0,67	-1,66	-0,62	1,39	4,87	3,44	9,68
23/10/04	3	9,19	0,46	3,62	3,06	3,63	0,005	0,25	-0,009	0,42	0,82	-0,42	-1,21	-0,54	0,85	4,45	2,24	10,00
24/10/04	4	9,37	0,20	3,09	3,50	3,10	0,003	0,13	-0,012	0,21	0,44	-0,21	-0,65	-0,31	0,54	4,24	1,59	10,22

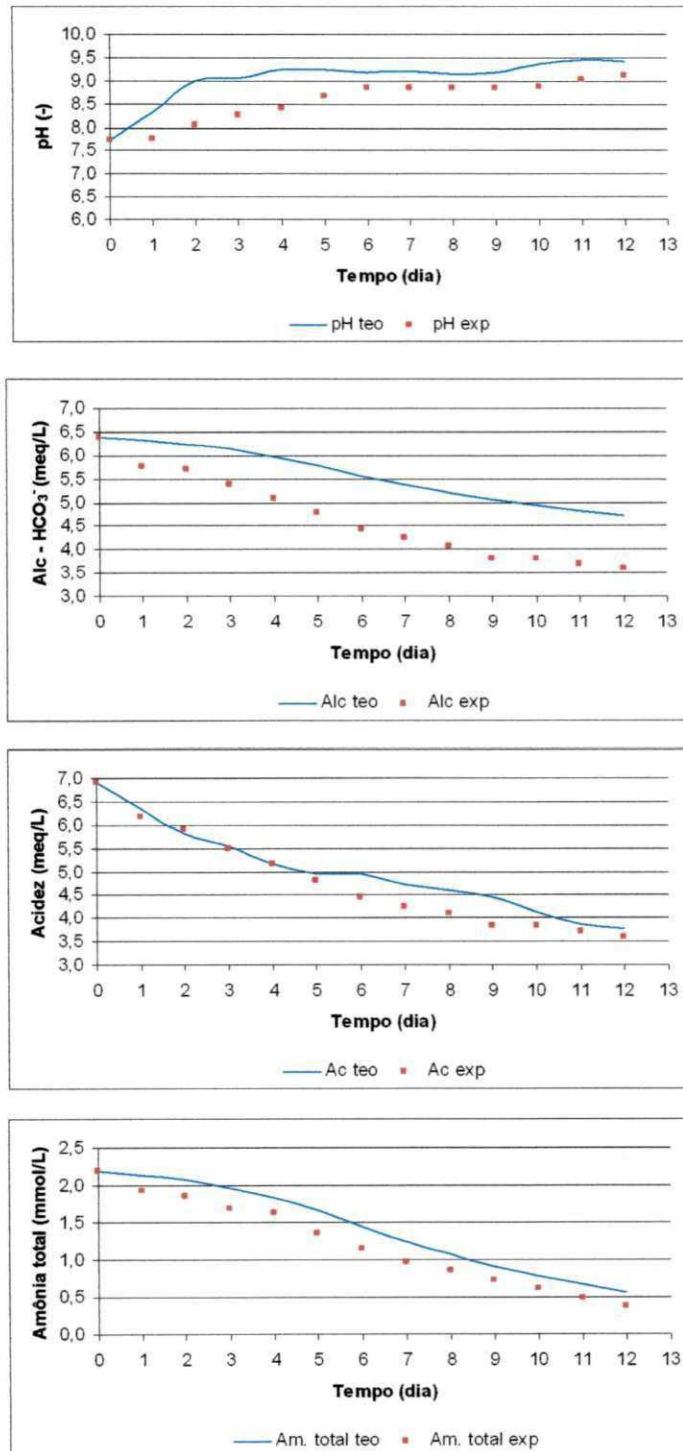


Figura 4.11 – Valores experimentais (em vermelho) e teóricos (em azul) do pH, alcalinidade de bicarbonato acidez e amônia total na lagoa LP-8,₆₀ em regime de batelada com profundidade de 0,6 m (dados da Tabela 4.15).

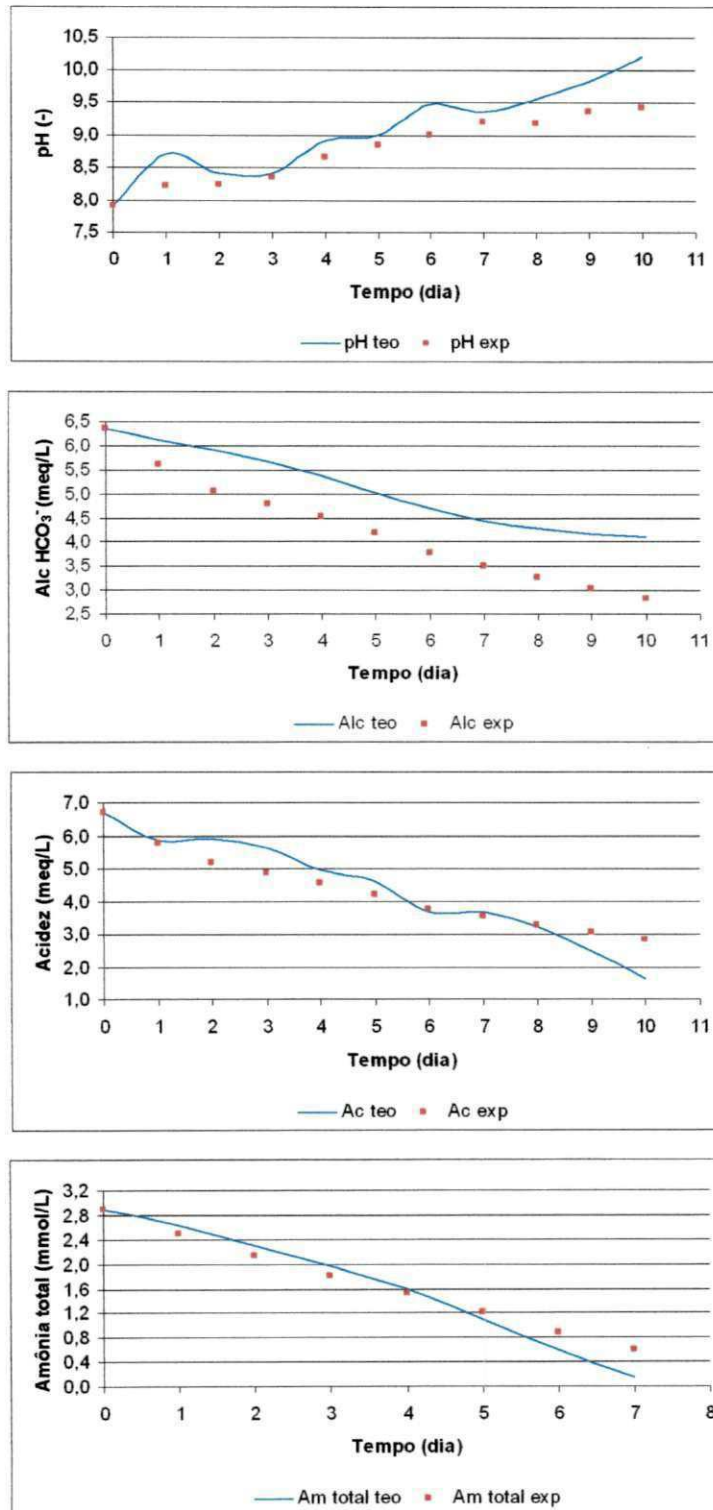


Figura 4.12 – Valores experimentais (em vermelho) e teóricos (em azul) de pH, alcalinidade de bicarbonato, acidez e amônia total na lagoa LP-9_{,40} em regime de batelada com profundidade de 0,4 m (dados da Tabela 4.16).

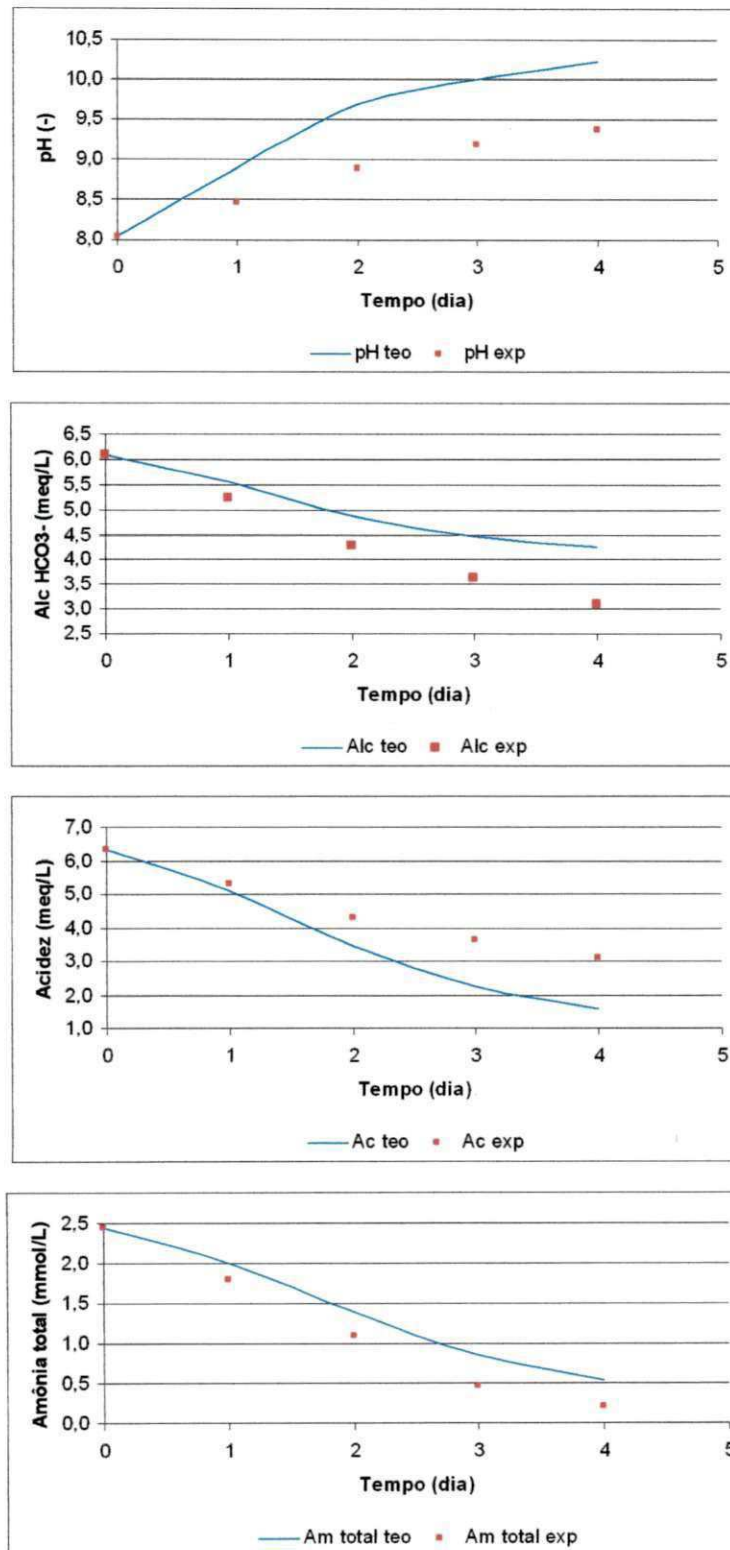


Figura 4.13 – Valores experimentais (em vermelho) e teóricos (em azul) de pH, alcalinidade de bicarbonato, acidez e amônia total na lagoa LP-10₂₀ em regime de batelada com profundidade de 0,2 m (dados da Tabela 4.17).

Durante a realização do Experimento 4, também foram analisados outros parâmetros que podem influenciar o sistema carbônico como pH, clorofila "a", fósforo total, ortofosfato solúvel e cálcio, apresentados nas Tabelas 4.18, 4.19 e 4.20. A temperatura média das lagoas operadas nesse experimento variou conforme a profundidade, com valor médio aproximado de 25°C.

Observa-se nas Tabelas 4.18, 4.19 e 4.20 que o aumento de pH nas lagoas não foi suficiente para haver a precipitação de cálcio na forma de carbonato que só ocorre em valores de pH acima de 9,5. Todavia, foi suficiente para haver uma eficiência de remoção de fósforo total e ortofosfato solúvel de 37% e 26% para a lagoa LP-8,₆₀, 32% e 26% para a lagoa LP-9,₄₀ e finalmente para a lagoa LP-10,₂₀ uma eficiência de 34% e 39%, respectivamente.

Os valores de clorofila "a" mostram que quanto menor a profundidade da lagoa maior é a concentração desse pigmento e menor é o tempo necessário para o pH atingir valores maiores que 9.

Tabela 4.18 – Valores experimentais de pH, clorofila "a", fósforo total, ortofosfato solúvel e cálcio nos diferentes dias para a lagoa LP-8,₆₀ com profundidade de 0,6 m, operada no período de 24 de agosto a 05 de setembro de 2004.

Tempo (dia)	pH (-)	CLA "a" (µg/l)	Cálcio (mgCa/l)	P-total (mgP/l)	P-solúvel (mgP/l)
0	7,71	1023	124	6,2	3,9
1	7,76	1330	124	5,7	3,6
2	8,05	1475	124	5,7	3,4
3	8,25	1491	124	4,5	3,7
4	8,41	1429	123	5,0	3,8
5	8,67	1136	122	4,6	3,6
6	8,83	678	124	-	3,3
7	8,84	361	124	3,9	3,4
8	8,84	182	124	-	3,4
9	8,84	382	122	-	-
10	8,86	449	122	3,6	3,2
11	9,01	753	123	3,8	3,0
12	9,11	1010	123	3,9	2,9

Tabela 4.19 – Valores experimentais de pH, clorofila “a”, fósforo total, ortofosfato solúvel e cálcio nos diferentes dias para a lagoa LP-9_{,40} com profundidade de 0,4 m, operada no período de 05 a 15 de novembro de 2004.

Tempo (dia)	pH (-)	CLA “a” (µg/l)	Cálcio (mgCa/l)	P-total (mgP/l)	P-solúvel (mgP/l)
0	7,90	1340	116	8,1	5,1
1	8,21	1912	116	7,6	4,1
2	8,24	1340	116	6,8	4,3
3	8,35	722	116	7,4	4,8
4	8,65	818	116	6,6	5,0
5	8,84	995	116	6,1	4,8
6	8,99	1522	116	6,4	4,7
7	9,18	1101	115	6,1	4,6
8	9,17	1029	113	5,8	4,3
9	9,34	1210	113	5,7	4,0
10	9,42	1231	113	5,5	3,8

Tabela 4.20 – Valores experimentais de pH, clorofila “a”, fósforo total, ortofosfato solúvel e cálcio nos diferentes dias para a lagoa LP-10_{,20} com profundidade de 0,2 m, operada no período de 20 a 24 de outubro de 2004.

Tempo (dia)	pH (-)	CLA “a” (µg/l)	Cálcio (mgCa/l)	P-total (mgP/l)	P-solúvel (mgP/l)
0	8,04	2410	116	7,3	5,3
1	8,47	1613	116	6,8	4,5
2	8,88	2686	116	6,3	4,5
3	9,19	2421	116	6,1	4,1
4	9,37	1704	116	4,8	3,2

5.0 DISCUSSÃO

5.1 *Introdução*

Em capítulos anteriores ficou evidenciado que lagoas de polimento são projetadas para remoção de patógenos podendo remover, também, nitrogênio e fósforo. O decaimento de microrganismos, notadamente bactérias, dá-se com o tempo, sendo a taxa com que ele ocorre dependente de fatores ambientais como, por exemplo, pH. Valores altos de pH aumentam a taxa de decaimento de microrganismos e possibilitam a dessorção de amônia, podendo também haver precipitação de fósforo. Em trabalhos anteriores ficou demonstrado que a redução da acidez de dióxido de carbono (CO_2) por dessorção e fotossíntese e a redução da amônia (NH_3) por dessorção são os principais processos que influem diretamente sobre o valor do pH em lagoas. Quando se sabe a velocidade com que esses processos ocorrem é possível estimar o tempo de detenção necessário para se atingir um determinado valor do pH.

Nesta dissertação foram desenvolvidos métodos para determinar a velocidade com que os processos físico de dessorção e biológico de fotossíntese ocorrem. Para tal foram usadas lagoas, operadas em regime de bateladas, com 0,60, 0,40 e 0,20 metro de profundidade. Essas profundidades foram escolhidas porque já tinha sido estabelecido, em estudos preliminares, que em lagoas com profundidades acima de 0,60 m as mudanças no valor do pH são muito pequenas mesmo para tempos de detenção hidráulica longos, como de 1 mês.

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos de quatro experimentos realizados, referentes à determinação das taxas de dessorção de CO_2 e NH_3 , utilização biológica de CO_2 e absorção de O_2 .

5.2 *Sobre a constante de dessorção de CO_2*

A Lei de Fick prevê uma relação proporcional entre a taxa de dessorção de CO_2 de lagoas e o grau de supersaturação, isto, é a diferença entre a concentração de CO_2 na lagoa e a concentração de saturação. A constante de proporcionalidade é a

constante de dessorção. Os resultados experimentais mostraram que, de fato, a dessorção de CO_2 , em lagoas, ocorre de acordo com a lei de Fick. A dessorção é um processo que é limitado pela área de contato entre as fases líquida (água na lagoa) e gasosa (atmosfera), isto é, para um mesmo volume, quanto maior a profundidade da fase líquida menor a área de contato e conseqüentemente menor a possibilidade do gás CO_2 dessorver. Os dados experimentais das constantes para a profundidade de 0,6m apresentados na Tabela 4.7 e os valores calculados para diferentes profundidades apresentados na Tabela 4.8 mostram claramente que há uma relação entre o valor da constante de dessorção e a profundidade da lagoa (Equação 4.1). Observa-se que existe uma relação inversamente proporcional entre a profundidade e a constante de dessorção de CO_2 .

Os resultados obtidos também mostram que a remoção física de CO_2 tem efeito direto sobre o valor da acidez e conseqüentemente do pH, sem afetar a alcalinidade. As Tabelas 4.1 a 4.6 e as Figuras 4.1 a 4.6 mostram o efeito da dessorção de CO_2 sobre a acidez. A pequena variação observada da alcalinidade possivelmente de ser atribuída à volatilização parcial de gás amônia à atmosfera. O aumento no valor do pH de 6,2 para aproximadamente 7,5, observado durante o experimento em decorrência do processo de dessorção de CO_2 , deve ter contribuído para tal fato.

Conforme os resultados das constantes de dessorção de CO_2 apresentados na Tabela 4.7, o mecanismo de remoção física de CO_2 em lagoas alimentadas com água e em lagoas alimentadas com efluente pré-tratado anaerobicamente ocorre semelhantemente, não havendo diferenças significativas nos valores das constantes de dessorção. Também, foi observado que, as lagoas mantidas agitadas suavemente durante o experimento não influenciou nos resultados das constantes de dessorção de CO_2 , visto que, os valores observados das constantes de dessorção tiveram uma boa semelhança com os valores observados para as lagoas que foram mantidas agitadas suavemente apenas no momento da medição de pH e temperatura.

Na Figura 5.1 se observa a relação entre a taxa de dessorção de CO_2 e o pH para diferentes profundidades da lagoa. Uma alcalinidade de 7meq/L (350 ppm CaCO_3 foi adotada). Ao relacionar o pH com a remoção de CO_2 , percebe-se que a remoção física de CO_2 ocorre a valores de pH baixo (< 7 a 7,5), ficando lenta para

valores acima de 7,5. Conforme o exemplo, para um pH acima de 9 a taxa se torna negativa porque a água deixa de ser supersaturada. .

Na mesma Figura 5.1 também foi *plotada* a taxa de consumo de CO_2 pela fotossíntese (retas interrompidas) para várias taxas de produção de oxigênio (TPO). A taxa de remoção biológica de CO_2 depende diretamente da taxa de produção de O_2 que, por sua vez, depende da taxa de fotossíntese. A remoção biológica devido à fotossíntese é mais importante que a dessorção na faixa de pH elevada. A remoção biológica de CO_2 será necessária para elevar o pH a valores onde a remoção de nutrientes (especialmente nitrogênio e fósforo) se torna viável. Um pré-tratamento anaeróbio eficiente resulta num efluente com baixa concentração de matéria orgânica o que diminui a demanda de OD na unidade de pós - tratamento seguinte, favorecendo a ocorrência da fotossíntese a uma alta taxa.

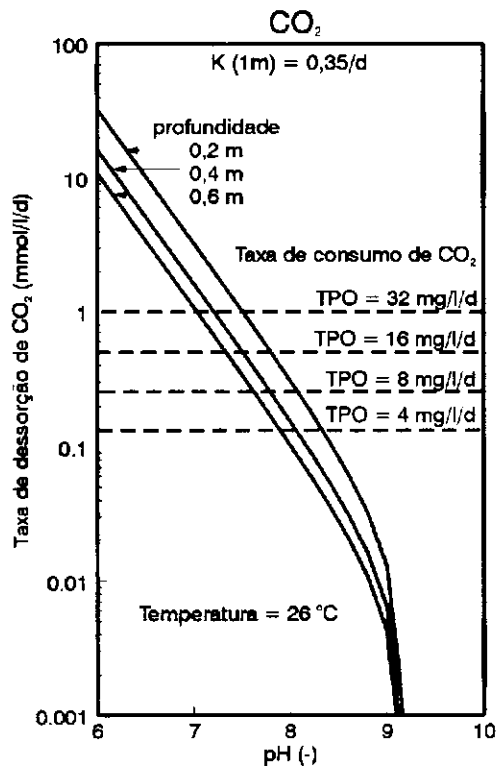


Figura 5.1 - Taxa de dessorção de CO_2 em função do pH para diferentes profundidades

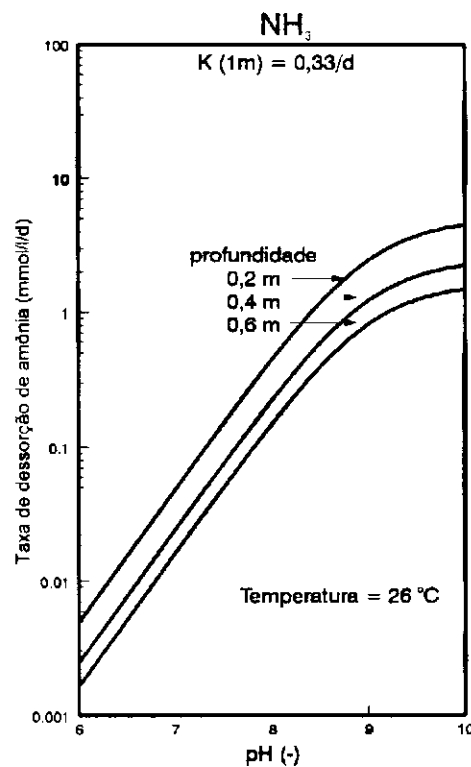


Figura 5.2 - Taxa de dessorção de amônia em função do pH para diferentes profundidades

Em lagoas de estabilização convencionais a taxa de produção de oxigênio dificilmente será maior que $4 \text{ mg.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ e, nestas condições, a remoção biológica de CO_2 é tão baixa que o estabelecimento de um pH elevado fica praticamente impossível.

5.3 Sobre a constante de dessorção de NH_3

Os resultados para obtenção da constante de dessorção de NH_3 podem ser tratados de uma maneira semelhante aos da dessorção de CO_2 . Os dados revelaram claramente que o valor da constante de dessorção de amônia é inversamente proporcional à profundidade da lagoa, isto é, quanto menor a profundidade da lagoa, maior a possibilidade da amônia se desprender da fase líquida e, em consequência, maior a velocidade de dessorção da amônia para a atmosfera. A Figura 5.2 mostra a taxa de dessorção em função do pH para lagoas de diferentes profundidades para uma concentração de amônia total de 3 mmol.L^{-1} .

A taxa de dessorção de amônia em lagoas de polimento depende de três parâmetros operacionais importantes: concentração de amônia total (ionizada + não ionizada), pH e profundidade da lagoa. A taxa de dessorção é diretamente proporcional à concentração da amônia não ionizada presente no meio líquido. A Figura 5.2 mostra que o estabelecimento de um pH elevado é condição necessária para haver uma boa taxa de dessorção.

5.4 Sobre a constante de absorção de oxigênio na lagoa de polimento

Em lagoas de polimento há tanta produção de oxigênio que, de dia, a fase líquida está supersaturada (ocorrendo inclusive dessorção de oxigênio da superfície da lagoa); a noite a concentração de OD diminui ficando muitas vezes próxima de zero. Nessas condições há absorção de oxigênio, cuja taxa pode ser determinada a partir de testes específicos em lagoas com água desoxigenada. A constante de absorção foi determinada em $0,81 \text{ dia}^{-1}$ para lagoas de 1m de profundidade. O valor baixo desta constante faz com que a taxa de absorção seja muito mais baixa que a taxa de produção de oxigênio e, para efeitos práticos, pode ser desprezada, embora tenha sido levado em consideração nos cálculos da taxa de consumo de CO_2 .

5.5 **Uso do Diagrama de Deffeyes para relacionar a alcalinidade, a acidez e o pH**

Nesta pesquisa, procurou-se estabelecer a possibilidade de prever a variação do pH em lagoas de polimento a partir da velocidade dos processos que o afetam: dessorção de NH_3 e CO_2 e consumo biológico de CO_2 , sendo este último avaliado a partir da produção de oxigênio (estequiometricamente para cada 1mmol de oxigênio produzido durante a fotossíntese haverá consumo de 1mmol de CO_2). O modelamento da variação se dá pela avaliação da variação dos dois parâmetros que definem o pH: a alcalinidade e a acidez na lagoa.

Esta afirmação pode ser consubstanciada melhor por um exemplo com auxílio do diagrama de Deffeyes. Na Figura 5.3 se observa o diagrama para a situação hipotética de se ter uma água residuária a ser tratada com um pH de 7,0 e uma alcalinidade de 350 ppm CaCO_3 (7 meq.L^{-1}), definindo o ponto iônico inicial que pode ser considerado típico para esgoto bruto ou esgoto digerido (ponto 1 na Fig. 5.3). Se a concentração de amônia a ser removida é 3 meq.L^{-1} e o pH final 9,2 (para assegurar uma boa remoção de amônia, vide Fig 5.2), pode-se determinar para as condições especificadas o novo ponto de equilíbrio caracterizado pelo valor do pH (9,2) e a nova alcalinidade que será 3 meq.L^{-1} menor que a inicial ($7-3 = 4 \text{ meq.L}^{-1}$): ponto 3 na Figura 5.3. Pela análise do diagrama da Figura 5.3 observa-se que só é possível obter água na condição de ponto 3 se houver redução da acidez de 10 meq.L^{-1} para $0,8 \text{ meq.L}^{-1}$, portanto de $9,2 \text{ meq.L}^{-1}$ ou seja de $9,2/2 = 4,6 \text{ mmolO}_2.\text{L}^{-1}$. A remoção da acidez em parte é para aumentar o pH mas outra parte (3 meq.L^{-1}) se deve a dessorção de amônia, um processo que introduz acidez na fase líquida (remoção de base forte). Assim sendo, sabe-se que a remoção da acidez deve ser o suficiente para deslocar o ponto de equilíbrio iônico da sua posição inicial (ponto 1) para o ponto 2, caracterizado por uma alcalinidade de 7 meq.L^{-1} e uma acidez de $0,8 \text{ meq.L}^{-1}$. No deslocamento do ponto de equilíbrio iônico do ponto 1 para o ponto 3, a água não passa necessariamente pela condição do ponto 2, porque a remoção de CO_2 e a dessorção de amônia ocorrem simultaneamente.

Parte dessa remoção será pela dessorção de CO_2 , uma vez que inicialmente a água residuária é supersaturada, mas outra parte da remoção terá de ser por fotossíntese. No exemplo, a remoção total de acidez seria a necessária para deslocar

o ponto de equilíbrio iônico inicial (ponto 1) para a situação do ponto 2, isto é de 9,2 meq.L⁻¹. No diagrama se vê que pela dessorção não pode haver uma redução maior que de 10 para 6,3 meq.L⁻¹, que caracteriza a saturação da água com CO₂.

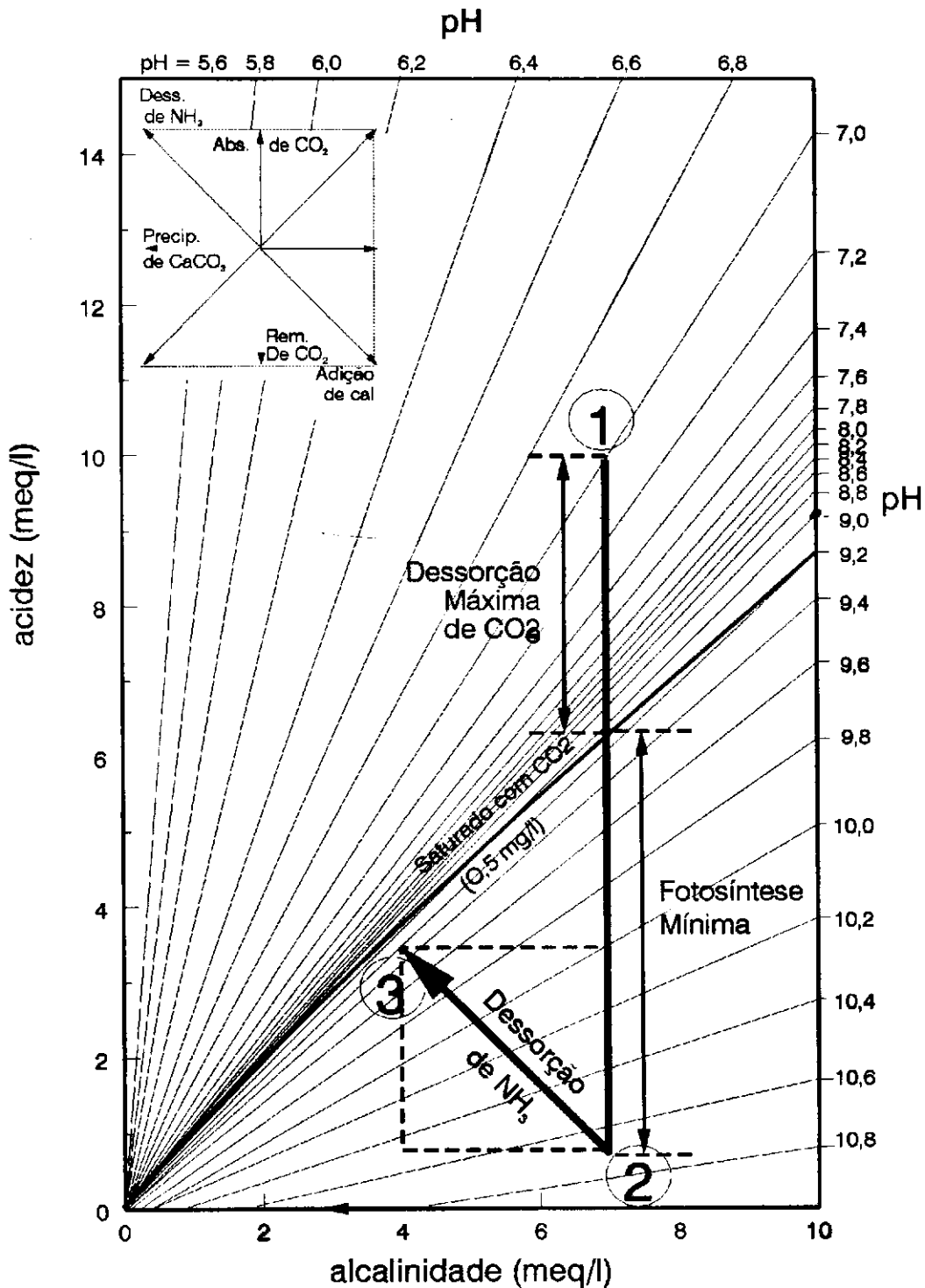


Figura 5.3: Diagrama de Deffeyes e a influência dos processos de dessorção de CO₂ e NH₃ e da fotossíntese sobre a alcalinidade, a acidez e o pH.

Portanto o restante da redução $6,3-0,8 = 5,5 \text{ meq.L}^{-1}$ ou $2,75 \text{ mmolCO}_2/\text{L}$ tem de ser removido pelo consumo biológico de CO_2 , porque os processos de remoção física e remoção biológica de CO_2 não são seqüenciais e sim simultâneos. Dessa forma, a redução da acidez pela dessorção sempre será menor que a indicada na Figura 5.3 e, conseqüentemente, o consumo biológico de CO_2 e a produção de oxigênio sempre terão de ser maiores. Para uma estimativa conservadora da necessidade de produção de oxigênio na lagoa que efetue o aumento do pH desejado, pode-se afirmar que a remoção da acidez por dessorção é insignificante em comparação com a remoção biológica de modo que toda a remoção de acidez é atribuída à fotossíntese.

No caso do exemplo para a remoção da acidez de $10-0,8 = 9,2 \text{ meq.L}^{-1}$, a remoção máxima por fotossíntese seria $9,2 \text{ meq.L}^{-1}$ ou $4,6 \text{ mmolCO}_2.\text{L}^{-1}$. Para tanto, seria necessária a produção de $4,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ ou 147mg.L^{-1} de oxigênio. Se, por exemplo, a taxa de produção de oxigênio fosse $10 \text{ mg.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, o tempo necessário para produzir os 147g.L^{-1} seria 15 dias. Nessas condições, estima-se, portanto, que seria possível remover o nitrogênio para um tempo mínimo de permanência de 15 dias na lagoa.

O valor do tempo de permanência no exemplo anterior depende basicamente de dois fatores: (1) a remoção de acidez necessária e (2) a taxa de remoção fotossintética de CO_2 que se possa atingir. A magnitude da remoção de CO_2 necessária depende principalmente da dessorção de amônia e da alcalinidade inicial. Na Figura 5.4 analisa-se graficamente a influência da dessorção de amônia. Para valores iniciais de pH e alcalinidade de $7,0 \text{ meq.L}^{-1}$, calculou-se a acidez a ser removida para atingir um pH de 9,2 para diferentes concentrações de NH_3 a serem removidas. Na medida em que a concentração removida de NH_3 aumenta de 1 para 4 meq.L^{-1} (14 a 56 mgN.L^{-1}), a acidez de CO_2 que deve ser removida aumenta de 4,8 para 7,5 meq.L^{-1} . Naturalmente a produção necessária de oxigênio e o tempo para esta produção também aumentam na mesma proporção. Portanto, o tempo necessário para a remoção de nitrogênio aumenta com a concentração de amônia que deve ser removida.

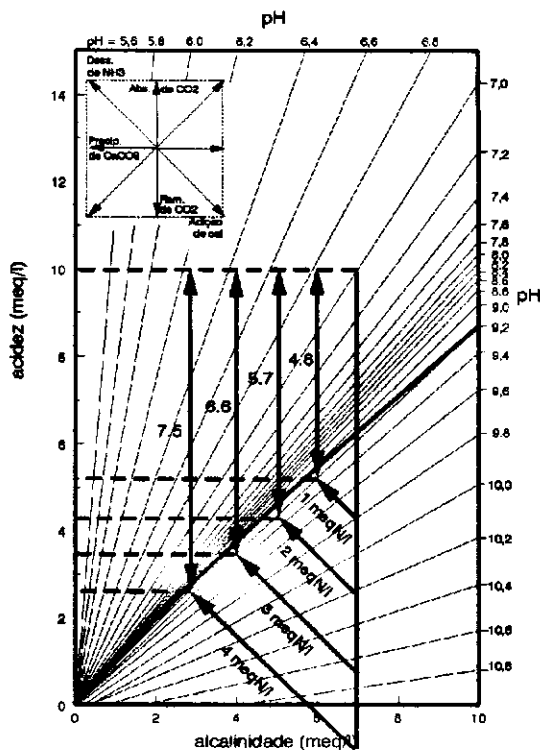


Figura 5.4 - Relação entre a acidez a ser removida para diferentes valores da concentração de amônia a ser dessorvida.

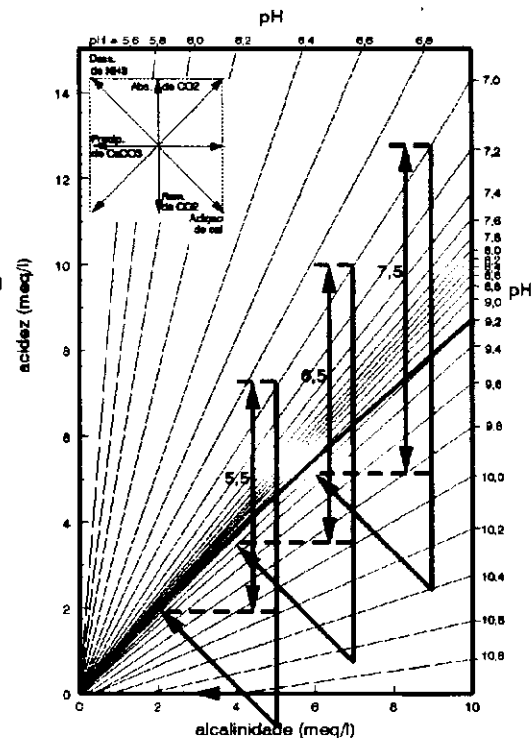


Figura 5.5 - Relação entre a alcalinidade inicial do esgoto e a acidez a ser removida.

Na Figura 5.5 observa-se a influência da alcalinidade inicial (valores de 5, 7 e 9 meq.L⁻¹, representando valores baixo, médio e alto para a alcalinidade em esgoto) para um pH inicial de 7,0 e uma dessorção de 3 meq.L⁻¹ de NH₃. Neste caso a acidez a ser removida também aumenta com a alcalinidade. Nas condições especificadas, observa-se um aumento da acidez a ser removida de 0,5 meq.L⁻¹ por aumento de 1 meq.L⁻¹ da alcalinidade inicial.

Para que prevaleça o consumo biológico de CO₂ sobre os outros processos, é necessário que a taxa de consumo fotossintético de CO₂ seja maior que a taxa de oxidação de material orgânico. Esta situação é mais provável de acontecer na medida em que a concentração de material orgânico na lagoa é menor porque (1) a demanda de oxigênio para oxidação se torna menor e (2) a baixa concentração de material orgânico tende a tornar a lagoa mais límpida, favorecendo a penetração de luz a maior profundidade e, portanto, acelerando a fotossíntese. Por estas razões o aumento do pH é mais facilmente observado em lagoas de polimento (com baixa

concentração de material orgânico) do que em lagoas de estabilização convencionais que recebem esgoto bruto.

Outro fator decisivo para estabelecer a viabilidade de se remover nitrogênio e fósforo é a taxa de consumo de CO_2 , que é determinada pela taxa de produção de oxigênio. Esta taxa depende basicamente de dois fatores: (1) a demanda de oxigênio para oxidação de material orgânico e (2) da taxa de produção fotossintética de oxigênio na lagoa, que, por sua vez, depende de vários fatores: intensidade da irradiação solar, transparência da lagoa de polimento, profundidade da lagoa e condições operacionais entre as quais as mais importantes são a temperatura e o pH.

6.0 CONCLUSÕES

- A remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) em lagoas de polimento que tratam efluentes digeridos ocorre quando há um aumento significativo no valor do pH, permitindo a dessorção de nitrogênio na forma de amônia e a precipitação de fósforo como hidroxiapatita.
- Os principais processos que alteram o sistema carbônico em lagoas de polimento são: a) remoção física e biológica de CO_2 e b) dessorção de amônia. Como resultado da ocorrência desses processos há um aumento do valor do pH.
- Os mecanismos de remoção de CO_2 e NH_3 afetam diretamente a alcalinidade e/ou acidez e, em consequência, o pH sofre variação. Estequiometricamente, para cada mol de H^+ produzido na lagoa devido à dessorção de amônia ocorre a diminuição da alcalinidade e um aumento proporcional na acidez de 1meq.L^{-1} , enquanto a remoção (física ou biológica) de CO_2 diminui a acidez em 2meq/L , sem alterar a alcalinidade.
- O processo que resulta num aumento do pH em lagoas de polimento é a remoção de CO_2 (por dessorção e por fotossíntese), sendo a remoção biológica de CO_2 mais importante para elevar o pH para valores maiores que 9, principalmente em lagoas rasas.
- A dessorção de amônia só ocorre com uma taxa significativa quando o pH aumenta para valores maiores que 8. A dessorção de NH_3 equivale à retirada de uma base forte da fase líquida e tende a baixar o valor do pH.
- A precipitação de CaCO_3 só ocorre de forma apreciável para valores de pH superiores a 9,5, que não foram observados nas lagoas de polimento investigadas.
- 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 for conhecida.

- O tempo requerido para atingir um determinado valor de pH em lagoas de polimento depende principalmente da taxa de consumo biológico de CO_2 , mas também é afetado pela magnitude da concentração de amônia a ser removida e a alcalinidade inicial.
- A taxa de dessorção de NH_3 e, semelhantemente, de CO_2 depende da profundidade da lagoa, ou seja, para um mesmo volume, quanto maior a profundidade da lagoa menor será o contato entre as fases líquida (água) e gasosa (ar) e, conseqüentemente, mais lenta será a taxa de dessorção.
- O uso de respirômetro do tipo aberto operando de forma semicontínua para a determinação de oxigênio dissolvido em lagoas de polimento, torna-se uma melhor opção quando se deseja determinar com mais precisão o consumo biológico de CO_2 na fotossíntese.
- Entre os fatores que influenciam a taxa de produção fotossintética de oxigênio as mais importantes são: a intensidade da luz solar, a transparência da fase líquida, a profundidade da lagoa, a concentração de material orgânico e as condições ambientais principalmente o pH e a temperatura.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA; AWWA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, D. C., American Public Health Association, American Water Works Association and Environmental Federation, 1995.

BUCHAUER, K. "A comparison of two simples titration procedures to determine volatile fatty acids in effluentes to waters and sludge treatment processes". *Water S. A.* 1(24): 1998. p. 49-59.

CAPRI, M. G. and MARAIS, G. V. R. **Anaerobic filter treatment of wine distillary waste**. Cape Town, University of Cape Town (1974).

CAVALCANTI, P. F. F., VAN HAANDEL, A. AND LETTINGA, G. **pH changes in polishing ponds treating digested sewage**. 9th World Congress on Anaerobic Digestion, Antwerpen, Belgium, 2001. p. 759-754.

CAVALCANTI, P. F. F., VAN HAANDEL, A. C. and LETTINGA, G. **Polishing ponds for post treatment of digested sewage - part 1: flow through ponds**. VI Oficina e Seminário Latino-Americano de Digestão Anaeróbia, Recife – Brasil, 2000c. p. 352-358

CAVALCANTI, P. F. F., VAN HAANDEL, A., KATO, M. T., VON SPERLING, M., LUDUVICE, M. L.; MONTEGGIA, L. O. Pos-tratamento de efluentes de reatores anaerobios por lagoas de polimento. **Pos-tratamento de efluentes de reatores anaerobios**. Chernicharo, C. A. L. Belo Horizonte, 2001. 544.

CAVALCANTI, P.F.F. **Integrated application of the UASB reactor and ponds for domestic sewage treatment in tropical regions**. Thesis Wageningen University, The Netherlands, 2003. p.45-54.

DEFNEY, K. S. (1965). **Carbonate equilibria: a graphic and algebraic approach**. *Limnol. Ocean*, 1965.10 (412).

EMERSON, K.; RUSSO, R. C.; LUND, D. R. E.; TRURSTON, T. T. **Aqueous ammonium calculations: effect of pH and temperature.** Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 23, 2379 – 2383. 1975.

HARNED, H. S. and HAMER, W. J. "The ionization constant of water". J Am Chem. Soc., 1933, p.51.

HARNED, H.S and SCHOLLES, S. R. "The ionization constant of HCO_3^- ". J Am Chem Soc. 1943, p.63.

JONES, J. G. **A guide to methods for estimating microbial number and biomass in freshwater.** London, Ambleside Freshwater Biological Association Scientific Publication, 1979.

LOEWENTHAL, R. E. and MARAIS, G. v. R. **Carbonate chemistry of aquatic systems - theory and application.** Michigan, U.S.A., Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1976. 1:433.

SHADLOVSKY, T. and MacINNES, D. "The first ionization constant of HCO_3^- ". J. Am. Chem. Soc., 1935, p.59.

SILVA, S. A., MARA, D. D. **Tratamento biológico de águas residuárias: lagoas de estabilização.** Rio de Janeiro, ABES. 1979. 140p.

TRUESDALE, A. H. and JONES, B. J. **WATEQ a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters,** NTIS, 1973.

UEHARA, M. Y. & VIDAL, W. L. **Operação e manutenção de lagoas anaeróbias e facultativas.** Colaboradores: Hideo Kawai... et al. 2ª ed. São Paulo. Série Manuais/Secretaria do Meio Ambiente, ISSN 0103-2623. Projeto CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), 1989, 91p.

VAN HAANDEL, A. C., MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado.** Teoria e aplicações para projetos e operações. Campina Grande – PB: Epgraf. 1999.

VAN HAANDEL, A. C.; CAVALCANTI, P. F. F.; CATUNDA, Y. C.; SANTOS,

J. G. F. **Uso de respirometria para o controle sistemas de lodo ativado.** Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. P. 147 – 161; 1998.

VAN HANDEL, A. C., LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos. Um manual para regiões de clima quente.** Campina Grande – PB: Epgraf, 1994.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa.** 5 edição. São Paulo. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665p.

VON SPERLING, M. **Princípio do tratamento biológico de águas residárias: Lagoas de estabilização.** Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais (MG) - Brasil; vol. 3, 1996. 134p.

WPCF. Nutrient control. Manual of practice FD.7. **Water Pollution Control Federation, Washington, D. C, 1983.**