UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

JULIO CESAR DE SOUZA INÁCIO GONÇALVES

Desenvolvimento de modelo numérico para a simulação da qualidade da água em rios utilizando o software Vensim PLE®

SÃO CARLOS, SP – BRASIL

FEVEREIRO DE 2009

JULIO CESAR DE SOUZA INÁCIO GONÇALVES

Desenvolvimento de modelo numérico para a simulação da qualidade da água em rios utilizando o software Vensim PLE®

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Marcius F. Giorgetti

SÃO CARLOS, SP – BRASIL

FEVEREIRO DE 2009

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **JULIO CESAR DE SOUZA INACIO GONÇALVES**

Dissertação defendida e julgada em 10/03/2009 perante a Comissão Julgadora:

APROVADO

Prof. Titular **MARCIUS FANTOZZI GIORGETTI (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **ANTENOR RODRIGUES BARBOSA JR.**
(Universidade Federal de Ouro Preto/UFOP)

Aprovado

Prof. Dr. **CLÁUDIO ANTÔNIO DE ANDRADE LIMA**
(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento)

Prof. Associado **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original."

Albert Einstein

Dedico este trabalho a todos os educadores,

em especial à minha mãe Maria José

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marcius F. Giorgetti pela sua amizade, pelos incentivos acadêmicos e, em especial, pelas incansáveis orientações, tornando possível a realização deste trabalho.

A meus pais e a minha irmã que sempre proporcionaram um ambiente familiar agradável, amenizando o cansaço adquirido durante a semana.

A meu grande amigo André Luiz Coelho Conceição que sempre esteve presente nos momentos difíceis de minha vida e, também, por proporcionar-me valiosas discussões científicas e acadêmicas.

Aos amigos Daniel Jadyr Leite Costa, André Luiz Dibiazi, Giovanni Chaves Penner, por estarem sempre próximos tanto nos momentos difíceis, como nos de lazer e diversão.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro instituído na forma da bolsa.

Ao pessoal da secretaria do Departamento de Hidráulica e Saneamento, pela, sempre presente, boa vontade nos atendimentos.

Aos companheiros Luiz Henrique Maldonado, Hemerson Pinheiro e André Simões, componentes do Laboratório de Fenômenos de Transporte, pelas consideráveis sugestões ao desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

GONÇALVES, J. C. S. I. *Desenvolvimento de modelo numérico para a simulação da qualidade da água em rios utilizando o software Vensim PLE®*. [Dissertação]. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo; 2009. 203 p.

A modelagem matemática da qualidade da água de rios constitui-se em uma ferramenta indispensável ao planejamento e à gestão dos recursos hídricos. No entanto, os modelos atuais disponíveis para a simulação da qualidade da água, como o QUAL2K, apresentam limitações estruturais e funcionais. Com o intuito de oferecer uma ferramenta que elimine essas deficiências, foi desenvolvido um modelo para a simulação da qualidade da água em rios em regime não-permanente, utilizando o Software Vensim PLE®, que também opera em regime permanente. O modelo desenvolvido simula dezoito variáveis da qualidade da água (oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio carbonácea, nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, fósforo orgânico e inorgânico, sólidos inorgânicos, fitoplâncton, zooplâncton, algas de fundo, detritos, coliformes totais, alcalinidade, carbono inorgânico total, pH e temperatura), bem como o metano e as formas de nitrogênio e fósforo presentes na camada aeróbia e anaeróbia do sedimento. Diversos cenários foram gerados para a realização de simulações computacionais utilizando o modelo desenvolvido neste estudo, o programa QUAL2E, o QUAL2K e quando possível, soluções analíticas. Os resultados das simulações obtidos com este modelo, em regime permanente, ajustaram-se bem aos modelos da família QUAL. As simulações em regime não-permanente também apresentaram bons resultados, visto que a solução numérica produzida pelo modelo seguiu a tendência geral da solução analítica.

Palavras chave: modelagem, qualidade da água, software Vensim PLE®.

Abstract

GONÇALVES, J. C. S. I. *Development of numerical model for the simulation of water-quality at rivers, using the software Vensim PLE®*. [Dissertation]. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo; 2009.203 p.

The water-quality modeling is an indispensable tool for the water resource planning and management. However, the current available models for the simulation of water-quality, as the QUAL2K, present structural and functional limitations. With the purpose of offering a tool that facing those deficiencies, a model for time-variable simulation of the rivers water quality, using the software Vensim PLE® was developed. The model developed simulates eighteen water-quality variables (oxygen dissolved, carbonaceous BOD, organic nitrogen, ammonia, nitrite, nitrate, organic and inorganic phosphorus, inorganic solids, phytoplankton, zooplankton, bottom algae, coliforms, alkalinity, total inorganic carbon, pH and temperature),in addition to methane and the nitrogen and phosphorus forms existing in the aerobic and anaerobic layer of the sediment. Several scenarios were built to accomplish computational simulation using the model developed in this work, the program QUAL2E, the QUA2K, and when possible, analytical solutions. The results obtained, with this model, adjusted well to the results generated by the QUAL family models, at steady-state. The simulations at unsteady state presented good results since the numerical solutions followed the general tendency of the analytic solution.

Keywords: water-quality, mathematical modeling, software Vensim PLE®.

Sumário

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO ..... *- 1 -*

1.1 Objetivo ..... **- 4 -**

1.2 Organização do Trabalho ..... **- 5 -**

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... *- 7 -*

2.1 Gestão de recursos hídricos no Brasil ..... **- 7 -**

2.2 Importância da modelagem para o gerenciamento dos recursos hídricos ..... **- 11 -**

2.3 Evolução histórica da modelagem de qualidade da água em rios ..... **- 12 -**

2.4 O software Vensim PLE® ..... **- 15 -**

CAPÍTULO 3 – BALANÇO DE MASSA E DE ENERGIA TÉRMICA PARA UM TRECHO DE RIO ..... *- 19 -*

3.1 Balanço de massa ..... **- 19 -**

3.2 Balanço de energia térmica ..... **- 23 -**

3.2.1 Influência da temperatura nos processos físicos, químicos e biológicos de um corpo d' água ..... - 24 -

3.3 Métodos de resolução das equações do transporte de massa e energia térmica ..... **- 28 -**

3.3.1 Erros numéricos ..... - 31 -

CAPÍTULO 4 – FONTES E SUMIDOUROS (S) ..... *- 35 -*

4.1 Temperatura (*T*) ..... **- 35 -**

4.1.1 Radiação solar de onda curta ..... - 37 -

4.1.2 Radiação atmosférica de onda longa ..... - 38 -

4.1.3 Radiação de onda longa emitida pela água ..... - 40 -

4.1.4 Intensidade de energia térmica perdida ou ganha pela água por convecção ..... - 41 -

4.1.5 Intensidade de energia térmica retirada da água por evaporação ou ganha por condensação ..... - 42 -

4.2 Coliformes totais (*CT*) ..... **- 43 -**

4.2.1 Taxa de decaimento de coliformes totais ..... - 45 -

4.3 Fitoplâncton (*F*) ..... **- 49 -**

4.3.1 Taxa de crescimento e decaimento do fitoplâncton ..... - 50 -

4.4 Zooplâncton (*Z*) ..... **- 58 -**

4.4.1Taxa de crescimento e decaimento do zooplâncton ..... - 60 -

4.5 Algas de Fundo (A) ..... **- 62 -**

4.5.1 Taxa de crescimento e decaimento das algas de fundo ..... - 63 -

4.6 Detritos (*D*) ..... **- 65 -**

4.6.1 Taxa de produção e decaimento de detritos ..... - 65 -

4.7 Sólidos inorgânicos (S_i) ..... **- 67 -**

4.7.1 Taxa de decaimento de sólidos inorgânicos ..... - 67 -

4.8 Nitrogênio orgânico (N_o), amoniacal (N_a) Nitrito (N_i) e Nitrato (N_n) ..... **- 68 -**

4.8.1 Taxa de produção e decaimento do nitrogênio orgânico ..... - 72 -

4.8.2 Taxa de produção e decaimento do nitrogênio amoniacal ..... - 73 -

4.8.3 Taxa de produção e decaimento de nitrito ..... - 76 -

4.8.4 Taxa de produção e decaimento de nitrato ..... - 77 -

4.9 Fósforo orgânico (F_o) e fósforo inorgânico (F_i) ..... - 78 -

4.9.1 Taxa de produção e decaimento de fósforo orgânico ..... - 80 -

4.9.2 Taxa de produção e decaimento de fósforo inorgânico ..... - 81 -

4.10 Demanda bioquímica de oxigênio carbonácea (DBO_c) ..... - 82 -

4.10.1 Taxa de produção e decaimento de DBO_c ..... - 85 -

4.11 Oxigênio dissolvido (*OD*) ..... - 91 -

4.11.1 Taxa de produção e decaimento de OD ..... - 94 -

4.12 Carbono inorgânico total (*CIT*) ..... - 103 -

4.12.1 Taxa de produção e decaimento de *CIT* ..... - 106 -

4.13 Alcalinidade (*Al.*) ..... - 108 -

4.13.1 Taxa de produção e decaimento de *Al.* ..... - 110 -

4.14 pH ..... - 112 -

4.14.1 Variação do *pH* devido a processos autóctones (*pHa*). ..... - 114 -

CAPÍTULO 5 – BALANÇO DE MASSA PARA O SEDIMENTO DE UM CORPO D'ÁGUA ..... - 118 -

***5.1 Diagenesis* ..... - 120 -**

5.2 Íon Amônio (NH_4^+) ..... - 128 -

5.2.1 Fases dissolvidas e particuladas ..... - 128 -

5.2.2 Coeficiente de transferência de massa para as substâncias na forma particulada ..... - 130 -

5.2.3 Coeficiente de transferência de massa para as substâncias na forma dissolvida ..... - 131 -

5.2.4 Balanço de massa para a camada aeróbia e anaeróbia ..... - 132 -

5.3 Nitrato (NO_3^-) ..... - 137 -

5.4 Metano (CH_4) ..... - 140 -

5.5 Fósforo inorgânico (representado por PO_4^{-3}) ..... - 143 -

CAPÍTULO 6 – BALANÇO DE VOLUME ..... - 147 -

6.1 Hidráulica do corpo d'água ..... - 148 -

6.2 Dispersão longitudinal ..... - 151 -

6.2.1 Determinação do coeficiente de dispersão longitudinal (D_L) ..... - 153 -

CAPÍTULO 7 – EXEMPLOS DE APLICAÇÃO ..... - 156 -

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES ..... - 182 -

CAPÍTULO 9 – REFERÊNCIAS ..... - 185 -

APÊNDICE A – BALANÇO DE MASSA E DE ENERGIA TÉRMICA PARA OS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA QUE COMPÕEM O MODELO, TANTO PARA A COLUNA D'ÁGUA COMO PARA O SEDIMENTO. ..... - 194 -

Lista de Figuras

Figura 2.1. Evolução dos modelos de qualidade da água (1925 a 2000) - 15 -
Figura 2.2. Exemplo simples de estoque e taxas para variável OD - 17 -
Figura 3.1. Fatores responsáveis pelas alterações nas concentrações das variáveis - 19 -
Figura 3.2. Balanço de massa em rios - 20 -
Figura 3.3. Efeito da temperatura na velocidade de reação para nitrificação. - 25 -
Figura 3.4. Respostas típicas das velocidades de reação para o aumento da temperatura - 26 -
Figura 3.5. Efeito da temperatura sobre as velocidades de reação para diferentes valores de θ- 28 -
Figura 3.6. Grade computacional - 29 -
Figura 3.7. Efeito da dispersão numérica - 33 -
Figura 4.1. Fontes e sumidouros de energia térmica - 36 -
Figura 4.2. Esboço do comportamento esperado do perfil de velocidade do vento e da temperatura do ar - 42 -
Figura 4.3. Influência dos fatores ambientais: temperatura, luz solar e nutrientes no crescimento dos fitoplânctons - 50 -
Figura 4.4. Influência do K_e sobre $K_{cf}(L)$ - 53 -
Figura 4.5. Representação gráfica da equação de Monod para a obtenção do valor de $K_{cf}(N)$ - 55 -
Figura 4.6. Variação do fator de atenuação da respiração do fitoplâncton em função da concentração de OD - 57 -
Figura 4.7. Interação fitoplâncton-zooplâncton - 59 -
Figura 4.8. Inter-relação entre as formas de nitrogênio e suas principais rotas de conversão - 69 -
Figura 4.9. Transformações das formas de nitrogênio ao longo do corpo d'água - 70 -
Figura 4.10. Percentagem de amônia livre com relação à amônia total, em função do pH e da temperatura - 71 -
Figura 4.11. Inter-relação entre as formas de fósforo e suas rotas de conversão - 79 -
Figura 4.12. Curvas de DBO carbonácea e nitrogenada - 83 -
Figura 4.13. Fonte e sumidouros de DBO_c no meio aquático - 84 -
Figura 4.14. Fonte e sumidouros de OD no meio aquático - 94 -
Figura 4.15. Diferentes valores de K_2 (base e) para rios - 98 -
Figura 4.16. Perfis de concentração de OD para diferentes valores de K_2 - 100 -

Figura 4.17. Relação entre pH e frações de carbono inorgânico "livre", íons bicarbonato e carbonato ..... - 105 -
Figura 4.18. Esquema simplificado do sistema carbono inorgânico. ..... - 106 -
Figura 4.19. Relação entre pH e $C_{al.}/C_{cit}$ como uma função da temperatura ..... - 115 -
Figura 4.20. Relação entre pH e $C_{al.}/C_{cit}$ como uma função da temperatura ..... - 116 -
Figura 4.21. Variação de Ha_{Lim} em função da temperatura e o ajuste do modelo polinomial - 117 -
Figura 5.1. Esquematização da divisão do sedimento em duas camadas (aeróbia e anaeróbia) e dos processos atuantes no sedimento ..... - 118 -
Figura 5.2. Fluxo de nutrientes e consumo de oxigênio dissolvido no sedimento ..... - 119 -
Figura 5.3. Resumo das etapas seguidas para a realização dos balanços de massa para o carbono orgânico, nitrogênio orgânico e fósforo orgânico; e as taxas de produção de metano (MCAn), nitrogênio amoniacal (ACAn) e fósforo inorgânico (FCAn) para a camada anaeróbia ..... - 122 -
Figura 5.4. Perfil de OD na camada aeróbia do sedimento ..... - 135 -
Figura 5.5. Fluxo de fósforo inorgânico no sedimento ..... - 144 -
Figura 6.1. Balanço de volume para o elemento i ..... - 147 -
Figura 6.2. Seção trapezoidal ..... - 150 -
Figura 6.3. Dispersão Longitudinal: (a) difusão turbulenta em perfil de velocidade uniforme e (b) difusão turbulenta em perfil de velocidade não uniforme ..... - 152 -
Figura 7.1. Balanço de massa para o parâmetro sólidos inorgânicos ..... - 157 -
Figura 7.2. Perfis de concentração de sólidos inorgânicos resultantes da solução analítica e da simulação com o modelo desenvolvido neste estudo (dispersão numérica corrigida) ..... - 159 -
Figura 7.3. Desvios absolutos oriundos da diferença dos valores da solução analítica em relação à numérica, em dois instantes de tempo (dispersão numérica corrigida) ..... - 160 -
Figura 7.4. Perfis de concentração de sólidos inorgânicos resultantes da solução analítica e da simulação com o modelo desenvolvido neste estudo (dispersão numérica não corrigida) ..... - 161 -
Figura 7.5. Desvios absolutos oriundos da diferença dos valores da solução analítica em relação à numérica, em dois instantes de tempo (dispersão numérica não corrigida) ..... - 161 -
Figura 7.6. Perfis de concentração de sólidos inorgânicos resultantes da solução analítica e da simulação com o modelo desenvolvido neste estudo para o instante 0,083 d ..... - 163 -
Figura 7.7. Desvios absolutos oriundos da diferença dos valores da solução analítica em relação à numérica no instante 0,083 d ..... - 164 -

Figura 7.8. Diagrama unifilar do segmento simulado ..... - 167 -
Figura 7.9. Perfis da concentração de OD resultantes das simulações realizadas com o QUAL2E, QUAL2K e com o Vensim PLE® ..... - 168 -
Figura 7.10. Variação da vazão do efluente em relação ao tempo ..... - 169 -
Figura 7.11. Gráfico da relação $C_{DBOc}(x) = f(t)$ ..... - 171 -
Figura 7.12. Perfis de C_{DBOc} em diferentes instantes ..... - 171 -
Figura 7.13. Gráfico da relação $C_{OD}(x) = f(t)$ ..... - 172 -
Figura 7.14. Perfis de C_{OD} em diferentes instantes ..... - 173 -
Figura 7.15. Conjunto de $OD_{crítico}$ dos VC's, formando um curva típica de OD (x) no regime permanente ..... - 174 -
Figura 7.16. Gráfico da relação T(x) = f(t) ..... - 175 -
Figura 7.17. Perfis de temperatura em diferentes instantes ..... - 175 -
Figura 7.18. Perfil da descarga poluidora na posição 140000 m ..... - 177 -
Figura 7.19. Perfis de concentração para as formas de nitrogênio ao longo do percurso simulado ..... - 178 -
Figura 7.20. Perfis de concentração para as formas de fósforo ao longo do percurso simulado ..... - 179 -
Figura 7.21. Gráfico da relação CT(x) = f(t) ..... - 180 -

Lista de Tabelas e Quadros

Quadro 2.1 – Principais diferenças entre o QUAL2K e o QUAL2E ..... - 14 -
Tabela 4.1 - Variação da e_{sar} em função da temperatura do ar ..... - 40 -
Tabela 4.2 - Valores de "i" em função da declividade do rio..... - 88 -
Tabela 4.3 -Valores do coeficiente de sedimentação da DBO_c ..... - 90 -
Quadro 4.1 - Equações propostas para a estimativa de C_s (mg/l)..... - 92 -
Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros utilizados no balanço de massa para o carbono orgânico sedimentado, nitrogênio e fósforo ..... - 127 -
Tabela 5. 2 – Valores das concentrações de sólidos no sedimento em função da porosidade - 130 -
Tabela 5.3 – Valores utilizados para quantificar ω_{12}..... - 131 -
Tabela 5.4 – Coeficientes de difusão molecular [cm^2/d]..... - 132 -
Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados para computar a nitrificação..... - 136 -
Tabela 6.1 - Valores do coeficiente de rugosidade da fórmula de Manning..... - 149 -
Quadro 6.1 – Fórmulas práticas de previsão para a determinação de D_L (unidades de S.I).... - 155 -
Tabela 7.1 - Parâmetros de calibração..... - 166 -

Lista de Símbolos e Siglas

A Algas de Fundo

A Coeficiente relacionado à temperatura do ar e a relação entre a radiação solar medida e a radiação solar em céu limpo (adimensional)

ACA_n Amônio camada anaeróbia

Al. Alcalinidade

A_s área superficial de cada volume de controle (m^2)

A_t Área da seção transversal do rio (m^2)

$C_{al.}$ Concentração de carbonato de cálcio ($gCaCO_3/m^3$)

$C_{am,1}$ Concentração de amônio na camada aeróbia (gN/m^3)

$C_{am,2}$ Concentração de amônio na camada anaeróbia (gN/m^3)

C_{cit} Concentração de carbono inorgânico total (mol/l)

C_d Concentração de detritos (gD/m^3)

C_e Calor específico da água (cal/g^oC)

C_f Concentração de fitoplanctons (gA/m^3)

C_{fi} Concentração de fósforo inorgânico (gP/m^3)

CIT Carbono Inorgânico Total

C_{na} Concentração de nitrogênio amoniacal (gN/m^3)

C_{nn} Concentração de nitrato (gN/m^3)

C_{od} Concentração de oxigênio dissolvido (gO/m^3)

CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente

COP Carbono orgânico particulado

COS Carbono orgânico sedimentado

C_r Coeficiente de reflexão (adimensional)

C_s Concentração de saturação de oxigênio (g/m^3)

$C_{S,1}$ Concentração de sólidos para a camada aeróbia (gD/m^3)

$C_{S,2}$ Concentração de sólidos para a camada anaeróbia (gD/m^3)

C_{si} Concentração de sólidos inorgânicos (g/m^3)

CT Coliformes Totais

C_z Concentração de zooplâncton (gC/m^3)

D Detritos

DAEE Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo

DBO_c Demanda Bioquímica de Oxigênio Carbonácea

DBO_n Demanda Bioquímica de Oxigênio Nitrogenada

Dd Coeficiente de difusão molecular, entre as camadas 1 e 2, para as substâncias na forma dissolvida (m^2/d)

DECS Delaware Estuary Comprehensive Study Model

D_L Dispersão longitudinal (m^2/d)

D_n Dispersão numérica (m^2/d)

DOS Demanda de oxigênio dissolvido do sedimento ($gO/d.m^2$)

Dp Coeficiente de difusão bioturbulento entre as camadas 1 e 2 (m^2/d)

DS Dinâmica de sistemas

e_{ar} Pressão de vapor do ar (mmHg)

EESC Escola de Engenharia de São Carlos – USP

E_{fg} Eficiência do grazing (adimensional)

e_s Pressão de vapor da água (mmHg)

e_{sar} Pressão de vapor de saturação do ar (mmHg)

F Fitoplâncton

FCA_n Fósforo camada anaeróbia

Fd Fração dissolvida (adimensional)

F_i Fósforo Inorgânico

$FMet_D$ Fluxo de metano dissolvido ($gO/m^2.d$)

$FMet_T$ Fluxo de metano total ($gO/m^2.d$)

F_o Fósforo Orgânico

FOP Fósforo orgânico particulado

FOS Fósforo orgânico sedimentado

Fp Fração particulada (adimensional)

H profundidade do rio (m)

H_a Profundidade da camada aeróbia (m)

H_{an} Profundidade da camada anaeróbia (m)

J Fluxo total de energia térmica entre a água e a atmosfera ($cal/cm^2.d$)

$J_{a,ol}$ Fluxo da radiação de onda longa emitida pela água [$cal/cm^2.d$]

J_c Fluxo de energia térmica trocada por convecção entre a água e a atmosfera [$cal/cm^2.d$]

$J_{ev/co}$ Fluxo de energia térmica retirada da água por evaporação ou ganha por condensação [$cal/cm^2.d$]

J_{oc} Fluxo da radiação solar de onda curta [$cal/cm^2.d$]

J_{ocm} Fluxo médio de radiação solar de onda curta ($cal/cm^2.d$)

J_{ol} Fluxo da radiação de onda longa proveniente da atmosfera [$cal/cm^2.d$]

K_1 Coeficiente de desoxigenação (d^{-1})

K_2 Coeficiente de reoxigenação superficial (d^{-1})

K_{ai} Coeficiente cinético de conversão de amônia a nitrito (d^{-1})

K_b Coeficiente cinético de mortalidade dos coliformes totais (d^{-1})

K_{ca} Coeficiente que representa o fluxo de crescimento das algas de fundo ($gD/m^2.d$)

K_{cf} Coeficiente cinético de crescimento do fitoplâncton (d^{-1})

K_{CO_2} Coeficiente de reaeração para o CO_2 (1/d)

K_d Coeficiente cinético referente à dissolução de detritos (d^{-1})

K_d Coeficiente de desoxigenação efetivo no rio (d^{-1})

K_{des} Coeficiente cinético da desnitrificação (d^{-1})

K_e Coeficiente de extinção da luz solar (1/m)

K_{in} Coeficiente cinético de conversão de nitrito em nitrato (d^{-1})

K_{L01} Coeficiente de transferência de massa, entre a camada aeróbia e a coluna d'água, para as substâncias na forma dissolvida (m/d)

K_{L12} Coeficiente de transferência de massa, entre as camadas 1 e 2, para as substâncias na forma dissolvida (m/d)

K_{oa} Coeficiente cinético de conversão do nitrogênio orgânico a amônia (d^{-1})

K_{oi} Coeficiente cinético de conversão do fósforo orgânico em ortofosfatos (d^{-1})

K_r Coeficiente cinético de decaimento dos coliformes totais devido à radiação solar (d^{-1})

K_{rz} Coeficiente cinético referente à respiração do zooplâncton (d^{-1})

MCA_n Metano camada anaeróbia

MOP Matéria orgânica particulada

N_a Nitrogênio Amoniacal

$N_{Al.}$ Número de equivalente-grama de hidrogênio [eqH^+]

N_{CT} Número de coliformes totais

N_i Nitrito

N_n Nitrato

N_o Nitrogênio Orgânico

NOP Nitrogênio orgânico particulado

NOS Nitrogênio orgânico sedimentado

NTK *Nitrogênio Total Kjeldahl*

OD Oxigênio Dissolvido

PNRH Política Nacional de Recursos Hídricos

R_{ca} Carbono gerado por unidade de massa de *clorofila a* (gC/gA)

R_{ca} Relação estequiométrica entre carbono, utilizado para expressar a massa de zooplâncton, e *clorofila a* (gC/gA).

R_{cd} Massa de carbono orgânico que é liberada quando uma massa unitária de detrito é dissolvido na água (gC/gD)

R_{da} Relação estequiométrica entre detritos e *clorofila a* (gD/gA)

R_{na} Relação estequiométrica entre nitrogênio e *clorofila a* (gN/gA)

R_{nd} Massa de nitrogênio que é liberada quando uma grama de detrito é dissolvido na água (gN/gD)

R_{nd} Relação estequiométrica entre nitrogênio e detritos (gN/gD)

R_{oc} Massa de oxigênio consumido por carbono decomposto (gO/gC)

R_{ondes} Relação entre a massa de oxigênio economizada pela massa de nitrato desnitrificada (gO/gN)

R_{oni} Relação entre a massa de oxigênio consumido pela massa de amônia oxidada (gO/gN)

R_{onn} Relação entre a massa de oxigênio consumido pela massa de nitrito oxidada (gO/gN)

R_{pa} Relação estequiométrica entre fósforo e *clorofila a* (gP/gA)

R_{pd} Massa de fósforo orgânico que é liberada quando um grama de detrito é dissolvido na água (gP/gD)

S Fontes ou sumidouros (g/d)

S_c Fontes ou sumidouros de energia térmica (cal/d)

S_i Sólidos Inorgânicos

T Temperatura

$TA_{Al.}$ Taxa de aumento da alcalinidade devido à comunidade vegetal aquática (eqH^+/d)

TA_{Fi} Taxa de assimilação de fósforo inorgânico (gP/d)

TA_{Na} Taxa de assimilação de amônia por fitoplâncton e algas de fundo (gN/d)

T_{ar} Temperatura do ar (^oC)

TC_A Taxa de crescimento das algas de fundo (gD/d)

TC_F Taxa de crescimento do fitoplâncton (gA/d)

TC_z Taxa de crescimento do zooplâncton (gC/d)

TD_A Taxa de decaimento das algas de fundo (gD/d)

$TD_{Al.}$ Taxa de decaimento da alcalinidade devido à comunidade vegetal (eqH^+/d)

TDe_{CIT} Taxa de aumento do carbono inorgânico total devido à oxidação do carbono orgânico (mol/d)

TDe_{DBOc} Taxa de degradação do carbono orgânico (gO/d)

$TDes_{Al.}$ Taxa de aumento da alcalinidade devido à desnitrificação (eqH^+/d)

$TDes_{NCAn}$ Taxa de desnitrificação na camada anaeróbia (gN/d)

TD_{esNn} Taxa de desnitrificação (gN/d)

$TDes_{on}$ Taxa de carbono consumido durante o processo de desnitrificação (gO/d)

TD_{Fo} Taxa de decaimento de fósforo orgânico (gP/d)

TD_{iD} Taxa de dissolução de detritos (gD/d)

TD_{Nn} Taxa de decaimento de nitrato (gN/d)

TD_{No} Taxa de decaimento de nitrogênio orgânico (gN/d)

TG_F Taxa de *grazing* do zooplâncton (gA/d)

TM_{CT} Taxa de morte dos coliformes totais (N_{org}/d)

$TMet_T$ Taxa total de metano produzido na camada anaeróbia (gO/d)

TN_{ACA} Taxa de nitrificação amônio na camada aeróbia (gN/d)

$TN_{iAl.}$ Taxa de decaimento devido à nitrificação (eqH^+/d)

TN_{Na} Taxa de nitrificação de primeiro estágio (gN/d)

TN_{Ni} Taxa de nitrificação de segundo estágio (gN/d)

TN_{OD} Taxa de perda de OD devido a nitrificação (gO/d)

TO_{MCA} taxa de oxidação do metano na camada aeróbia do sedimento (gO/d)

TP_D Taxa de produção de detritos (gD/d)

TP_{DBOc} Taxa de produção de DBOc (gO/d)

TP_{Fo} Taxa de produção do fósforo orgânico (gP/d)

TP_{Na} Taxa de produção de nitrogênio amoniacal (gN/d)

TP_{NCA} Taxa de produção de nitrato na camada aeróbia (gN/d)

TP_{Nn} Taxa de produção de nitrato (gN/d)

TP_{No} Taxa de produção de nitrogênio orgânico (gN/d)

TR_{CIT} Taxa de aumento do carbono inorgânico total devido à respiração do fitoplâncton e das algas de fundo (mol/d)

TR_{CIT} Taxa de perda do carbono inorgânico total devido à fotossíntese do fitoplâncton e das algas de fundo (mol/d)

TRe_{CO_2} Taxa de transferência de CO_2 entre a água e a atmosfera (mol/d)

TR_F Taxa de respiração do fitoplâncton (gA/d)

TR_{OD} Taxa de perda de OD devido a respiração do fitoplâncton e algas de fundo (gO/d)

TR_z Taxa de respiração do zooplâncton (gC/d)

TS_{CT} Taxa de sedimentação dos coliformes totais (N_{org}/d)

TS_D Taxa de sedimentação (gD/d)

TS_{DBOc} Taxa de sedimentação da DBOc (gO/d)

TS_{si} Taxa de sedimentação de sólidos inorgânicos (g/d)

TWDB Texas Water Development Board

U Velocidade média do escoamento (m/d)

USEPA Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

U_v Velocidade do vento (m/s)

V Volume de cada elemento (m^3)

V_a Volume da camada aeróbia (m^3)

V_{an} Volume da camada anaeróbia (m^3)

VC Volume de Controle

W Descargas de efluentes ou captações superficiais (g/d)

W_c Descargas ou captações superficiais de energia térmica (cal/d)

Z Zooplâncton

θ Coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre as taxas de produção e decaimento dos parâmetros de qualidade da água modelados (adimensional)

π Coeficiente de separação (m^3/gD)

ρ Massa específica da água (g/m^3)

σ Constante de Stefan-Boltzmann ($cal/cm^2.d.K^4$)

ω_{12} Coeficiente de transferência de massa, entre as camadas 1 e 2, para as substâncias na forma particulada (m/d)

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A crescente complexidade dos processos de desenvolvimento das atividades humanas tem causado impactos sobre os sistemas ecológicos e sua progressiva deterioração. O ambiente vem sofrendo acentuadas alterações ao longo dos anos, provocadas pelo elevado grau de interferências destes processos, que ultrapassam sua capacidade de suporte.

Dentre os recursos ambientais, a água apresenta um significativo destaque, pois sua manutenção em condições naturais é irrevogavelmente necessária a toda forma de vida do planeta. Recentemente a humanidade tem notado que este recurso é limitado, não só quantitativamente, mas também pela capacidade de assimilar material poluente.

A gestão dos recursos hídricos é tarefa difícil. Os gestores precisam racionalizar o uso dos recursos financeiros destinados às obras de saneamento. Esta visão justifica-se pela carência de recursos, sendo inevitável utilizar o curso d'água como complementação dos processos que ocorrem no tratamento de esgotos, ampliando as opções tecnológicas de tratamento em consonância com a qualidade do corpo receptor.

> Para que a utilização da água como fonte receptora de dejetos não conflite com os demais usos, exige-se uma gestão criteriosa com constantes avaliações de sua qualidade. No processo de gerenciamento, para um efetivo controle desta qualidade, deve-se coordenar esforços com uma atuação voltada para minimização dos efeitos causados pela ação de fontes poluidoras. Para isso, há a necessidade de tomada de decisões que, muitas vezes, se apóiam em modelos de qualidade de água que, por sua vez, expressam as complexas interações ocorridas dentro do corpo d'água receptor, observando o atendimento dos padrões de qualidade fixados (BARBOSA Jr., 1997).

A aplicação dos modelos matemáticos para o gerenciamento dos recursos hídricos é totalmente dependente dos estudos qualitativos e quantitativos da água, e também da

caracterização espacial e temporal dos resíduos lançados nos corpos hídricos. Os dados coletados em campo são fundamentais para a calibração do modelo, interferindo significativamente na qualidade do resultado, se coletados sem planejamento.

Os estudos dos aspectos quantitativos e qualitativos da água terão que ser desenvolvidos de forma integrada, considerando-se a bacia hidrográfica como unidade de estudo, já que é um sistema natural bem delimitado no espaço, onde as interações, pelo menos físicas, são integradas e assim mais facilmente interpretadas.

O uso de modelos na gestão dos recursos hídricos não está relacionado apenas à simulação de eventos, identificando os fatores que afetam a qualidade da água, mas também, à simulação de condições futuras e alternativas propostas para o curso d'água (GASTALDINI, 1982).

O QUAL2K é um modelo de qualidade da água de rios e córregos, representando uma moderna versão do modelo QUAL2E; vem sendo o modelo mais usado no mundo para simulação da qualidade da água. Este modelo foi desenvolvido pela *Environnental Protection Agency* (USEPA) com o propósito de avaliar a capacidade de autodepuração dos rios dos Estados Unidos, face à necessidade de atuarem como receptores de esgotos de origem urbana.

O modelo QUAL2K apresenta limitações funcionais e estruturais, justamente pelo fato de ter sido criado apenas para adequação das fontes contínuas de poluição aos padrões de qualidade exigidos pela legislação americana. Como exemplo destas limitações destaca-se a dificuldade em realizar simulações em regime não-permanente.

O estudo em regime não-permanente é importante para avaliar a qualidade e o comportamento de um corpo hídrico, bem como o comprometimento dos usos a que se destinam suas águas, vistas como receptores de descargas acidentais degradadoras. Como exemplos destas

descargas acidentais destacam-se: rompimentos em estações de tratamento de efluentes e de tanques de armazenamento, acidentes de transportes e rompimentos de tubulações. Estes acidentes podem descarregar, em curto período de tempo, grande carga de matéria orgânica em um curso d'água, provocando intensa deterioração do ambiente aquático.

Outra limitação encontrada na maioria dos modelos de qualidade da água, e também no QUAL2K, é a dificuldade (ou até mesmo impossibilidade) de o usuário modificar sua estrutura interna. Os modelos englobam equações empíricas que representam as condições específicas com que foram desenvolvidas. Por conseqüência, o usuário não consegue introduzir equações que melhor representem sua realidade. Por exemplo, o coeficiente de reoxigenação superficial (K_2), parâmetro chave na modelagem de qualidade da água, é calculado no Brasil com equações que representam a reoxigenação superficial em rios de países temperados, como as equações de O' Connor & Dobbins, Churchill e Owens.

Shanahan *et al.* (1998) relata a impossibilidade de alguns modelos em atribuir diferentes valores aos coeficientes cinéticos ao longo do perfil longitudinal de um rio. Esta limitação torna-se evidente quando efluentes com velocidades de biodegradação distintas são lançados em diferentes pontos deste rio. Como acontece, por exemplo, com esgotos domésticos e efluentes da indústria de papel. Assim, a adoção de coeficientes constantes, ao longo de um curso d'água, mascara a realidade dos processos envolvidos e, conseqüentemente, diminui a eficiência da previsão.

Tendo em vista a alta freqüência das descargas acidentais, a diversidade dos efluentes lançados nos cursos d'água e a carência de modelos matemáticos de fácil compreensão e implementação, justifica-se o desenvolvimento de um modelo que corrija as limitações descritas

acima. Para isso é utilizado o Software Vensim PLE® versão 5.8, desenvolvido por *Ventana Systems*, para aplicação da técnica da Dinâmica de Sistemas.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo através do software Vensim PLE®, que simule o regime não-permanente, para prever e avaliar as conseqüências do lançamento de efluentes contínuos e de descargas acidentais sobre a qualidade da água dos rios, em escala espacial e temporal. Obviamente, o modelo assim construído opera também no regime permanente.

Atividades específicas são realizadas para o cumprimento deste objetivo:

- Comparar as simulações, em regime permanente, realizadas com o modelo QUAL2E com as do modelo desenvolvido no presente trabalho. As simulações realizadas com o QUAL2E são extraídas do estudo desenvolvido por Lima (1997);
- Realizar simulações com o modelo QUAL2K e comparar com as do modelo desenvolvido neste trabalho;
- Realizar simulações hipotéticas com o modelo desenvolvido e discutir o comportamento das principais variáveis de qualidade da água que compõem o modelo;
- Verificar o potencial do Software Vensim PLE® para o desenvolvimento de modelos de qualidade da água; e
- Avaliar as dificuldades encontradas no desenvolvimento do trabalho e indicar soluções.

1.2 Organização do Trabalho

O capítulo 2 é composto pela revisão bibliográfica na qual são apresentados os seguintes tópicos: **(1) Gestão de recursos hídricos no Brasil**. Neste tópico é discutido, de forma breve, a evolução histórica da legislação referente aos recursos hídricos no Brasil e a importância da utilização de modelos matemáticos para subsidiar a aplicação dos instrumentos de gestão que fazem parte da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH). **(2) Importância da modelagem para o gerenciamento dos recursos hídricos**. Este tópico mostra o uso de modelos para auxiliar na solução dos problemas referentes à gestão dos recursos hídricos. **(3) Evolução histórica da modelagem da qualidade da água em rios**. Neste tópico é discutido o aumento da complexidade dos modelos de qualidade da água, desde o ano de 1925 (Streeter-Phelps) até o ano de 2000 (QUAL2K). **(4) O software Vensim PLE®**. Neste tópico é descrito a estrutura do software utilizado no presente trabalho.

O capítulo 3 é dedicado ao balanço de massa e de energia térmica para um trecho de rio, aos métodos de resolução das equações provenientes destes balanços, bem como uma detalhada discussão sobre os erros numéricos.

No capítulo 4 são apresentados e quantificados as fontes internas e os sumidouros que são responsáveis pela produção e o decaimento dos constituintes de qualidade da água considerados no modelo desenvolvido neste estudo.

O capítulo 5 é dedicado ao balanço de massa para a camada aeróbia e anaeróbia do sedimento de um corpo d'água. Para a realização destes balanços são computados os mecanismos de transporte entre as duas camadas do sedimento e a coluna d'água e, também, as formas de conversão dos constituintes modelados (Íon amônio, nitrato, fósforo inorgânico e metano)

No capítulo 6 é apresentado o balanço de massa (de volume, pois a massa específica é constante) que representa a hidráulica do corpo hídrico. Métodos para a determinação de alguns parâmetros que dependem da geometria do rio também são discutidos neste capítulo.

O capítulo 7 é dedicado a realização de alguns exemplos de aplicação com o intuito de verificar o potencial do modelo desenvolvido em simular a qualidade da água em rios, em regime permanente e não-permanente.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gestão de recursos hídricos no Brasil

Realizando um resgate histórico sobre a gestão dos recursos hídricos no Brasil, pode-se verificar que eventos como a instituição do Código de Águas (Decreto nº 24.643, de 10 de julho de 1934), a Constituição Federal de 1988 e a criação da Política Nacional dos Recursos Hídricos (Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997), representam marcos legais importantes, responsáveis por significativas mudanças na mentalidade e forma da gestão. Assim, alguns autores discorrem sobre as principais características e transformações que ocorreram durante este período.

Para Gallo (2007), o Código de Águas de 1934 foi muito audacioso, contudo ele teve uma preocupação fundamentalmente voltada para um tipo de problema: o quantitativo. Foi proposto um modelo que favorece uma gestão centralizada, fragmentada e burocrática, ocasionando a valorização de usos setoriais em detrimento dos demais. Granzieira[1] (1993 *apud* Gallo, 2007), ao analisar a mesma legislação, diz que se pode inferir que não houve uma grande preocupação com a água como recurso natural passível de proteção contra a poluição.

De acordo com Nucci (1993), até a década de 70 houve um quase absoluto predomínio da gestão em função do uso da geração hidrelétrica. Ao se pensar em uma abordagem qualitativa dos recursos hídricos, o mesmo autor diz que o Estado de São Paulo foi o pioneiro no país na preocupação de estabelecer critérios, condições e parâmetros de acesso à água, tendo em vista sua qualidade. Os primeiros esforços nesse sentido ocorreram na década de 50 com a criação do Departamento de Águas e Energia do Estado de São Paulo (DAEE), em 1951, que tinha como

[1] Granziera, Maria Luiza Machado. **Direito de águas e meio ambiente.** São Paulo: Ícone Editora, 1993.

principal objetivo o estabelecimento da Política Estadual de Recursos Hídricos, que foi instituída em 30 de dezembro de 1991, alguns anos antes do surgimento da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH).

Com a Constituição Federal de 1988, a forte centralização do poder de decisão sobre a gestão dos recursos hídricos no Brasil começou a ser rompida. Como exemplos temos o inciso XI do artigo 23, por exemplo, que diz ser de competência comum da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos municípios registrar, acompanhar e fiscalizar as concessões de direitos de pesquisa e exploração de recursos hídricos em seus territórios; e o inciso XIX do artigo 21, que diz sobre a necessidade de instituição do sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos.

A participação pública e dos atores sociais é uma ferramenta extremamente importante, contribuindo muito na tomada de decisão e na diminuição de conflitos inerentes ao processo de gestão integrada dos recursos hídricos (GALLO, 2007).

Segundo Leal[2] (1988, *apud* Pizella 2006), os conflitos pelo uso da água e a pressão social pela gestão do setor por uma entidade autônoma e não usuária do recurso, conjuntamente às novas exigências impostas pela Constituição Federal de 1988, levou à necessidade de uma política normativa para a gestão das águas, conduzindo à elaboração da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH).

A PNRH estabeleceu os objetivos e as normas gerais para a gestão das águas no país, tendo como premissas seu caráter público; sua gestão participativa e integrada com os diversos setores administrativos nos âmbitos federal, estadual e municipal. Tem como fundamentos: a definição da água como bem de domínio público; sendo um recurso natural limitado e dotado de valor econômico; tendo como prioridade, em situações de escassez, o consumo humano e a

[2] Leal, M. S. **Gestão ambiental de recursos hídricos: princípios e aplicações.** Rio de Janeiro: CPRM, 1998. 122 p.

dessedentação de animais; a garantia dos usos múltiplos; a definição da bacia hidrográfica como unidade de gestão e o caráter descentralizado e participativo. Como objetivos da PNRH, tem-se o de assegurar à atual e futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos; a utilização racional e integrada dos recursos hídricos, [..], com vistas ao desenvolvimento sustentável; e a prevenção e defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais.

São instrumentos da PNRH: I) os Planos de Recursos Hídricos; II) o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água; III) a outorga dos direitos de usos dos recursos hídricos; IV) a cobrança pelo uso de recursos hídricos e; VI) o Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos.

Pizella (2006), descreve de forma sucinta, algumas características desses instrumentos:

I) Planos de Recursos Hídricos, elaborado para disciplinar a longo prazo a utilização racional destes recursos, em âmbito Federal, estatal e de bacias hidrográficas, estando sua elaboração a cargo das agências de bacia (quando existentes), sob controle dos comitês e aprovação das Assembléias Legislativas.

II) Enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água, criado com o objetivo de estabelecer padrões de qualidade para as águas do território nacional em função de seus usos preponderantes, instrumento já previsto na Política Nacional de Meio Ambiente (Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981) e na Resolução CONAMA nº 20 de 1986. Elaborado pelas agências de água sob controle dos comitês ou pelos próprios comitês quando de sua ausência, e aprovado pelos conselhos de recursos hídricos.

III) Outorga dos direitos de uso sobre os recursos hídricos, com vista a regular a racionalização do uso da água, de forma a atender a seus usos múltiplos e evitar conflitos. A

outorga deve estar prevista nos Planos de Bacia, sendo função do enquadramento, ou seja, dos usos desejados pela sociedade aos corpos hídricos. Os órgãos dominiais da água são responsáveis por sua emissão.

IV) Cobrança pelo uso dos recursos hídricos, instrumento econômico condicionado à outorga, devendo refletir monetariamente o valor da água, de acordo com suas demandas, disponibilidades e caráter da atividade usuária do recurso. Ainda não está amplamente implantada, contando apenas com iniciativas localizadas. As agências de água ou secretarias executivas dos comitês de bacias (quando da inexistência da primeira) são responsáveis pela realização dos estudos técnicos para o estabelecimento dos valores a serem cobrados, além de efetivarem a cobrança e alocar os recursos advindos, sob aval dos comitês.

IV) Sistema de Informações sobre os recursos hídricos, indispensável à gestão dos mesmos em qualquer nível, formando a base do sistema, na medida em que apenas com a coleta e análise dos dados ambientais e socioeconômicos pode-se proceder à planificação do uso dos recursos hídricos. Atribui-se às agências de água a responsabilidade pela coordenação do sistema de informações.

De acordo com Braga (2006), os instrumentos de políticas públicas de recursos hídricos são potencialmente indutores de conservação e recuperação destes recursos.

Devido às inúmeras variáveis envolvidas na aplicação destes instrumentos, é interessante e pertinente a utilização de ferramentas que possam subsidiar o adequado uso e acompanhamento da aplicabilidade dos mesmos.

A modelagem matemática é uma destas ferramentas, tendo mostrado excelentes resultados na elaboração de prognósticos da qualidade da água em corpos hídricos, em função de distintos cenários de intervenções em uma bacia hidrográfica.

2.2 Importância da modelagem para o gerenciamento dos recursos hídricos

A intervenção humana cada vez mais intensa nos recursos hídricos tem dificultado o seu gerenciamento, tendo em vista os diversos fatores de degradação ambiental, as diversas pressões sociais, ambientais, econômicas, tecnológicas, bem como as incertezas do futuro permeando todos esses fatores e dificultando ainda mais qualquer planejamento (SEFFRIN, 2001).

O enfoque preventivo do controle ambiental tornou-se necessário para prever e avaliar os efeitos sobre o meio ambiente gerados por ações antrópicas. Dentro deste contexto, surgem os modelos matemáticos de qualidade hídrica, constituindo-se em uma importante ferramenta para auxiliar a tomada de decisão tanto na prevenção como na correção da degradação dos recursos hídricos (LIMA, 1997). Este mesmo autor dá exemplos de algumas aplicações da modelagem matemática para o gerenciamento dos recursos hídricos: a avaliação da qualidade ambiental para alocação de empreendimentos potencialmente geradores de poluição hídrica, a definição de respectivos níveis de controle necessários para fontes existentes a se instalarem em uma bacia hidrográfica para atendimento aos padrões de qualidade, a delimitação de trechos críticos de poluição e a previsão das alterações da qualidade da água ao longo do tempo e do espaço decorrentes de descargas acidentais.

Segundo Baldochi (2002), o uso de recursos computacionais agregados à modelagem matemática é tido como uma técnica solucionadora de problemas complexos de gestão ambiental e de engenharia de recursos hídricos.

Baldochi (2002) ressalta ainda que a aplicação de um sistema de gerenciamento de recursos hídricos, visando à proteção, conservação e controle, deve compatibilizar os potenciais de assimilação dos corpos hídricos com as cargas lançadas, os padrões admissíveis de lançamento

dos efluentes, o enquadramento dos corpos de água em classes de uso preponderante, o licenciamento das atividades potencialmente poluidoras e a outorga de uso.

De acordo com Tundisi (2005), para o efetivo gerenciamento dos recursos hídricos há necessidade da avaliação simultânea tanto da quantidade como da qualidade da água, a fim de que se conheçam adequadamente o estado dos recursos hídricos, seu potencial e os possíveis problemas agregados de poluição e contaminação.

Apesar de a modelagem ser uma ferramenta de extrema importância na gestão dos recursos hídricos, sua utilização é ainda muito tímida no Brasil. Para Lima (1997) este desuso está associado a segmentação do gerenciamento dos aspectos quantitativos e qualitativos, além da falta de uma maior interação entre os órgãos envolvidos com a questão.

2.3 Evolução histórica da modelagem de qualidade da água em rios

A modelagem de qualidade da água surgiu pela necessidade do controle das fontes de poluição nos corpos hídricos. Os Engenheiros Sanitaristas foram os primeiros a examinar quantitativamente os efeitos nas características físicas, químicas e biológicas dos corpos hídricos, que recebem cargas de poluentes (ORLOB, 1983).

O marco inicial do uso da modelagem nos estudos da poluição dos corpos hídricos foi em 1925 com o clássico modelo de Streeter-Phelps, o qual foi desenvolvido a partir de intensos estudos das fontes de poluição e seus impactos no rio Ohio, EUA (CHAPRA, 1997; LIMA, 1997; ORLOB, 1983; THOMANN & MÜELLER, 1987). Este modelo descreveu o aumento, seguido de decréscimo, do déficit de oxigênio a jusante de uma fonte de material orgânico.

Para Chapra (1997) a inexistência de computadores limitava a aplicação do modelo analítico de Streeter-Plelps à cinética de primeira ordem, canais com geometria simples e

escoamento em regime permanente e uniforme. Seguindo nesta linha Orlob (1983) relata que o uso de soluções analíticas impedia o trato de muitos problemas que eram considerados essenciais para o gerenciamento dos recursos hídricos. Só no final de 1950, com o desenvolvimento de técnicas computacionais, métodos foram desenvolvidos para resolverem problemas anteriormente intratáveis. Assim, pesquisadores da área de recursos hídricos começaram a utilizar computadores como ferramenta para resolverem problemas tradicionais.

Thomann[3] (1963 *apud* Chapra, 1997) desenvolveu o primeiro modelo de qualidade da água, *Delaware Estuary Comprehensive Study Model* (DECS), baseado em expressões numéricas e no uso de computadores. Segundo Orlob (1983) este modelo permitiu a entrada de múltiplas cargas de poluentes em diferentes pontos do corpo hídrico, além de possibilitar a variação da seção transversal do corpo d'água e dos coeficientes de biodegradação e reoxigenação ao longo do segmento simulado.

O sucesso do modelo DECS encorajou os órgãos governamentais dos EUA a investirem na modelagem para o gerenciamento dos recursos hídricos; assim, outros modelos computacionais surgiram, os quais permitiram a simulação de mais variáveis de qualidade da água, de sistemas hídricos mais complexos – em regime permanente e não permanente – e maior flexibilidade nos ajustes dos coeficientes cinéticos (ORLOB, 1983).

O modelo DOSAG desenvolvido pela *Texas Water Development Board* (TWBD) em 1970 forneceu maior flexibilidade na variação dos coeficientes de desoxigenação. O QUAL I, também desenvolvido pela TWBD, acrescentou a variável temperatura, corrigindo os valores dos coeficientes internamente durante a simulação, além de incluir a demanda bioquímica de oxigênio – nitrogenada (DBO_N). O QUAL II, disponibilizado pela Agência de Proteção

[3] THOMANN, R.V. Mathematical Model for Dissolved Oxygen. **J. San. Engr**. Div. ASCE89 (SA5): 1-30.

Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), em 1973, é uma modificação do QUAL I. O QUAL II simula as distribuições espaciais e temporais dos parâmetros: DBO, OD, temperatura, NH_3, NO_3, NO_2^-, algas, fósforo, demanda bentônica, coliformes, minerais radioativos e três minerais conservativos (GASTALDINI, 1982; ORLOB,1983; RAUCH *et al.*, 1998).

Nos anos sucessivos, o modelo QUAL II foi aperfeiçoado várias vezes até que em 1987, resultante da cooperação técnica entre a USEPA e a Tufts University, surgiu o QUAL2E – versão 3.0 – representando com maior precisão os ciclos do oxigênio, nitrogênio e fósforo na água (BALDOCHI, 2002; GASTALDINI *et al.*, 2002; LIMA, 1997). Ele inclui também a degradação do material orgânico, o crescimento e respiração das algas, a nitrificação, a hidrólise do fósforo e nitrogênio orgânico, a reaeração, a sedimentação das algas e compostos orgânicos de nitrogênio e fósforo, a demanda de oxigênio do sedimento, a liberação do nitrogênio e fósforo do sedimento. Em todos estes processos leva-se em conta o efeito do oxigênio nos ciclos de nitrogênio e fósforo (RAUCH *et al.*, 1998).

Em 2000 foi desenvolvido o modelo QUAL2K, versão modificada do modelo QUAL2E. No Quadro 2.1 são apresentadas as principais diferenças entre o modelo QUAL2K, versão 2.04, e o modelo QUAL2E.

Quadro 2.1 – Principais diferenças entre o QUAL2K e o QUAL2E (CHAPRA *et al.* 2006)

QUAL2K	QUAL2E
Permite a segmentação do curso d'água em volumes de controle (VC) com comprimentos variáveis, além de permitir em cada VC inserir múltiplas cargas.	Requer que o sistema hídrico seja segmentado em volumes de controle com comprimentos constantes.
Usa duas formas de representar o carbono orgânico. Estas formas representam à oxidação lenta, *DBO* lenta, e a oxidação rápida, *DBO* rápida, da matéria orgânica.	Usa apenas uma forma para representar o carbono orgânico.
Converte algas mortas em *DBO*, visto que é uma fonte autóctone de matéria orgânica.	As algas mortas não são convertidas em *DBO*.
Simula a retirada e o acréscimo de *OD* na água causado pela respiração e fotossíntese das algas de fundo, respectivamente.	Não simula algas de fundo.
O processo de desnitrificação é modelado, em uma reação de primeira ordem, tornando-se efetivo em baixas concentrações de *OD*.	O processo de desnitrificação não é considerado no modelo.

Na Figura 2.1 é apresentado um resumo da evolução dos modelos de qualidade da água em rio, de 1925 a 2000.

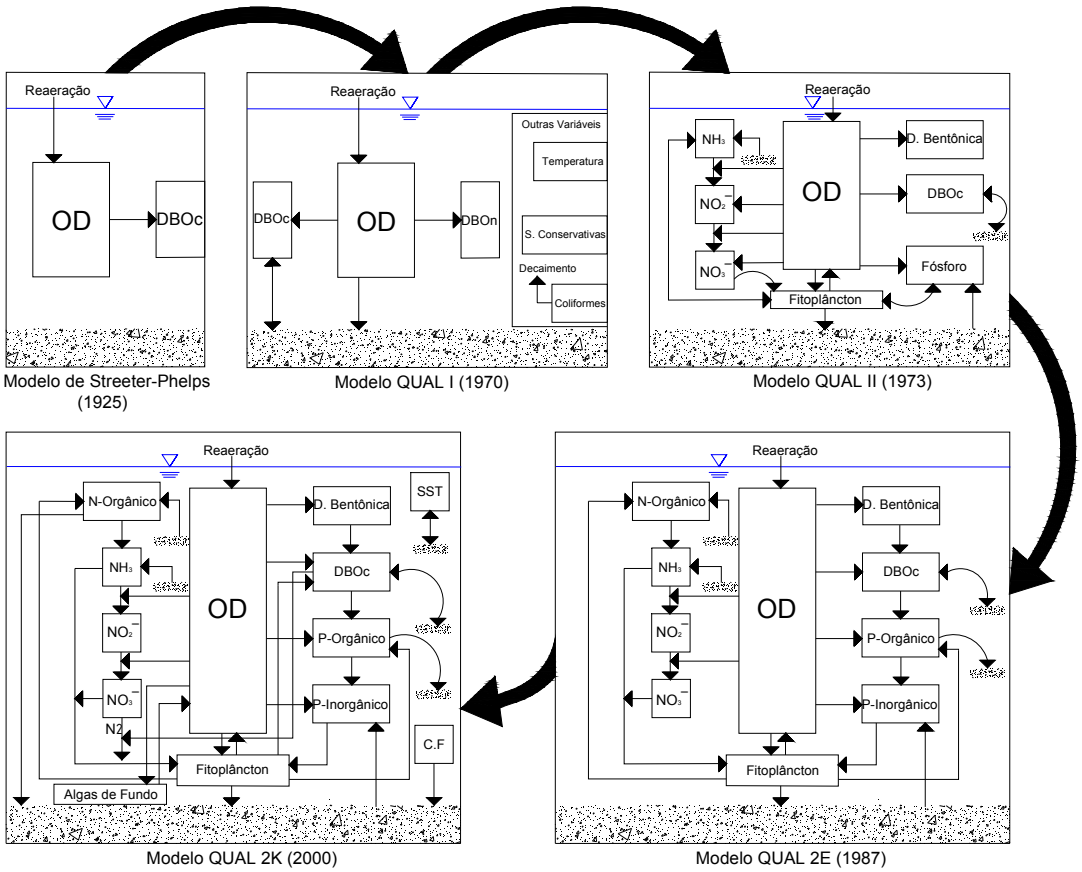

Figura 2.1. Evolução dos modelos de qualidade da água (1925 a 2000)

2.4 O software Vensim PLE®

Antes de descrever a estrutura do software Vensim PLE® é apresentada uma breve discussão da técnica da Dinâmica de Sistemas.

A técnica da Dinâmica de Sistemas (DS) foi criada em 1961 pelo Professor Jay W. Forrester do Instituto de Tecnologia de Massachusetts. Forrester desenvolveu uma teoria para

simular sistemas complexos, não-lineares, que contenham retro-ações (*feedback loops*[4]). Ele primeiro usou a Dinâmica de Sistemas para lidar com problemas industriais, como flutuação de estoques, instabilidade da força de trabalho e queda na participação de mercado (CORBETT, 2007).

Entretanto, com os anos a "Dinâmica de Sistemas" vem evoluindo como uma metodologia de análise de sistemas sociais, tendo sua utilidade aplicada em vários ramos de atividades tais como: administração, meio ambiente, recursos naturais, engenharia, finanças, entre outros (BATISTA, 2001).

Para Batista (2001) o que a "Dinâmica de Sistemas" tenta fazer é entender a estrutura básica de um sistema, e assim entender o comportamento que ele pode produzir. Muitos destes sistemas e problemas que são analisados podem ser construídos como modelos a serem implementados em computador. A "Dinâmica de Sistemas" tira proveito do fato que um modelo computacional pode ser de grande complexidade e pode levar a cabo cálculos simultâneos que o modelo da mente humana seria incapaz de englobar. Para desenvolvimento destes modelos computacionais existem no mercado vários softwares, como: o Dynamo, o Powersim, o Stella e o Vensim.

O software Vensim PLE®, adotado neste trabalho, é distribuído gratuitamente no *site* do seu desenvolvedor (*Ventana Systems*) e pode ser utilizado livremente para fins acadêmicos. Para que seja desenvolvido um modelo computacional neste programa é necessário entender o seu funcionamento básico, tarefa mais simples do que programar em linguagens usuais, como a linguagem C, por exemplo.

[4] Seqüência circular de causas e efeitos. Acontece quando a variável X afeta a variável Y e, Y, por sua vez, afeta X.

O Vensim PLE® fornece um modo simples de construir modelos, a partir de diagramas causais ou diagramas de estoques e taxas. Nos modelos da DS, estoques são representados por retângulos, taxas de entrada são representadas por flechas com duas linhas sólidas que apontam para o estoque, taxas de saída são representadas por flechas com duas linhas sólidas que apontam para fora do estoque, as válvulas controlam as taxas de entrada e de saída, as nuvens representam disponibilidades externas para fornecer ou receber as taxas (Figura 2.2).

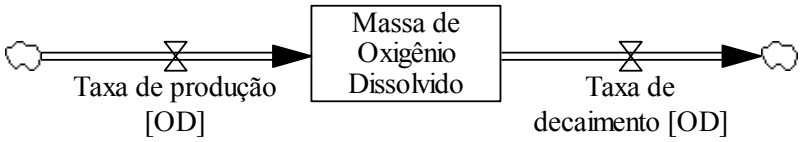

Figura 2.2. Exemplo simples de estoque e taxas para variável OD

Os estoques também são chamados de integrais, variáveis de estado e pulmões. Já as taxas são as derivadas (CORBETT, 2007). Usando a Figura 2.2 como exemplo, a massa de oxigênio dissolvido no tempo t é igual ao valor inicial de *OD* no tempo t=0 mais a integral da taxa de produção menos a de decaimento, em cada t (Equação 2.1).

$$M_{O_2}(t) = M_{O_2}(t_0) + \int_{t_0}^{t} \left[T_p - T_d\right] dt \tag{2.1}$$

em que:

M_{O_2} : massa de *OD* [M];

T_p : taxa de produção de *OD* [M/T];

T_d : taxa de decaimento de *OD* [M/T].

A descrição matemática de um modelo requer apenas os estoques e suas taxas. Contudo, para evitar a criação de grandes equações, difíceis de compreender, é aconselhável utilizar variáveis auxiliares ou constantes (CORBETT, 2007).

A solução da Equação 2.1 é obtida por métodos numéricos de integração. Existem vários tipos de métodos que podem ser usados para a obtenção da solução numérica. A escolha do método a ser utilizado é resultado da ponderação entre o tempo gasto para a simulação e a precisão da solução. O software Vensim PLE® oferece duas técnicas de integração para resolução da Equação 2.1: Euler e Runge-Kutta de quarta ordem (RK4).

CAPÍTULO 3 – BALANÇO DE MASSA E DE ENERGIA TÉRMICA PARA UM TRECHO DE RIO

O modelo de qualidade da água construído neste trabalho apresenta três partes bem definidas. A primeira está relacionada ao balanço de massa (de volume, pois a massa específica é constante) que representa a hidráulica do corpo hídrico. A segunda parte é constituída pelo balanço de massa e de energia térmica para a coluna de água. E, a terceira parte é o balanço de massa para o sedimento.

Neste capítulo são apresentadas as equações diferenciais oriundas do balanço na coluna de água e os métodos numéricos utilizados para a resolução destas equações. O balanço de massa para o sedimento e o balanço de volume são mostrados nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

3.1 Balanço de massa

As alterações nas concentrações das variáveis de um sistema hídrico, tais como oxigênio dissolvido, nutrientes, matéria orgânica e sólidos, dentre outros, ocorrem devido aos mecanismos de transporte (advecção e dispersão), processos biológicos, químicos e físicos; além da descarga de poluentes e a captação superficial que também podem fazer parte deste balanço de massa (Figura 3.1). A atuação destes processos determina o aumento ou a diminuição das concentrações das variáveis no meio líquido em escoamento.

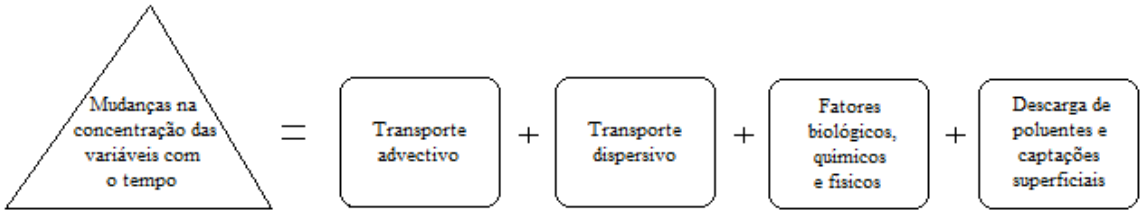

Figura 3.1. Fatores responsáveis pelas alterações nas concentrações das variáveis

Para uma apresentação mais simples da equação do balanço de massa é suposto um corpo d'água unidimensional, ou seja, a concentração das variáveis em estudo é uniforme em uma mesma seção transversal. Considera-se, então, um volume de controle de área A_t (área da seção transversal molhada do rio) e comprimento Δx (Figura 3.2). O eixo x é localizado ao longo do perfil longitudinal do rio.

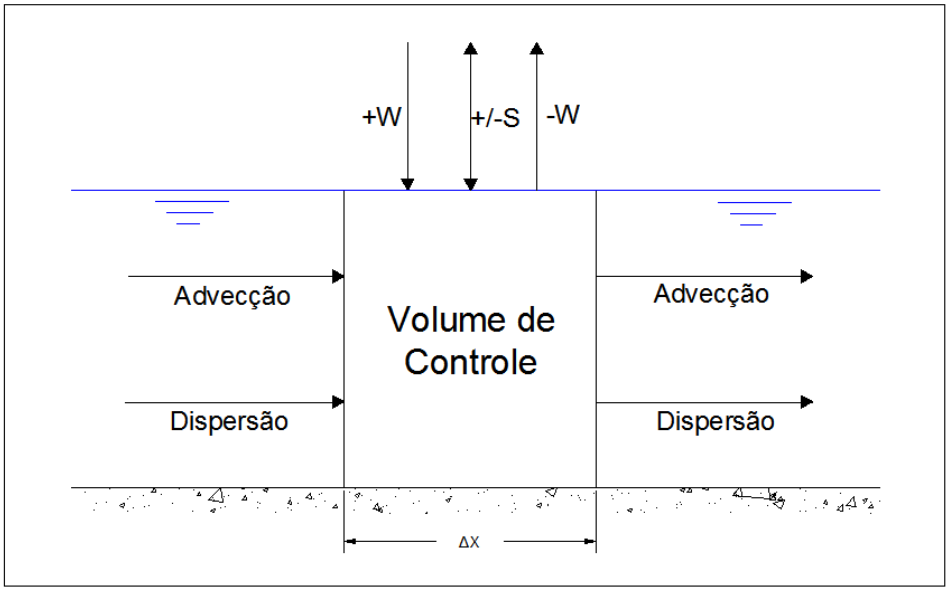

Figura 3.2. Balanço de massa em rios

Considerando apenas os mecanismos de transporte Barbosa Jr. (1997) relata que as quantidades que entram e saem do volume de controle (VC) são decorrentes de dois tipos de transportes: o advectivo, representado pelo transporte do constituinte pela velocidade média do escoamento, e o dispersivo, que é originário do perfil transversal de velocidade não uniforme combinada com a difusão turbulenta transversal ao escoamento. Portanto, a massa que entra e que sai do volume de controle no intervalo de tempo Δt é:

- Massa que entra por advecção no VC: $UA_tC\Delta t$

- Massa que entra por dispersão no VC: $-D_L A_t \frac{\partial C}{\partial x} \Delta t$
- Massa que sai por advecção do VC: $\left(UA_t C + \frac{\partial}{\partial x}(UA_t C)\Delta x \right)\Delta t$
- Massa que sai por dispersão do VC: $\left(-D_L A_t \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(D_L A_t \frac{\partial C}{\partial x} \right)\Delta x \right)\Delta t$

A diferença entre a massa que entra e sai deve ser igual à acumulação total de massa durante o intervalo Δt no interior do volume de controle (GASTALDINI, 1982). Aplicando o princípio da conservação da massa:

$$(\Delta x A_t)\Delta C = UA_t C\Delta t - D_L A_t \frac{\partial C}{\partial x}\Delta t - \left(UA_t C + \frac{\partial}{\partial x}(UA_t C)\Delta x \right)\Delta t - \left(-D_L A_t \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(D_L A_t \frac{\partial C}{\partial x} \right)\Delta x \right)\Delta t$$

Dividindo-se por $\Delta x.At.\Delta t$; passando-se o limite para $\Delta t \rightarrow 0$ e, admitindo-se que $At.U$ seja igual a Q tem-se a Equação 3.1.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{A_t}\frac{\partial (QC)}{\partial x} + \frac{1}{A_t}\frac{\partial}{\partial x}\left(D_L A_t \frac{\partial C}{\partial x} \right) \tag{3.1}$$

em que:

C: concentração da variável [g/m^3];

Q: vazão do corpo d'água [m^3/d];

A_t: área da seção transversal [m^2];

U: velocidade [m/d];

D_L: coeficiente de dispersão longitudinal [m^2/d].

Como afirmado acima, esta equação representa apenas os mecanismos de transporte em um rio. Outros termos devem ser adicionados para representar todas as entradas e saídas de massa mostradas na Figura 3.2. Assim, são adicionados mais dois termos à Equação 3.1:

S: representa a quantidade da variável que é gerada ou extinta (fontes ou sumidouros) devido à reações bioquímicas e físicas.

W: Representa possíveis efluentes ou descargas de esgoto (sinal positivo) ou captação superficial (sinal negativo).

A Equação 3.2 representa o balanço de massa completo, considerando todas as entradas e saídas de massa do volume de controle, como foi visto na Figura 3.2.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{A_t}\frac{\partial (QC)}{\partial x} + \frac{1}{A_t}\frac{\partial}{\partial x}\left(D_L A_t \frac{\partial C}{\partial x}\right) \pm \frac{S}{V} \pm \frac{W}{V} \qquad (3.2)$$

em que:

S: fontes ou sumidouros [g/d];

V: volume ($A_t \Delta x$) [m^3];

W: fontes poluidoras ou captações superficiais [g/d].

Fischer et al[5]. (1979 *apud* Lima, 1997) admitem que o transporte de poluentes em cursos d'água, em regime permanente, pode ser modelado desprezando-se o termo da dispersão longitudinal, visto que os gradientes de concentração são pequenos neste tipo de escoamento. No caso de descargas acidentais concentradas, a dispersão deverá ser considerada, uma vez que tem-se um grande gradiente de concentração.

No capítulo 6, balanço de volume, o assunto dispersão longitudinal é abordado novamente com mais detalhes.

[5] FISCHER, H. B. *et al*. Mixing in Inland and Coastal Waters. New York: Academic, 1979.

3.2 Balanço de energia térmica

Os processos atuantes no balanço de energia térmica são semelhantes aos do balanço de massa para um volume de controle, ou seja, há entrada e saída de energia devido aos mecanismos de transporte (advecção-dispersão), entrada de energia por descarga de poluentes, saída de energia por captações superficiais, além de fontes e sumidouros que no caso deste balanço são representados pela transferência de energia entre a água e a atmosfera. Outras fontes e sumidouros poderiam ser incluídos, como, por exemplo, a troca entre o sedimento e a água. Todavia, esta transferência de energia, entre água-sedimento, não é significante para a maioria dos corpos d'água, por isso, ela não será considerada nesse texto. Considerando, inicialmente apenas os mecanismos de transporte, a energia térmica que entra e que sai do volume de controle no intervalo de tempo Δt é:

- Energia que entra por advecção no VC: $UA_t C_e T \rho \Delta t$
- Energia que entra por dispersão no VC: $-D_L A_t C_e \rho \frac{\partial T}{\partial x} \Delta t$
- Energia que sai por advecção do VC: $\left(UA_t C_e T\ \rho + \frac{\partial}{\partial x}\left(UA_t C_e T\ \rho\right)\Delta x \right)\Delta t$
- Energia que sai por dispersão do VC: $\left(-D_L A_t C_e \rho \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(D_L A_t C_e \rho \frac{\partial T}{\partial x} \right)\Delta x \right)\Delta t$

A diferença entre a energia que entra e sai deve ser igual à acumulação total de energia durante o intervalo Δt no interior do volume de controle. Aplicando o princípio da conservação de energia:

$$\left(C_e \rho \Delta x A_t\right)\Delta T = UA_t C_e T \rho \Delta t - D_L A_t C_e \rho \frac{\partial T}{\partial x}\Delta t - \left(UA_t C_e T \rho + \frac{\partial}{\partial x}\left(UA_t C_e T \rho\right)\Delta x \right)\Delta t - \left(-D_L A_t C_e \rho \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(D_L A_t C_e \rho \frac{\partial T}{\partial x} \right)\Delta x \right)\Delta t$$

Dividindo-se por $\Delta x.At.\Delta t.C_e.\rho$, passando-se o limite para $\Delta t \rightarrow 0$ e, admitindo-se que $At.U$ seja igual a Q tem-se:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{A_t}\frac{\partial(QT)}{\partial x} + \frac{1}{A_t}\frac{\partial}{\partial x}\left(D_L A_t \frac{\partial T}{\partial x}\right) \tag{3.3}$$

Adicionando os termos que representam as fontes ou sumidouros e as descargas de poluentes ou captações superficiais obtêm-se o balanço de energia térmica completo, Equação 3.4.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{A_t}\frac{\partial(QT)}{\partial x} + \frac{1}{A_t}\frac{\partial}{\partial x}\left(D_L A_t \frac{\partial T}{\partial x}\right) \pm \frac{S_c}{V} \pm \frac{W_c}{V} \tag{3.4}$$

em que:

C_e: calor específico da água [cal/g.^{o}C];

ρ: massa específica da água [g/m^3];

T: temperatura da água [^{o}C];

S_c: fontes ou sumidouros de energia térmica [cal/d];

W_c: descargas ou captações superficiais de energia térmica [cal/d].

3.2.1 Influência da temperatura nos processos físicos, químicos e biológicos de um corpo d' água

Do ponto de vista da engenharia de recursos hídricos, o estudo da temperatura da água é de fundamental importância por três razões: (a) a entrada de energia térmica pela descarga de efluentes, industriais ou municipais, pode afetar positivamente ou negativamente a saúde dos ecossistemas aquáticos, (b) a temperatura influencia em todas as reações biológicas e químicas

que ocorrem no corpo d'água, (c) a temperatura influencia na densidade da água e, conseqüentemente, na estratificação e no transporte de poluentes.

Nos modelos de qualidade da água a temperatura não é quantificada apenas como a explicitação de mais uma variável, mas também para prognosticar seu efeito nas reações bioquímicas do corpo d'água e, consequentemente, na taxa de crescimento dos organismos aquáticos (McCUTCHEON, 1989).

De acordo com Von Sperling (1996) a velocidade de qualquer reação química aumenta com a elevação da temperatura, desde que esta elevação não produza alterações nos reagentes ou no catalizador. Para as reações biológicas, McCUTCHEON (1989) relata que a elevação da temperatura, na maioria dos casos, causa um aumento da velocidade de reação até um ponto de máximo. Em seguida a velocidade torna-se constante ou declina imediatamente; esse comportamento pode ser visualizado na Figura 3.3, em que é mostrada a variação da velocidade de reação para nitrificação em função da temperatura. Observa-se que em uma faixa de 0 a 35°C para a temperatura da água, a velocidade de nitrificação alcança um valor máximo e em seguida declina com o contínuo aumento da temperatura. Na Figuras 3.4 são apresentadas algumas respostas típicas das velocidades de reação para o aumento da temperatura.

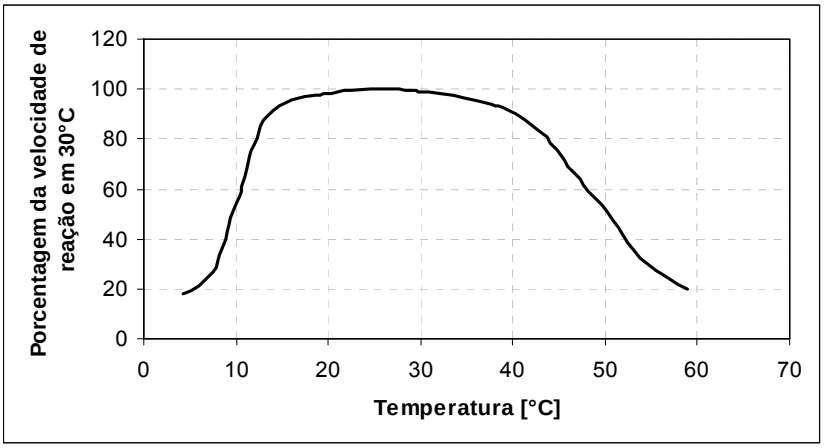

Figura 3.3. Efeito da temperatura na velocidade de reação para nitrificação. Fonte: Modificado a partir de McCutcheon (1989).

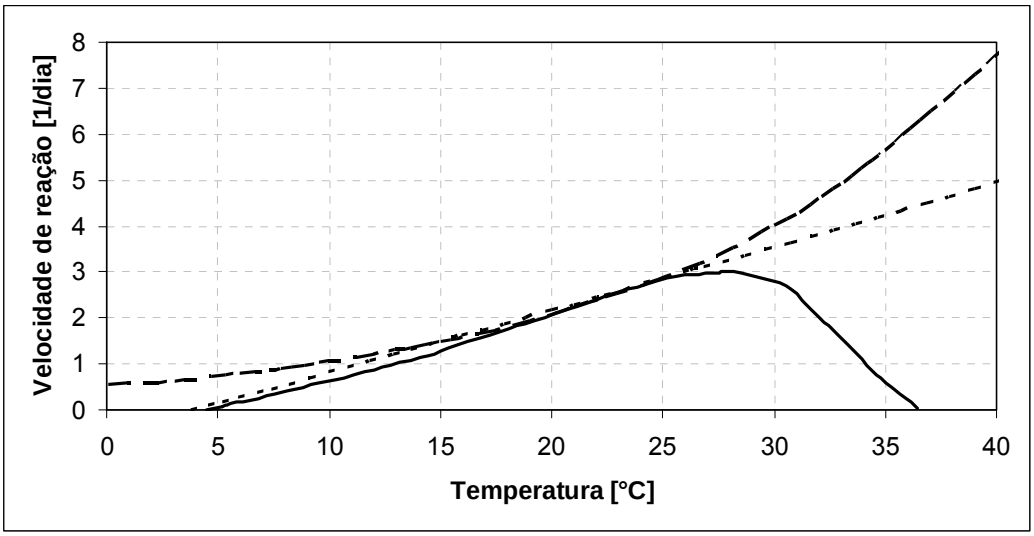

Figura 3.4. Respostas típicas das velocidades de reação para o aumento da temperatura
Fonte: Elaboração própria a partir de Bowie *et al.*[6] (1985 *apud* McCutcheon, 1989).

Giorgetti afirma que é clássico, nos meios profissionais, o heurisma (regra prática) "a velocidade de reação (ou taxa de reação) praticamente dobra quando a temperatura aumenta de 10°C" (informação pessoal)[7]. Na verdade, essa regra não pode ser aplicada de forma geral como pode visto abaixo, com base em uma quantificação mais rigorosa formulada por Arrhenius (Equação 3.5).

$$\frac{\partial \ln(k)}{\partial T} = \frac{E}{RT^2} \tag{3.5}$$

em que:

E: energia de ativação [J/mol];

[6] BOWIE *et al.*, G. L. **Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling**. 2nd Edition. EPA/600/3-85. Athens, GA.

[7] Giorgetti, M. F. **Modelagem Física e Matemática de Processos Ambientais.** Notas de aula desenvolvidas para o minicurso apresentado no VISBEA (Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental) nos dias 1,2 e 3 de maio de 2008.

R: constante dos gases [J/mol.K];

T: temperatura absoluta [K].

A Equação 3.5 é freqüentemente usada para se compararem velocidades de reação em duas temperaturas diferentes T_1 e T_2, por exemplo. Por conseguinte, a integração da Equação 3.5 entre os limites de T_1 e T_2 resulta em:

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = e^{\frac{E(T_2 - T_1)}{R T_2 T_1}} \tag{3.6}$$

A Equação 3.6 pode ser simplificada considerando-se que: as variações de temperatura da maioria dos corpos d'água naturais, especialmente em rios com extensão menor do que 100 km, são relativamente pequenas (10 a 35°C); e a diferença de temperatura (T_2-T_1) é a mesma, seja em K (kelvin), seja em °C (graus Celsius). Assim, o fator e^{E/RT_2T_1} pode ser considerado constante. Esta constante é representada pela letra θ.

Na modelagem da qualidade da água, a temperatura de 20°C é utilizada como referência, embora 25°C seja algumas vezes utilizada para velocidades de reoxigenação superficial. Logo, a Equação 3.6 é geralmente expressada como:

$$k(T) = k(20)\,\theta^{(T-20)} \tag{3.7}$$

Na Figura 3.5 são apresentados os efeitos da temperatura sobre as velocidades de reação para diferentes valores de θ. Note que, a regra prática descrita acima só pode ser aplicada para θ igual a 1,072 (linha contínua). Para os outros valores de θ, a velocidade de reação não dobra quando a temperatura aumenta 10°C.

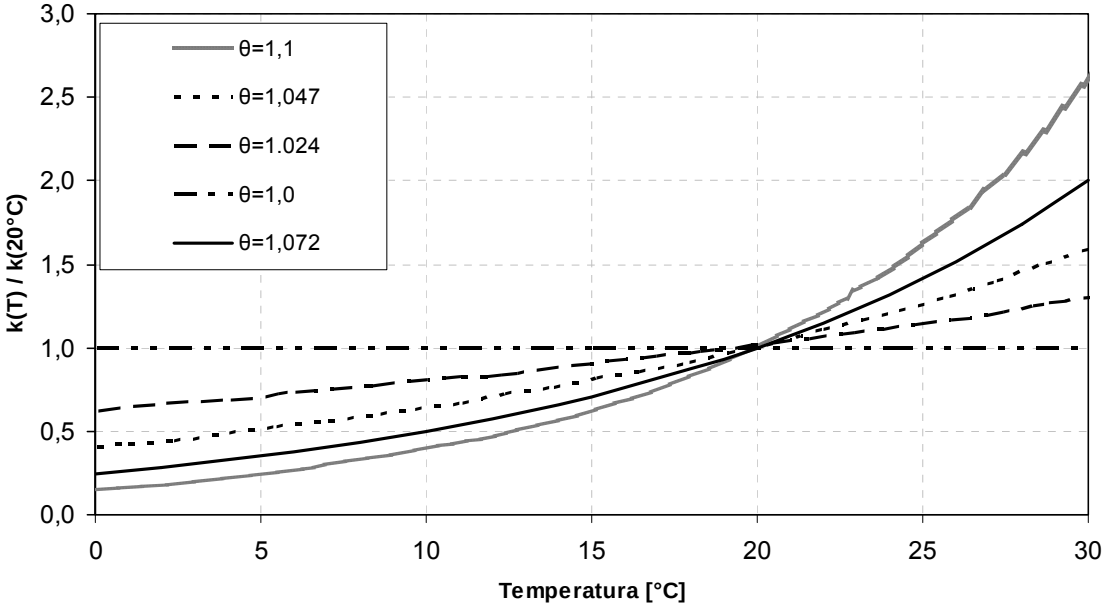

Figura 3.5. Efeito da temperatura sobre as velocidades de reação para diferentes valores de θ

3.3 Métodos de resolução das equações do transporte de massa e energia térmica

A obtenção das soluções analíticas para as Equações 3.2 e 3.4 não é sempre possível. Para contornar esta dificuldade, normalmente são empregados métodos numéricos para a obtenção das soluções.

Existem diversos métodos numéricos de resolução que podem ser usados para resolver equações diferenciais parciais. Os métodos numéricos mais utilizados são: método de diferenças finitas, método dos elementos finitos e métodos dos volumes finitos. Neste trabalho é empregado o método de diferenças finitas explícito para a discretização espacial das equações. As derivadas parciais em relação ao tempo são discretizadas pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem ou pelo método de Euler.

Para elucidar o significado físico dos métodos empregados, na Figura 3.6 é ilustrada à discretização do domínio estudado. A letra “k” é empregada para denotar o tempo e a letra “i” a

posição. Deste modo, C_i^k e T_i^k correspondem à concentração e à temperatura na posição "i" e no instante "k". Na Figura 3.6 as setas com origem no instante "k" indicam que a variável no instante "k+1" é calculada com os valores conhecidos naquele instante.

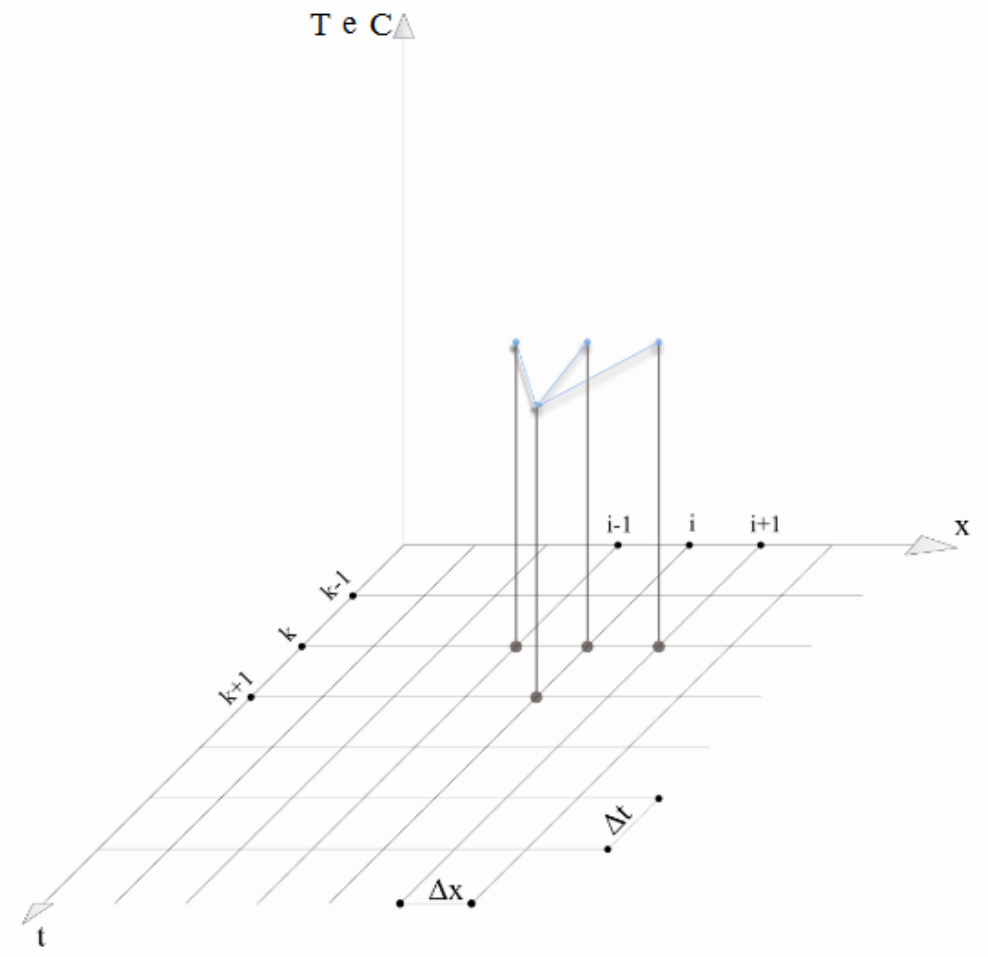

Figura 3.6. Grade computacional

No esquema explícito, a discretização das derivadas de primeira ordem (termo advectivo) e de segunda ordem (termo difusivo), em relação ao espaço, foi realizada por meio das seguintes diferenças finitas regressiva e central, respectivamente:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_i^k - f_{i-1}^k}{\Delta x} \tag{3.8}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f_{i+1}^k - 2f_i^k - f_{i-1}^k}{\Delta x^2} \tag{3.9}$$

Nas Equações 3.8 e 3.9 "f" é uma função que representa C (x,t) ou T (x,t). Esta aproximação possui erro local de truncamento da ordem de Δx.

Como já foi dito, esta versão do programa (Vensim PLE®) permite que o usuário escolha o método de Runge-Kutta de 4ª ordem ou o método de Euler para o cálculo das variáveis dependentes em relação à variável tempo. Deste modo, o usuário precisa escrever as equações correspondentes aos nós da grade computacional, com relação à variável espacial. Para tanto, não é necessário discretizar as mesmas em relação ao tempo, pois esta tarefa é realizada pelo software.

Substituindo (3.8) e (3.9) em (3.2 e 3.4), obtêm-se as formas básicas para os nós (Equações 3.10 e 3.11). Como opção, as variáveis A_t, D_L (que multiplicam as derivadas parciais) e S, S_c, W e W_c foram avaliadas a partir dos seus valores correspondentes ao nó (i, k).

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{A_{t_i}^k}\frac{Q_i^k C_i^k - Q_{i-1}^k C_{i-1}^k}{\Delta x} + \frac{1}{A_{t_i}^k}\frac{D_{L_i}^k A_{t_i}^k}{\Delta x}\frac{\left(C_{i+1}^k - 2C_i^k + C_{i+1}^k\right)}{\Delta x} \pm \frac{S_i^k}{\Delta x A_{t_i}^k} \pm \frac{W_i^k}{\Delta x A_{t_i}^k} \tag{3.10}$$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{A_{t_i}^k}\frac{Q_i^k T_i^k - Q_{i-1}^k T_{i-1}^k}{\Delta x} + \frac{1}{A_{t_i}^k}\frac{D_{L_i}^k A_{t_i}^k}{\Delta x}\frac{\left(T_{i+1}^k - 2T_i^k + T_{i+1}^k\right)}{\Delta x} \pm \frac{S_{c_i}^k}{\Delta x A_{t_i}^k} \pm \frac{W_{c_i}^k}{\Delta x A_{t_i}^k} \tag{3.11}$$

A expressão $D_L A_t/\Delta x$ é transformada em um único coeficiente que representa à taxa volumétrica dispersiva ($D_L^{'}$), expressa em m^3/d. Considerando que, $\Delta x A_t$ é igual ao volume de cada elemento (ou VC), as equações podem ser simplificadas:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{Q_i^k C_i^k - Q_{i-1}^k C_{i-1}^k}{V_i^k} + D_{Li}^{'k}\frac{\left(C_{i+1}^k - 2C_i^k + C_{i+1}^k\right)}{V_i^k} \pm \frac{S_i^k}{V_i^k} \pm \frac{W_i^k}{V_i^k} \tag{3.12}$$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{Q_i^k T_i^k - Q_{i-1}^k T_{i-1}^k}{V_i^k} + D_{Li}^{'k}\frac{\left(T_{i+1}^k - 2T_i^k + T_{i+1}^k\right)}{V_i^k} \pm \frac{S_{c_i}^k}{V_i^k} \pm \frac{W_{c_i}^k}{V_i^k} \tag{3.13}$$

O método de Runge-Kutta de 4ª ordem foi empregado, neste trabalho, para calcular os valores das variáveis dependentes no instante "k+1". A origem deste método é a série de Taylor e, devido às peculiaridades de sua dedução, o mesmo pode ser apresentado por diferentes formas, mas todas com o mesmo significado. Em síntese o que o método faz é calcular o valor da variável dependente no instante "k+1" por meio de uma média ponderada entre quatro estimativas da taxa de variação desta variável. Esta variação confere ao resultado uma qualidade superior ao obtido por uma simples aproximação por diferença finita ou, de forma equivalente, pelo método de Euler, usualmente empregado na resolução de equações diferenciais ordinárias.

3.3.1 Erros numéricos

A solução numérica da equação do transporte unidimensional pelo método das diferenças finitas está relacionada intrinsecamente à ocorrência de erros digitais, como desvios de arredondamento, falta de estabilidade, assimetria e dispersão numérica. Estes problemas digitais podem comprometer a acurácia de uma simulação, fato este, que ratifica a importância essencial da investigação das propriedades numéricas de um modelo quando aplicado a propósitos reais, vista a necessidade de os erros gerados serem identificados, mensurados e controlados para que os resultados não conduzam a avaliações incorretas (LIMA, 1997).

Dentre os erros citados no parágrafo anterior, destaca-se o erro que causa a dispersão numérica como o mais importante. Isso foi demonstrado no trabalho realizado por Lima (1997). O referido autor – através do uso de uma metodologia indutiva, fundamentada na abordagem comparativa do modelo com as soluções analíticas disponíveis – demonstra que descontando a parcela do erro de dispersão numérica na atribuição da dispersão física, a resposta da simulação numérica apresenta ótima aderência ao perfil da solução analítica; comprovando assim, que os

erros são essencialmente advindos da dispersão numérica, quando utiliza-se o método de diferenças finitas regressiva para a discretização do termo advectivo.

Para demonstrar o controle e a origem da dispersão numérica são utilizadas, neste trabalho, as descrições realizadas por Giorgetti (1998), Chapra (1997) e Thomann & Meuller (1987) sobre o assunto.

Os erros de dispersão numérica são advindos do termo advectivo da equação clássica de transporte unidimensional. Esta equação tem a forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + U\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \tag{3.14}$$

Vale lembrar que "f" representa *C* ou *T*. Substituindo-se o primeiro termo por diferenças progressivas e o segundo por diferenças retroativas obtêm-se:

$$\frac{f_{i,k+1} - f_{i,k}}{\Delta t} + U\frac{f_{i,k} - f_{i-1,k}}{\Delta x} = 0 \tag{3.15}$$

Isolando $f_{i,k+1}$:

$$f_{i,k+1} = f_{i,k} + \frac{U\Delta t}{\Delta x}\left(f_{i-1,k} - f_{i,k}\right) \tag{3.16}$$

Em geral, o adimensional $U\Delta t/\Delta x$ (ou número de Courant) deve ser menor do que ou igual a 1 por razões de estabilidade. Se $U\Delta t / \Delta x = 1$, $f_{i,k+1} = f_{i-1,k}$, que é a solução exata para um transporte puramente advectivo. Quando se adota um valor de $U\Delta t / \Delta x = 0{,}5$, por exemplo, obtêm-se:

$$f_{i,k+1} = \frac{1}{2}f_{i,k} + \frac{1}{2}f_{i-1,k} \tag{3.17}$$

O algoritmo da Equação 3.17 não descreve a translação, sem dispersão, de uma fonte volumétrica uniforme (veja a linha cheia da Figura 3.7). Ao invés disso, produz resultados como os ilustrados pelas linhas pontilhadas, como se houvesse dispersão.

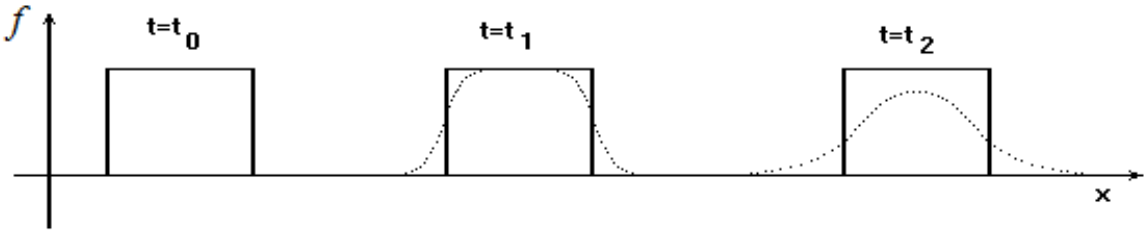

Figura 3.7. Efeito da dispersão numérica
Fonte: Modificado a partir de Giorgetti (1998).

Para uma melhor compreensão do mecanismo responsável pela dispersão numérica faz-se a seguir uma análise baseada na expansão das séries de Taylor, truncada após a segunda derivada. Logo, a aproximação do termo espacial da Equação 3.14, por uma série regressiva, pode ser descrita como:

$$\frac{\partial f}{\partial x} \cong \frac{f_i^k - f_{i-1}^k}{\Delta x} + \frac{\Delta x}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \tag{3.18}$$

De modo similar uma série progressiva pode ser utilizada para a aproximação em relação ao tempo:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f_i^{k+1} - f_i^k}{\Delta t} - \frac{\Delta t}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \tag{3.19}$$

As Equações 3.18 e 3.19 podem ser combinadas com a Equação 3.14, tornando-se:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -U\frac{\partial f}{\partial x} + U\frac{\Delta x}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{\Delta t}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \tag{3.20}$$

Segundo Giorgetti (1998) as escalas temporais dos processos fluviais são muito grandes em comparação com as escalas temporais dos processos de transporte de poluentes ou traçadores. Isto é, as derivadas de U em relação ao tempo podem ser desprezadas em comparação com as

derivadas de f em relação ao tempo. Nestas condições pode-se dizer que $\partial^2 f / \partial t^2 = U \partial^2 f / \partial x^2$. Substituindo-se esta condição na Equação 3.20 e agrupando os termos:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\Delta x}{2} U - \frac{U^2 \Delta t}{2} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - U \frac{\partial f}{\partial x} \tag{3.21}$$

Assim, a dispersão numérica pode ser calculada através da Equação 3.22.

$$D_n = \frac{\Delta x}{2} U - \frac{U^2 \Delta t}{2} \tag{3.22}$$

Como pode ser observado no desenvolvimento acima, a Equação 3.22 é válida para o cálculo do coeficiente de dispersão numérica quando o esquema de discretização espacial for regressivo.

De acordo com Silva (2003) para que D_n seja positivo o número de Courant deve ser menor do que ou igual a 1. Esta também é uma condição para a estabilidade da solução numérica. Só quando D_n é igual a zero, uma condição nem sempre possível, é que a dispersão numérica não se manifesta. Sua ocorrência não é grave se $D_n << D_L$ (coeficiente de dispersão física real do corpo d'água). Não sendo esta a situação, a cada passo é subtraído de D_L o correspondente valor de D_n, eliminando assim o efeito deste tipo de erro numérico.

CAPÍTULO 4 – FONTES E SUMIDOUROS (*S*)

Neste capítulo são descritos, de forma detalhada, todos os fatores (físicos, químicos e biológicos) responsáveis pelo aumento e diminuição das concentrações das variáveis de qualidade da água que estão relacionadas ao balanço de massa e, também, ao balanço de energia térmica refletido nas variações de temperatura.

O modelo desenvolvido neste estudo é composto por dezoito variáveis (ou parâmetros) de qualidade da água, são elas: oxigênio dissolvido (*OD*), demanda bioquímica de oxigênio – carbonácea (DBO_c), nitrogênio orgânico (*No*), nitrogênio amoniacal (NH_3), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), fósforo orgânico (*Fo*), fósforo inorgânico (*Fi*), sólidos inorgânicos (*Si*), fitoplâncton (*F*), zooplâncton (*Z*), algas de fundo (*A*), detritos (*D*), coliformes totais (*CT*), alcalinidade (*Al.*), carbono inorgânico total (*CIT*), pH (H^+) e temperatura (*T*).

4.1 Temperatura (*T*)

A variação de temperatura de um corpo d'água depende consideravelmente da troca de energia entre a água e a atmosfera. Portanto, diferentes fontes e sumidouros de energia devem ser estimados para equacionar de maneira eficiente o balanço de energia térmica de um trecho do corpo hídrico. Thomann & Mueller (1987) descrevem quatro principais fontes de energia térmica (radiação solar de onda curta, radiação atmosférica de onda longa, transferência de energia térmica por condução da atmosfera para água e lançamentos industriais e municipais, que no presente trabalho foram nomeados descarga de poluentes) e três principais sumidouros (radiação de onda longa emitida pela água, transferência de energia térmica por evaporação e condução da água para atmosfera). Já para Chapra (1997) a troca de energia térmica entre a água e a atmosfera

pode ser modelada pela combinação de cinco processos, sendo que, estes podem ser agrupados em duas maneiras, como explicitado na Figura 4.1. Deve ser observado que, os processos são separados em função do mecanismo em que a energia é transmitida – os termos radiantes dos não radiantes –; ou em função da dependência deles em relação à temperatura da água, ou seja, dividiu-se aqueles que incluem a variável dependente (temperatura da água) para sua quantificação dos que não incluem.

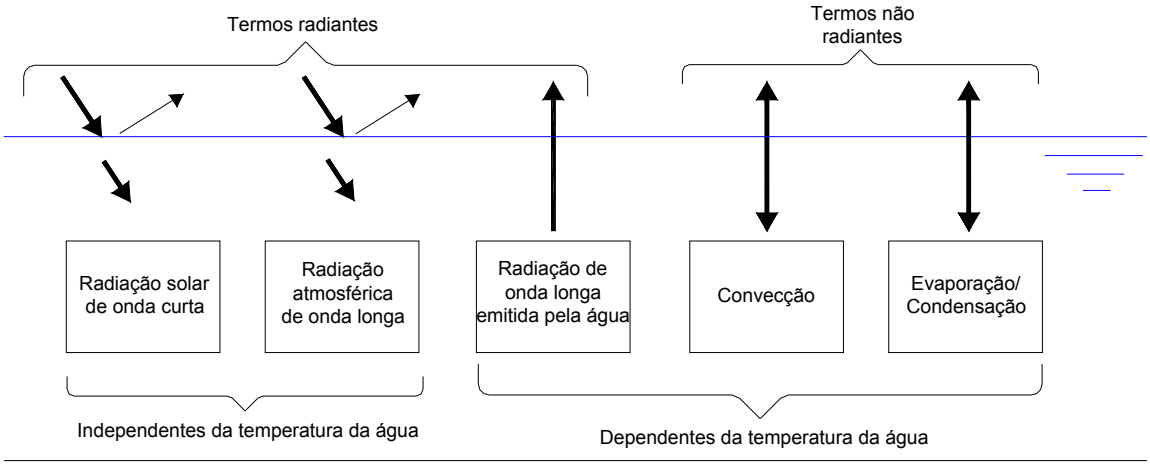

Figura 4.1. Fontes e sumidouros de energia térmica.
Fonte: Modificado a partir de Chapra (1997). O processo aqui nomeado convecção é apresentado pelo autor da figura como: convecção/condução. O motivo desta modificação é discutido à frente.

Desta forma, o fluxo total de energia térmica entre a atmosfera e a água pode ser representado pela Equação 4.1. Nota-se que neste trabalho optou-se pela separação dos processos em função da dependência dos mesmos em relação a temperatura da água.

$$J = J_{oc} + J_{ol} - \left(J_{a,ol} + J_c + J_{ev/co}\right) \tag{4.1}$$

em que:

J_{oc}: fluxo da radiação solar de onda curta [cal/cm^2.d];

J_{ol}: fluxo da radiação de onda longa proveniente da atmosfera [cal/cm^2.d];

$J_{a,ol}$: fluxo da radiação de onda longa emitida pela água [cal/cm^2.d];

J_c: fluxo de energia térmica trocada por convecção entre a água e a atmosfera [cal/cm^2.d]; e

$J_{ev/co}$: fluxo de energia térmica retirada da água por evaporação ou ganha por condensação [cal/cm^2.d].

A Equação 4.2 é utilizada para obter o valor da carga térmica adicionada ou retirada, S_c, em cada volume de controle.

$$\frac{V\rho C_e dT}{dt} = S_c = J \times A_s \tag{4.2}$$

em que:

A_s: área superficial de cada volume de controle [cm^2].

4.1.1 Radiação solar de onda curta

A energia transferida do Sol para qualquer corpo por meio de ondas eletromagnéticas é chamada de radiação solar. A magnitude da radiação solar que é absorvida pela água varia com: a altitude solar – a qual depende da latitude, da data e do horário do dia –; o grau de atenuação causado pela atmosfera; a reflexão dos raios solares pela superfície da água e a presença de regiões sombreadas ao longo do perfil longitudinal dos corpos d'água (CHAPRA, 1997; MARTIN & McCUTCHEON, 1999).

Segundo Thomann & Mueller (1987), a radiação solar pode ser obtida diretamente através de um equipamento chamado piranômetro ou estimada por meio de equações empíricas. Righetto (1998) apresenta uma expressão matemática apropriada para o cálculo do fluxo da radiação solar para o Estado de São Paulo (Equação 4.3).

$$J_{oc} = J_{topo}\left(0{,}24 + 0{,}58\frac{n}{N}\right) \tag{4.3}$$

em que:

N: duração máxima de insolação diária [horas];

n: número efetivo de horas de insolação [horas]; e

J_{topo}: fluxo de radiação solar no topo da atmosfera [cal/m^2.d]. Este fluxo é calculado pelo produto I_o (constante solar, igual a 2,88.10^7 cal.m^2.d^{-1}) $sen\alpha$ (α é o ângulo entre a direção do raio solar e o plano horizontal).

No modelo desenvolvido neste trabalho os dados de radiação solar são considerados variáveis exógenas e, portanto, devem ser adicionados pelo usuário.

4.1.2 Radiação atmosférica de onda longa

A diferença entre a radiação solar no topo da atmosfera e a radiação solar na superfície da água é a radiação absorvida pela atmosfera. Esta energia térmica adquirida pela atmosfera é emitida na forma de radiação de onda longa.

A radiação atmosférica de onda longa é geralmente a maior fonte de energia térmica para a água em dias nublados; no entanto, o fluxo desta energia varia com a umidade. O fluxo de energia térmica da atmosfera para a água na forma de radiação de onda longa pode ser calculado pela Equação 4.4. Nota-se que esta equação é constituída pela lei de Stefan-Boltzmann completada com dois termos, utilizados para quantificar a atenuação atmosférica e a reflexão da radiação pela superfície da água.

$$J_{ol} = \underbrace{\sigma\left(T_{ar} + 273\right)^4}_{Lei\ de\ S.\ Boltzmann} \underbrace{\left(A + 0{,}031\sqrt{e_{ar}}\right)}_{Atenuação\ atmosférica} \underbrace{\left(1 - C_r\right)}_{\text{Re}flexão} \tag{4.4}$$

em que:

σ: constante de Stefan-Boltzmann (1,17 x 10^{-7}) [cal/cm^2.d.K^4];

T_{ar}: temperatura do ar [^{o}C];

A: coeficiente relacionado à temperatura do ar e a relação entre a radiação solar medida e a radiação solar em céu limpo (faixa de variação 0,5 – 0,7). Para temperaturas do ar maiores que 20°C, A $\approx$ 0,7 [adimensional];

e_{ar}: pressão de vapor do ar [mm Hg]; e

C_r: coeficiente de reflexão [adimensional].

A radiação refletida geralmente é menor do que 3% da radiação que atinge a superfície da água (THOMANN & MUELLER,1987; MARTIN & McCUTCHEON, 1999). Adota-se o valor de 0,03 para o coeficiente de reflexão.

A pressão de vapor do ar, em mm de Hg, é calculada através da Equação 4.5.

$$e_{ar} = R_u \times e_{sar} \tag{4.5}$$

em que:

R_u: umidade relativa [adimensional]; e

e_{sar}: pressão de vapor de saturação do ar [mm Hg].

A pressão de vapor de saturação do ar varia com a temperatura. O cálculo da e_{sar} em função da temperatura é realizado internamente pelo modelo. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores de e_{sar}, em mm de Hg, para temperaturas do ar variando de 0 a 40°C.

Tabela 4.1 - Variação da e_{sar} em função da temperatura do ar

T_{ar} [°C]	e_{sar}[mmHg]	T_{ar} [°C]	e_{sar} [mmHg]	T_{ar} [°C]	e_{sar} [mmHg]
0	4,60	11	9,88	30	31,93
1	4,94	12	10,55	31	33,80
2	5,31	13	11,27	32	35,78
3	5,70	14	12,03	33	37,85
4	6,12	15	12,83	34	40,03
5	6,56	16	13,68	35	42,31
6	7,04	17	14,58	36	44,70
7	7,54	18	15,53	37	47,22
8	8,07	19	16,53	38	49,85
9	8,64	20	17,59	39	52,61
10	9,24	21	18,71	40	55,50

Nota: a variação de e_{sar} em função de T_{ar} foi calculada pela seguinte expressão matemática: $4{,}596 \times e^{\frac{17{,}27 T_{ar}}{273{,}3 + T_{ar}}}$.

4.1.3 Radiação de onda longa emitida pela água

A radiação de onda longa emitida pela água, como foi visto na Figura 4.1, representa um sumidouro de energia térmica. Para a quantificação do fluxo de energia que sai da água faz-se o uso da lei de Stefan-Boltzmann, Equação 4.6.

$$J_{a,ol} = \varepsilon\sigma(T + 273)^4 \tag{4.6}$$

em que:

ε = emissividade da água ($\approx 0{,}97$) [adimensional]; e

T = temperatura da água [°C].

4.1.4 Intensidade de energia térmica perdida ou ganha pela água por convecção

A terminologia adotada para representar o transporte de energia térmica, em decorrência de diferenças de temperatura entre um corpo d'água e a atmosfera, é apresentada de forma distinta por pesquisadores da área em estudo.

Chapra (1997) e Martin & McCutcheon (1999) consideram em seus textos perda ou ganho de energia térmica por condução e convecção. Já Righetto (1998) e Thomann & Mueller (1987) utilizam apenas o termo condução. Nesta pesquisa foi adotado apenas o termo convecção, uma vez que, convecção, na linguagem de Fenômenos de Transporte é a síntese dos dois processos fundamentais: a condução e a advecção. A Figura 4.2 ilustra o comportamento esperado do perfil de velocidade do vento e da temperatura do ar (considerando $T_{ar}>T$) sobre a superfície do corpo d'água, depois que o escoamento tornou-se estabelecido. Deve ser observado que, a transferência de energia térmica por condução ocorre na primeira camada molecular, cuja velocidade relativa é zero, e, ainda na região nomeada subcamada viscosa, onde, segundo Giorgetti (2008), um escoamento quase-laminar persiste; nas outras duas camadas, as quais junto com a subcamada viscosa formam a camada limite, a transferência de energia térmica ocorre principalmente por advecção. O mesmo autor ressalta que não há uma separação nítida entre as "camadas" (turbulenta, amortecedora e viscosa), mas uma evolução gradual nas características do escoamento desde viscoso, bem junto à placa, até totalmente turbulento, passando por uma fase intermediária de ligação.

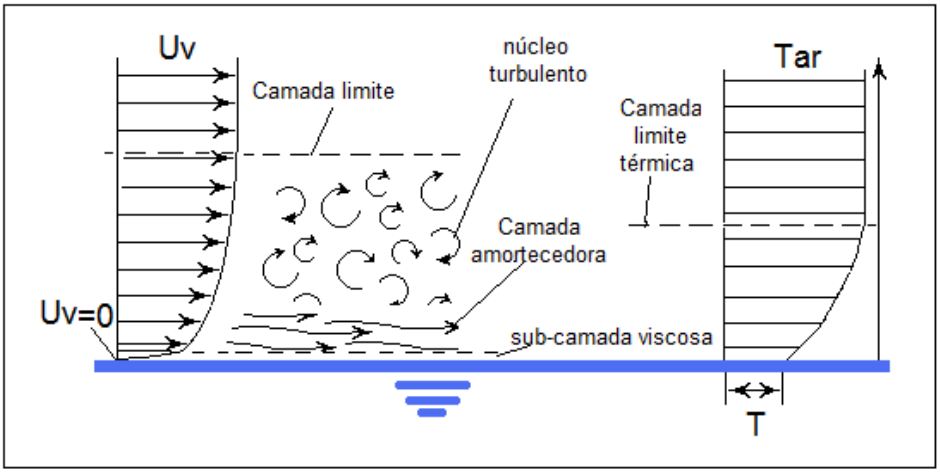

Figura 4.2. Esboço do comportamento esperado do perfil de velocidade do vento e da temperatura do ar

Segundo Thomann & Mueller (1987), o valor da intensidade de energia térmica transferida entre os dois meios (água e atmosfera) é obtido através da Equação 4.7.

$$J_c = c_1\left(19 + 0{,}95U_v^2\right)\left(T - T_{ar}\right) \tag{4.7}$$

em que:

c_1: coeficiente de Bowen's ($\approx$0,47) [mm Hg/^{o}C]; e

U_v: velocidade do vento, medida a sete metros acima da superfície da água [m/s].

4.1.5 Intensidade de energia térmica retirada da água por evaporação ou ganha por condensação

De acordo com Chapra *et al.* (2007) a estimativa da intensidade da evaporação ou condensação pode ser obtida através da lei de Dalton (Equação 4.8).

$$J_{ev/co} = \left(19 + 0{,}95U_v^2\right)\left(e_s - e_{ar}\right) \tag{4.8}$$

em que:

e_s: pressão de vapor da água [mm Hg]. A expressão matemática utilizada para o cálculo de e_{sar}, reveja a Tabela 4.1, pode ser usada também para a determinação de e_s, substituindo apenas a temperatura do ar (T_{ar}) pela temperatura da água (T).

A diferença entre e_s e e_{ar} é proporcional à diferença entre T e T_{ar}, para diferentes índices de umidade relativa. Quando e_s é maior do que e_{ar}, a água evapora e $J_{ev/co}$ é positivo; conseqüentemente, se e_{ar} é maior do que e_s, a água condensa na superfície e $J_{ev/co}$ é negativo.

4.2 Coliformes totais (*CT*)

Os microorganismos, em geral, desempenham funções de fundamental importância para a manutenção do equilíbrio do ecossistema aquático. Dentre estas funções destaca-se a transformação da matéria dentro dos ciclos biogeoquímicos. Entretanto, parte dos microorganismos são parasitas e, conseqüentemente, podem ser transmissores de doenças (patógenos).

A detecção dos agentes patogênicos em uma amostra d'água é extremamente difícil, em razão das suas baixas concentrações, o que demandaria o exame de grandes volumes da amostra para que fossem detectados os poucos seres patogênicos presentes (VON SPERLING, 2007). Esse obstáculo é superado através do estudo dos chamados organismos indicadores de contaminação fecal. Tais organismos são predominantemente não patogênicos, mas dão uma indicação satisfatória de quando uma água apresenta contaminação por fezes humanas e, por conseguinte, da sua potencialidade para transmitir doenças (VON SPERLING, 2007).

Há vários grupos de organismos que podem ser utilizados como indicadores; no entanto, os organismos mais comumente usados são as bactérias do grupo coliforme. Essa preferência se dá por quatro razões: (1) os coliformes estão presentes em grande quantidade nas fezes humanas e por isso são detectados facilmente nos corpos d'água; (2) apresentam resistência ligeiramente superior à maioria das bactérias patogênicas intestinais; (3) os mecanismos de remoção dos coliformes são os mesmos que os das bactérias patogênicas; e (4) as técnicas de detecção para os coliformes são rápidas e econômicas.

O grupo coliformes é classificado em três tipos, separados em função da maior ou menor presença de bactérias de origem fecal; são eles:

- Coliformes totais (*CT*): são bactérias de origem fecal e não fecal, que podem ser encontradas em ambientes poluídos e não poluídos. Esse fato tornou-se um inconveniente para sua utilização como indicador de contaminação fecal, já que os agentes patogênicos são apenas de origem fecal e, conseqüentemente, estão presentes apenas em ambientes poluídos;
- Coliformes fecais (*CF*): é um subgrupo dos coliformes totais originários do trato intestinal humano e de outros animais. O teste para *CF* é feito a uma elevada temperatura, objetivando a exclusão de bactérias de origem não fecal (THOMANN & MUELLER, 1987). Entretanto, mesmo nestas condições é possível a presença de bactérias não fecais, embora em menor número que no teste de *CT* (VON SPERLING, 2007);
- *Escherichia coli*: é um subgrupo dos coliformes fecais. A sua detecção laboratorial é bastante simples, principalmente devido aos recentes métodos fluorogênicos. Diferentemente dos *CT* e *CF*, *E. coli* é a única que dá garantia de contaminação apenas fecal (VON SPERLING, 2007).

Na construção do modelo é adotado o grupo *CT* como indicador de contaminação fecal, uma vez que a maioria dos modelos existentes ainda faz menção a esse tipo de indicador. Como dentro dos *CT* também há bactérias de vida livre (não fecais), pode-se admitir que a taxa de decréscimo seja um pouco mais elevada do que a dos organismos estritamente fecais, já que as bactérias de vida livre interferem na contagem do decaimento dos organismos de origem fecal.

4.2.1 Taxa de decaimento de coliformes totais

Os coliformes e outros microorganismos de origem intestinal têm no trato intestinal humano as condições ótimas para o seu crescimento e reprodução. Quando submetidos às condições adversas prevalecentes no corpo d'água, eles tendem a decrescer em número, caracterizando o assim chamado decaimento (VON SPERLING, 2007). São vários os fatores que contribuem para a criação desse ambiente adverso no qual os microorganismos não conseguem sobreviver. Os mais importantes são citados abaixo:

- Luz solar (radiação ultravioleta);
- Temperatura;
- Predação;
- Salinidade; e
- Sedimentação.

Estes fatores podem variar em diferentes graus de intensidade, dependendo da situação em que se encontra o corpo d'água.

Para a construção do modelo, dois sumidouros de *CT* foram considerados: taxa de morte e taxa de sedimentação. Estas taxas são descritas por uma cinética de primeira ordem e, portanto,

para quantificá-las é preciso encontrar o valor do coeficiente cinético (unidade *tempo*$^{-1}$) que regula a velocidade de decaimento de *CT* presente em um determinado instante no corpo d'água.

A taxa de morte inclui os coeficientes cinéticos K_b (mortalidade base) que está relacionado aos fatores temperatura, salinidade e predação e o coeficiente K_r que representa a velocidade de decaimento dos *CT* em função da radiação solar. Os coeficientes K_b e K_r são calculados pelas Equações 4.9 e 4.10, respectivamente (THOMANN & MULLER, 1987).

$$K_b = 0{,}8\theta_{CT}^{(T-20)} \tag{4.9}$$

em que:

θ_{CT}: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a mortalidade base (1,07) [adimensional].

$$K_r = \frac{(\alpha J_{oc\,m})}{K_e H}\left(1 - e^{-K_e H}\right) \tag{4.10}$$

em que:

α: constante de proporcionalidade (≈ 1) [adimensional];

H: profundidade do rio [m];

$J_{oc\,m}$: fluxo médio de radiação solar de onda curta [cal/cm^2.d]; e

K_e: coeficiente de extinção da luz solar [1/m].

Di Toro[8] (1978 *apud* Thomann & Muller, 1987) forneceu uma expressão matemática empírica para estimar o valor de K_e a partir das concentrações das variáveis sólidos inorgânicos, detritos e fitoplâncton (Equação 4.11).

$$K_e = 0{,}052\,C_{si} + 0{,}174\,C_d + 0{,}000031\,C_f \qquad (4.11)$$

em que:

C_{si}: concentração de sólidos inorgânicos [g/m^3];

C_d: concentrações de detritos [gD/m^3]; e

C_f: concentração de fitoplânctons [gA/m^3].

Com os valores de K_r e K_b em mãos, a taxa de morte dos *CT* pode ser estimada pela Equação 4.12.

$$TM_{CT} = (K_R + K_B)N_{CT} \qquad (4.12)$$

em que:

N_{CT}: número de coliformes totais.

A taxa de sedimentação, como o próprio nome faz referência, está relacionada à sedimentação dos microorganismos. Esta taxa pode ser estimada através da Equação 4.13.

$$TS_{CT} = C_{ct} A_s \upsilon_{ct} \qquad (4.13)$$

em que:

C_{ct}: concentração de *CT* [N_{org}/100 mL]; e

[8] Di Toro, D. M., 1978. Optics of Turbid Estuarine Waters: Approximations and Applications, **Water Research** 12: 1059-1068.

υ_{ct} : velocidade aparente de sedimentação dos CT (≈ 1) [m/d].

A velocidade de sedimentação é denominada aparente porque ela representa o entrelaçamento de vários processos que agem para que a massa de qualquer constituinte, neste caso Coliformes totais, sedimente (CHAPRA, 1997).

Considerando que o volume do VC é igual ao produto da profundidade média, *H*, pela área superficial do VC, a Equação 4.13 pode ser reorganizada de forma similar à da cinética de primeira ordem:

$$TS_{CT} = A_s \upsilon_{ct} C_{ct} \frac{H}{H} = K_{Sct} V C_{ct} \tag{4.14}$$

em que:

K_{Sct}: coeficiente de sedimentação de primeira ordem; $K_{Sct} = \upsilon_{ct} / H$ [1/d].

Note que a relação υ_{ct} / H apresenta a mesma unidade que os coeficientes K_b e K_r. Porém, neste trabalho o valor da taxa de sedimentação dos *CT* é estimado pela Equação 4.13, já que o valor de K_{Sct} é dependente da profundidade do corpo d'água e por isso não pode ser extrapolado para corpos d'água com profundidades diferentes.

Dessa forma, a expressão matemática implementada no Vensim PLE® para representar o decaimento de Coliformes totais no rio pode ser descrita como:

$$\frac{dN_{CT}}{dt} = S_{CT} = -TS_{CT} - TM_{CT} \tag{4.15}$$

4.3 Fitoplâncton (*F*)

A presença de algas e plantas aquáticas no corpo d'água pode exercer certa influência no balanço de oxigênio dissolvido ao longo do dia (variação entre dia e noite) ou de dia para dia. Na maior parte das vezes o interesse principal está no fitoplâncton, mas algas aderidas à superfície e macrófitas enraizadas podem também ter certa importância (VON SPERLING, 2007). Na seção 4.5 é realizado o balanço de massa para as macrófitas enraizadas, que nesse estudo é nomeada algas de fundo.

A concentração de fitoplâncton em um corpo d'água pode variar consideravelmente, dependendo das condições existentes. Por exemplo, a presença abundante de nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo) pode ser responsável por uma elevada proliferação dos fitoplânctons, o que pode gerar teores de oxigênio dissolvido superiores aos de saturação. No entanto, a elevada concentração de fitoplâncton pode trazer outros problemas associados à eutrofização.

Para Esteves (1998) a avaliação da concentração fitoplanctônica é um processo complexo, no qual estão envolvidos diferentes fatores biótico e abióticos, inibindo ou estimulando o crescimento desses organismos. Dentre os fatores bióticos podem ser citados como os mais importantes: a taxa de reprodução dos organismos fitoplanctônicos e a herbivoria. Dentre os inúmeros fatores abióticos, consideram-se como os mais importantes a radiação solar, a temperatura e os nutrientes, uma vez que exercem influência direta sobre a fotossíntese. Na Figura 4.3 é mostrado o possível comportamento da concentração de fitoplâncton, medida em relação à concentração de *clorofila a*, em uma região temperada. Observa-se que, o aumento da radiação solar e da temperatura da água causa a elevação da concentração de *clorofila a* e, como conseqüência, um aumento no consumo de nutrientes. Esse mecanismo continua até que os níveis

de nutrientes tornem-se insuficientes para propiciar o crescimento do fitoplâncton (*clorofila a*). Assim, o declínio é então observado devido à predação causada pelo zooplâncton (herbivoria). Um aumento pode ser observado, novamente, devido à reciclagem de nutrientes e a chegada do verão. Em seguida, a concentração de *clorofila a* declina em função da diminuição da temperatura e da radiação solar, chegada do inverno.

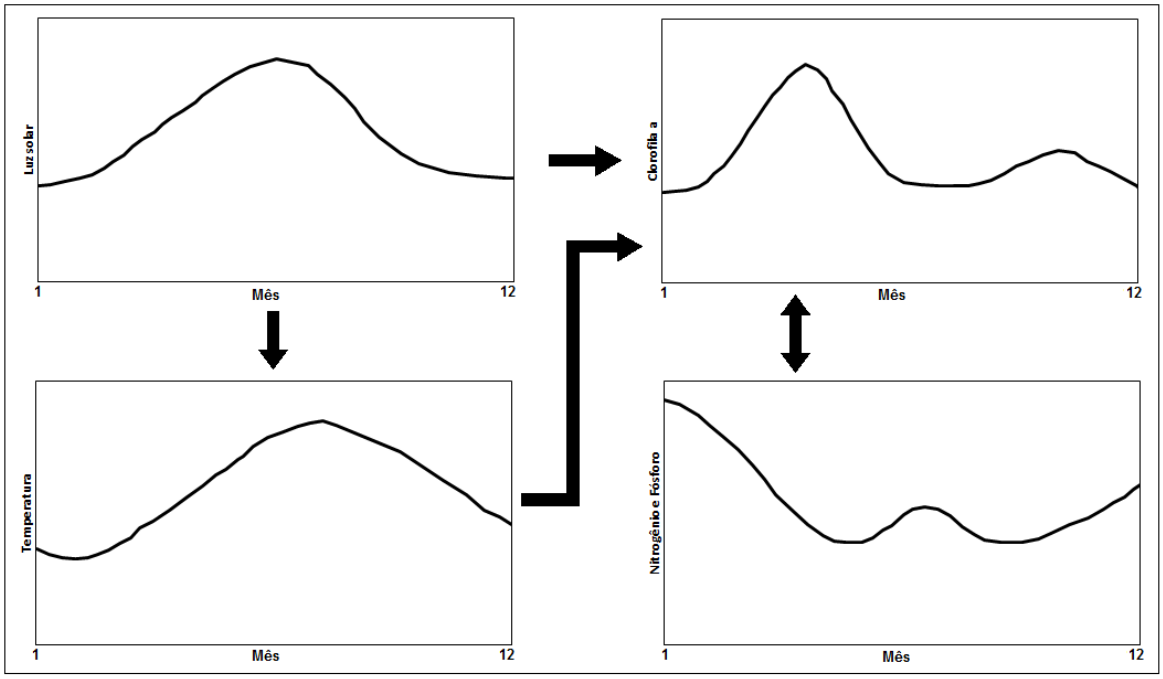

Figura 4.3. Influência dos fatores ambientais: temperatura, luz solar e nutrientes no crescimento dos fitoplânctons
Fonte: Adaptado a partir de Thomann & Mueller (1987).

4.3.1 Taxa de crescimento e decaimento do fitoplâncton

A taxa de crescimento do fitoplâncton é descrita matematicamente por uma cinética de primeira ordem, sendo que, a magnitude desse crescimento é controlada pelo coeficiente cinético K_{cf} o qual varia em função dos fatores ambientais: temperatura, luz solar e nutrientes (Equação 4.16).

$$TC_F = K_{cf}(T, N, L)M_F \tag{4.16}$$

em que:

M_F: massa de fitoplâncton (expressa pela massa de *clorofila a*) [gA].

Para representar a variação de K_{cf} em função dos fatores ambientais, Thomann & Mueller (1987) supuseram, apoiados em dados experimentais, que os efeitos destes fatores eram multiplicativos. Por conseguinte, o coeficiente de crescimento do fitoplâncton pode ser calculado pela Equação 4.17.

$$K_{cf} = K_{cf}(T) \times K_{cf}(N) \times K_{cf}(L) \tag{4.17}$$

em que:

$K_{cf}(T)$: coeficiente que representa o efeito da temperatura [1/d];

$K_{cf}(N)$: coeficiente que representa o efeito dos nutrientes [adimensional]; e

$K_{cf}(L)$: coeficiente que representa o efeito da luz solar [adimensional].

Chapra (1997) apresenta uma variedade de expressões matemáticas para quantificar o efeito da temperatura sobre o K_{cf} e, conseqüentemente, sobre a taxa de crescimento do fitoplâncton. A formulação mais comumente usada, adotada neste estudo, é a do modelo *theta* (θ), reveja seção 3.2.1 do capítulo 3. Assim, a relação entre a temperatura e o K_{cf} é representada pela Equação 4.18.

$$K_{cf}(T) = C_{rf\,máx}\,\theta F^{(T-20)} \tag{4.18}$$

em que:

$C_{rf_{máx}}$: coeficiente de crescimento máximo do fitoplâncton ($\approx 1{,}8$). Este valor varia em função da espécie do fitoplâncton [1/d]; e

θF: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre o crescimento do fitoplâncton (1,066). Este valor foi proposto por Eppley[9] (1972 *apud* Chapra, 1997) [adimensional].

Não é tarefa fácil estimar o efeito da luz solar para o crescimento do fitoplâncton. Já foi visto na seção 4.2.1 que além da luz variar durante o dia, ela também sofre atenuação devido à presença de materiais dissolvidos e suspensos; esse fato torna-se um inconveniente ao computar a luz disponível no corpo d'água. Outro fator que dificulta essa estimativa é a necessidade de intensidades de luz solar diferentes pelas espécies que compõem a comunidade fitoplanctônica; ou seja, certas espécies crescem mais rapidamente com valores mais elevados de luz solar, enquanto outras crescem com velocidades menores.

Existe uma grande variedade de modelos propostos para expressar o efeito da luz solar sobre K_{cf}. Por exemplo, a formulação de Michaelis-Menten é algumas vezes usada. Neste estudo é utilizado o modelo proposto por Steele[10] (1965 *apud* Chapra, 1997):

$$K_{cf}(L) = \frac{2{,}718 f}{K_e H}\left(e^{-\alpha_1} - e^{-\alpha_0}\right) \tag{4.19}$$

$$\alpha_1 = \frac{J_{oc_m}}{J_{oc_o}} e^{\left(-K_e H\right)} \tag{4.19a}$$

$$\alpha_0 = \frac{J_{oc_m}}{J_{oc_o}} \tag{4.19b}$$

em que:

f: fotoperíodo [adimensional]; e

[9] Eppley, R. W. 1972. Temperature and phytoplankton growth in the sea. Fishery Bulletin 70(4): 1063-1085.

[10] Steele, J. H. 1965. Notes on some theoretical problems in production ecology. **In Primary Production in Aquatic Environments,** C. R. Goldman, ed., University of California Press, Berkeley, CA.

J_{oc_o} : fluxo ótimo de radiação solar de onda curta para o crescimento do fitoplâncton. Thomann & Mueller (1987) sugerem o uso do valor 300 cal/cm^2.d para uma comunidade de fitoplâncton bem diversificada (elevado número de espécies).

Na Figura 4.4 é apresentado o comportamento de K_{cf}(L) em função do coeficiente de extinção da luz solar (K_e). Deve ser observado que, o crescimento ótimo do fitoplâncton, considerando apenas o fator luz solar, não ocorre quando K_e é muito próximo de zero – água límpida –, uma vez que a fotossíntese pode ser inibida quando a disponibilidade de luz for muito elevada (foto-inibição). Isso só aconteceria se a relação J_{ocm}/J_{oco} fosse igual a um.

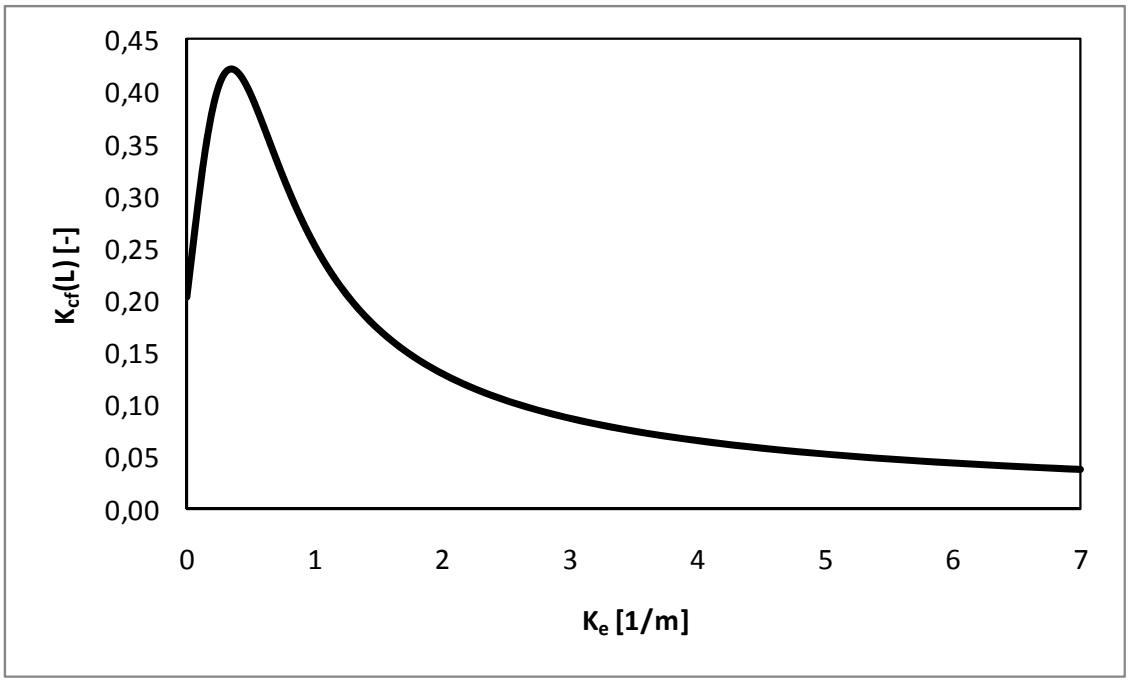

Figura 4.4. Influência do K_e sobre $K_{cf}(L)$
Nota: Para a construção do gráfico foi utilizado os seguintes valores: H = 5m, J_{ocm}/J_{oco}= 3 e f = 0,5.

Como já foi dito acima e mostrado na Figura 4.3, a concentração dos nutrientes tem papel fundamental sobre o crescimento do fitoplâncton. Dentre os nutrientes mais importantes

destacam-se: fosfato, nitrato, amônio e silicato, considerados geralmente como limitantes. No entanto, o nutriente silicato não foi incluído neste estudo.

A relação entre o K_{cf} e a concentração de nutrientes é descrita por uma equação empírica conhecida como modelo de Michaelis-Meenten, ou por modelo ou equação de Monod (Equação 4.20).

$$K_{cf}(N) = \frac{N}{N + K_s} \tag{4.20}$$

em que:

N: concentração de nutrientes [g/m^3]; e

K_s: constante de meia saturação [g/m^3].

Para representar o efeito individual dos nutrientes limitantes, nitrogênio e fósforo, o termo mínimo foi adicionado à equação de Monod. Assim, apenas o menor valor é escolhido para computar $K_{cf}(N)$, Equação 4.21.

$$K_{cf}(N) = \min\left\{ \frac{(C_{na} + C_{nn})}{(C_{na} + C_{nn} + K_{s_{nf}})}; \frac{C_{fi}}{(C_{fi} + K_{s_{fi}})} \right\} \tag{4.21}$$

em que:

C_{na}: concentração de nitrogênio amoniacal [gN/m^3];

C_{nn}: concentração de nitrato [gN/m^3];

C_{fi}: concentração de fósforo inorgânico [gP/m^3];

$K_{s_{nf}}$: constante de meia saturação para o nitrogênio. Valores variam de 0,01 a 0,02 [gN/m^3];

$K_{s_{ff}}$: constante de meia saturação para o fósforo inorgânico. Valores variam de 0,001 a 0,005 [gP/m^3].

A equação de Monod é amplamente utilizada em outras áreas como, por exemplo, no tratamento biológico dos esgotos. Sua grande importância reside na sua forma, que pode representar aproximadamente tanto a cinética de ordem zero quanto a de primeira ordem, bem como a transição entre elas. Como pode ser observado na Figura 4.5, quando a concentração de nutrientes é elevada, não há limitação do mesmo no meio, e o $K_{cf}(N)$ passa a não depender da concentração de nutrientes presentes no corpo d'água (cinética de ordem zero). À medida em que o nutriente passa a ser consumido, o valor de $K_{cf}(N)$ principia a decrescer, caracterizando uma região de transição, ou de ordem mista. Quando a concentração de nutrientes passa a ser mais baixa, o valor de $K_{cf}(N)$ passa a ser limitado pela pouca disponibilidade do mesmo no meio.

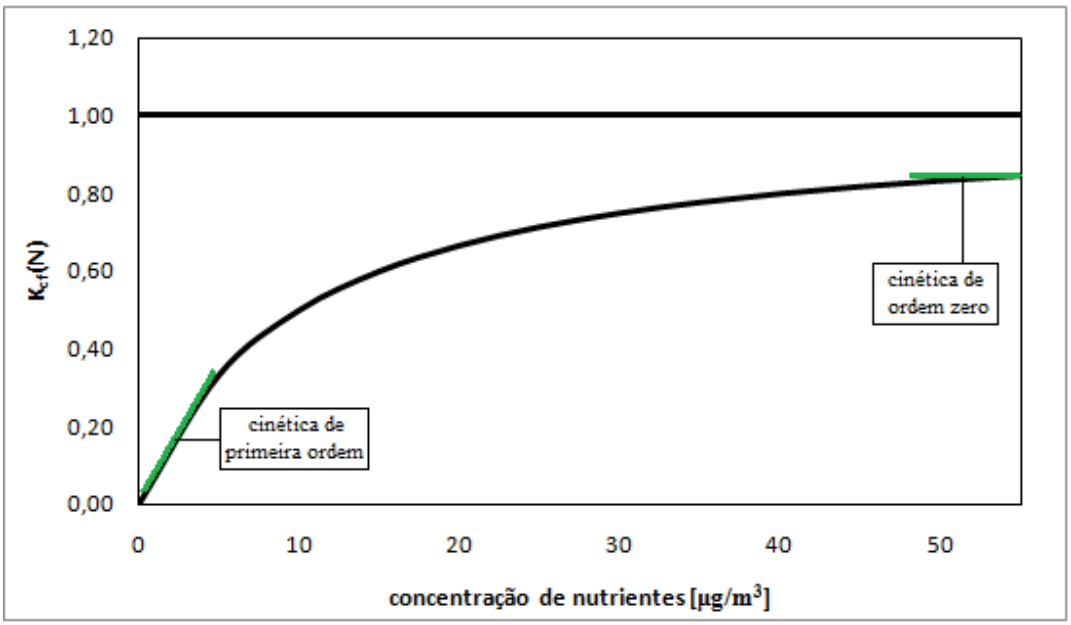

Figura 4.5. Representação gráfica da equação de Monod para a obtenção do valor de $K_{cf}(N)$

Com as expressões matemáticas para a estimativa de $K_{cf}(T)$, $K_{cf}(L)$ e $K_{cf}(N)$ definidas, o valor de K_{cf}, utilizado no cálculo da taxa de crescimento do fitoplâncton, pode ser determinado (reveja a equação 4.17).

A taxa de decaimento do fitoplâncton é estimada pela ação de dois processos: respiração endógena do fitoplâncton e predação causada pelo zooplâncton.

A respiração endógena é o processo no qual o fitoplâncton oxida seu carbono orgânico para CO_2, ou seja, é um processo oposto à fotossíntese. A taxa de decaimento referente a este processo pode ser aproximada por uma cinética de primeira ordem. No entanto, o decaimento pode ser atenuado em função da possível baixa concentração de oxigênio dissolvido no corpo d'água (Equação 4.22). Três métodos diferentes podem ser usados para estimar a atenuação da respiração, são eles: método da meia saturação, exponencial e meia saturação de segunda ordem (CHAPRA *et al.*, 2007). Neste estudo utilizou-se o método exponencial.

$$TR_F = \mu_{rf} \theta R_f^{(T-20)} M_F F_f \qquad (4.22)$$

$$F_f = 1 - e^{-K_{resf} C_{od}} \qquad (4.22a)$$

em que:

μ_{rf} : coeficiente cinético referente à respiração do fitoplâncton ($\approx$0,15) [1/d];

θR_f: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a respiração do fitoplâncton (1,08) [adimensional];

F_f: fator de correção (atenuação) do coeficiente de respiração do fitoplâncton em função do *OD* [adimensional];

K_{resf}: coeficiente de inibição da respiração por baixo *OD* ($\approx$0,6) [m^3/gO]; e

C_{od}: concentração de oxigênio dissolvido [gO/m^3].

Na Figura 4.6 é mostrada a variação do fator de atenuação em função da concentração do oxigênio dissolvido. Observa-se que, o fator aproxima-se de 1 para concentrações maiores de 3 g/m^3 e tende a zero para concentrações muito baixas (inibição total).

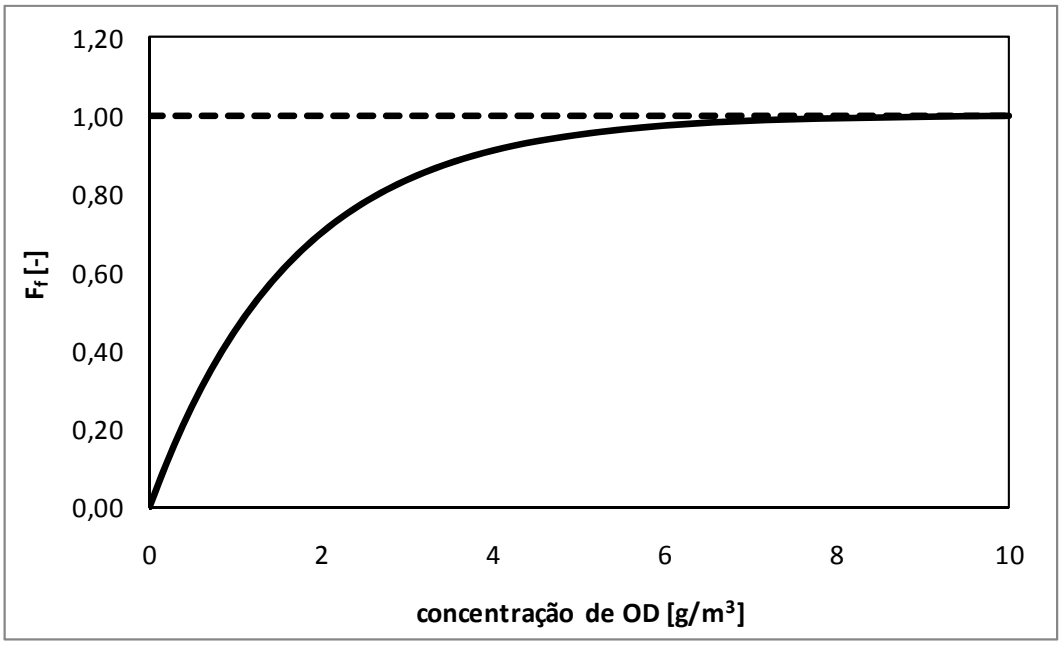

Figura 4.6. Variação do fator de atenuação da respiração do fitoplâncton em função da concentração de OD

A atividade do zooplâncton herbívoro sobre o fitoplâncton pode ser comparada à de um rebanho bovino pastando no campo. Tanto o zooplâncton como o gado, quando em número elevado de indivíduos, podem causar grandes perdas à comunidade fitoplanctônica (Esteves, 1998).

Chapra (1997) sugere que a taxa dessa perda (taxa de *grazing*) seja descrita pela cinética de Monod:

$$TG_F = \left[\frac{C_f}{\left(K_{s_g} + C_f\right)} C_g \theta G_z^{\,T-20} C_z \right] M_F \tag{4.23}$$

em que:

C_f: concentração de fitoplâncton [gA/m^3];

K_{s_g} : constante de meia saturação para o *grazing* do zooplâncton ($\approx 0{,}01$) [gA/m^3];

C_z: concentração de zooplâncton [gC/m^3];

θG_z: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre o *grazing* do zooplâncton (1,08) [adimensional]; e

C_g: coeficiente cinético referente ao *grazing* do zooplâncton ($\approx 1{,}5$) [m^3/gC.d].

Observa-se que a análise feita para a Figura 4.5, relação entre o $K_{cf}(N)$ e a concentração de nutrientes, pode ser reproduzida para a Equação 4.23 (relação entre a taxa de *grazing* e a concentração de fitoplâncton). Quando a concentração de fitoplâncton for muito elevada a taxa de *grazing* aproxima-se de uma cinética de ordem zero (independe de C_f) e quando for baixa aproxima-se de uma cinética de primeira ordem (depende de C_f).

Agora que todos os processos responsáveis pelo crescimento e decaimento foram computados, o balanço de massa para o fitoplâncton, considerando-se apenas as fontes e os sumidouros, pode ser escrito como:

$$\frac{dM_F}{dt} = S_F = TC_F - TR_F - TG_F \qquad (4.24)$$

4.4 Zooplâncton (*Z*)

Zooplâncton é um termo genérico para um grupo de animais de diferentes categorias sistemáticas, tendo como característica comum a coluna d'água como seu habitat principal. Na grande maioria dos ambientes aquáticos o zooplâncton é formado por protozoários (flagelados,

sarcodinas e ciliados) e por grupos metazoários. Entre eles destacam-se: os Rotíferos, Cladóceros e Larvas de dípteros (ESTEVES, 1998).

A taxa de crescimento do zooplâncton depende da concentração de fitoplâncton presente no corpo d'água, já a taxa de decaimento é influenciada por dois processos: perda devido à respiração/excreção e predação de peixes e invertebrados aquáticos.

O padrão da interação entre as comunidades de zooplâncton e fitoplâncton é cíclico; quando a comunidade fitoplanctônica torna-se numerosa, o zooplâncton tende a crescer com uma velocidade maior. No entanto, o aumento da comunidade de zooplâncton causa o declínio do fitoplâncton devido ao *grazing*. Quando a concentração de fitoplâncton torna-se baixa, a taxa de crescimento do zooplâcton tende a zero. Nesse ponto apenas os processos responsáveis pelo decaimento do zooplâncton atuam (predação e respiração). Esse comportamento se estende ciclicamente como pode ser observado na Figura 4.7.

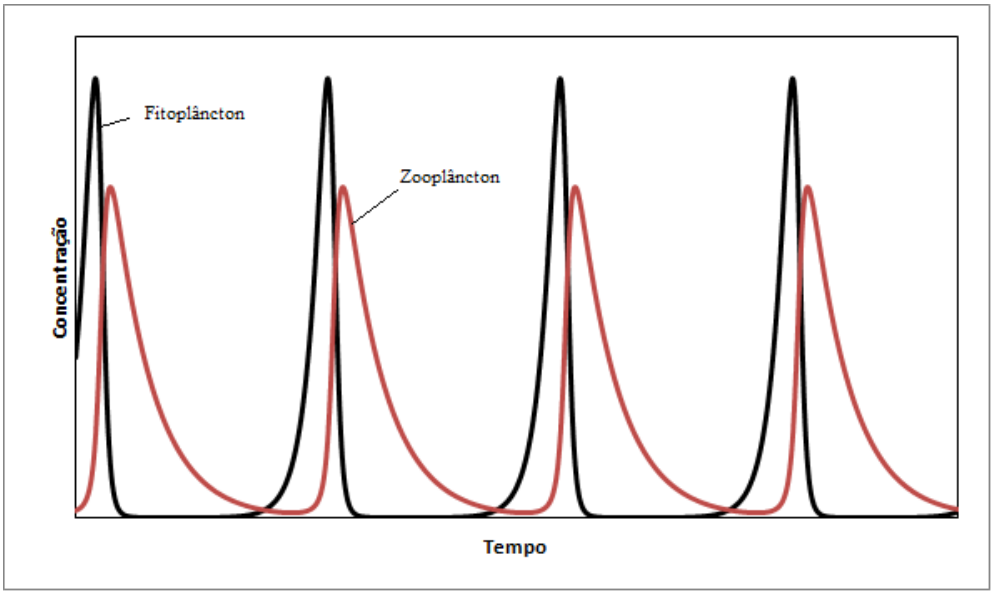

Figura 4.7. Interação fitoplâncton-zooplâncton

Nota-se que, há um atraso no pico da comunidade zooplanctônica em relação à fitoplanctônica e, também que, o processo repete-se em um período fixo. Vale salientar que se os

parâmetros usados para a construção da Figura 4.7 forem alterados, embora o comportamento permanecesse o mesmo, a magnitude dos picos, os atrasos entre eles e o período mudariam. Na seção seguinte a expressão matemática utilizada para a simulação e os valores desses parâmetros serão mostrados.

4.4.1 Taxa de crescimento e decaimento do zooplâncton

A taxa de crescimento do zooplâncton é descrita matematicamente pela taxa de *grazing* (TG_F) multiplicada por dois coeficientes: R_{ca} e E_{fg}.

O coeficiente R_{ca} especifica a relação estequiométrica entre carbono, utilizado para expressar a massa de zooplâncton, e *clorofila a*. Esta relação é interpretada como sendo a massa de carbono que é liberada por cada grama de *clorofila a*, ou seja, quantos gramas de carbono serão acrescidos (zooplâncton) para cada grama de *clorofila a* consumida (fitoplâncton).

Redfield *et al*[11]. (1963 *apud* Di Toro, 2000) sugerem as seguintes proporções estequiométricas entre os elementos:

$$100\,\text{gD} : 40\,\text{gC} : 7200\,\text{mgN} : 1000\,\text{mgP} : 1000\,\text{mgA} \tag{4.25}$$

Os termos D, C, N, P e A referem-se ao peso seco de detritos, carbono, nitrogênio, fósforo e *clorofila a*. Esses valores podem ser combinados para determinar as relações estequiométricas. Dessa forma, o valor de R_{ca} pode ser estimado:

$$R_{ca} = \frac{40\,gC}{1\,gA} \tag{4.26}$$

[11] Redfield, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.A. 1963. The Influence of Organisms on the Composition of Seawater, in **The Sea**, M.N. Hill, ed. Vol. 2, pp. 27-46, Wiley-Interscience, NY.

O coeficiente E_{fg} representa o fator de eficiência do *grazing*. Este pode variar entre 0 e 1 (normalmente varia entre 0,4 e 0,8); quando o valor é zero significa que de toda a biomassa de fitoplâncton consumida nada foi transformada em zooplâncton; e quando o valor for 1 significa assimilação total, ou seja, toda biomassa da presa torna-se biomassa do predador. A porção não assimilada é liberada como detritos (esse assunto é discutido na seção 4.6.1).

Assim, a taxa de crescimento do zooplâncton pode ser computada:

$$TC_z = TG_F R_{ca} E_{fg} \tag{4.27}$$

Como já foi dito na seção 4.4 dois processos são responsáveis pela perda de zooplâncton no corpo d'água: respiração e predação (peixes e invertebrados aquáticos). Como no modelo desenvolvido neste estudo, não foi simulada a população de peixes e nem dos invertebrados aquáticos, essa perda foi desconsiderada no balanço de massa para o zooplâncton. Logo, apenas a respiração é modelada.

A taxa de respiração do zooplâncton é modelada por uma expressão cinética de primeira ordem:

$$TR_Z = K_{rz} \theta R_z^{(T-20)} M_z \tag{4.28}$$

em que:

K_{rz}: coeficiente cinético referente à respiração do zooplâncton, que normalmente varia entre 0,01 e 0,05 [1/d];

θR_z: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a respiração do zooplâncton (1,08) [adimensional]; e

M_Z: massa de zooplâncton [gC].

Com as taxas de decaimento e crescimento definidas, o balanço de massa para o zooplâncton – desconsiderando os mecanismos de transporte, descarga de poluentes e captações superficiais – pode ser escrito como:

$$\frac{dM_Z}{dt} = S_Z = TC_Z - TR_Z \tag{4.29}$$

4.5 Algas de Fundo (A)

As algas de fundo têm papel fundamental na saúde dos corpos d'água. Além da fotossíntese, estes organismos são responsáveis por outras funções que mantém o equilíbrio do ecossistema aquático, são elas:

- reduzem a turbulência da água e assim diminuem a sedimentação de grande parte do material de origem alóctone;

- são as principais responsáveis pela ciclagem de nutrientes através do efeito de "bombeamento". As raízes absorvem os nutrientes das partes profundas do sedimento, onde não estariam disponíveis para as outras comunidades e os liberam posteriormente para a coluna d'água por excreção ou durante a decomposição da biomassa; e

- servem como substrato para a desova e como refúgio por vários organismos.

O crescimento das algas de fundo, como ocorre para o fitoplâncton, depende dos fatores abióticos: temperatura, nutrientes e luz solar. O decaimento é devido à respiração e a morte.

O balanço de massa para as algas de fundo é expresso em massa de detritos (D) da mesma forma como foi considerado para o balanço do fitoplâncton, expresso em massa de *clorofila a* (A), e do zooplâncton, expresso em massa de carbono (C).

4.5.1 Taxa de crescimento e decaimento das algas de fundo

A taxa de crescimento das algas de fundo é representada por uma simplificação do modelo desenvolvido por Rutherford *et al.* (2000). Esta taxa é descrita por uma cinética de ordem zero. Seu aumento não depende da massa de algas de fundo presente no corpo da água; portanto, ela é controlada apenas pelo valor do coeficiente cinético de crescimento (K_{ca}). Da mesma forma que o crescimento do fitoplâncton (K_{cf}), K_{ca} varia em função do efeito multiplicativo dos fatores $K_{ca}(T)$, $K_{ca}(L)$ e $K_{ca}(N)$.

O efeito da temperatura sobre o crescimento das algas de fundo é estimado pela Equação 4.30. Observe que, o coeficiente de crescimento máximo das algas de fundo, $C_{ra_{máx}}$, representa um fluxo de crescimento, diferente do $C_{rf_{máx}}$ que representa a velocidade máxima de crescimento para o fitoplâncton.

$$K_{ca}(T) = C_{ra_{máx}} \theta A^{(T-20)} \tag{4.30}$$

em que:

$C_{ra_{máx}}$: fluxo máximo de crescimento das algas de fundo (≈ 60). Este valor é proposto por Chapra & Pelletier (2003) [gD/m^2.d]; e

θA: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre o crescimento da alga de fundo ($\approx 1{,}07$) [adimensional].

O efeito da luz solar sobre as algas de fundo é quantificado do mesmo modo que para o fitoplâncton. Por conseguinte, $K_{ca}(L)$ é igual à $K_{cf}(L)$.

O efeito dos nutrientes limitantes é computado também pelo modelo de Michaelis-Menten, como realizado para o fitoplâncton. Porém, os valores das constantes de meia saturação

para o nitrogênio e o fósforo inorgânico são mais elevados para as algas de fundo, $K_{s_{na}}$ igual a 0,3 gN/m^3 e $K_{s_{fa}}$ igual a 0,1 gP/m^3, do que para o fitoplâncton (reveja a equação 4.21).

A taxa de crescimento das algas de fundo pode ser calculada pela Equação 4.31. Observe que, K_{ca} é multiplicado por A_s (área superficial de cada volume de controle); essa operação é realizada para transformar fluxo em taxa, já que, no Vensim, os modelos são construídos através de diagramas de estoques e taxas.

$$TC_A = K_{ca} A_s \tag{4.31}$$

K_{ca}: coeficiente que representa o fluxo de crescimento das algas de fundo [gD/m^2.d].

A taxa de decaimento é expressa matematicamente por uma cinética de primeira ordem na qual dois coeficientes cinéticos de unidade 1/dia precisam ser estimados: K_{ma} (representa a velocidade de morte das algas de fundo) e μ_{ra} (representa a velocidade de respiração das algas de fundo). O valor μ_{ra} é corrigido por um fator de atenuação (F_a), dependente da concentração de oxigênio dissolvido, o qual pode ser estimado pela equação 4.22a. Chapra & Pelletier (2003) sugerem a adoção dos valores 0,25 d^{-1} para K_{ma} e 1 d^{-1} para μ_{ra}.

$$TD_A = TR_A + TM_A = [K_{ma} + (\mu_{ra} F_a)] M_A \tag{4.32}$$

em que:

F_f: fator de atenuação da respiração das algas de fundo [adimensional];

TR_A: taxa de respiração das algas de fundo [gD/d];

TM_A: taxa de morte das algas de fundo [gD/d]; e

M_A: massa das algas de fundo [gD].

As algas estão fixas no fundo do corpo d'água e por isso não sofrem influência dos mecanismos de transporte (advecção e dispersão) e também não podem ser retiradas do corpo d'água pela captação superficial e adicionadas pelo lançamento de efluentes; portanto o balanço de massa final para essa variável compreende apenas as fontes e sumidouros (Equação 4.33).

$$\frac{dM_A}{dt} = S_A = TC_A - TR_A - TM_A \tag{4.33}$$

4.6 Detritos (*D*)

A variável detritos representa os sólidos orgânicos particulados. Sua concentração aproximada pode ser determinada em laboratório por meio da filtração, utilizando-se uma membrana com poro igual a 1,2μm e posterior aquecimento à temperatura de 550°C. Através desses processos separam-se os sólidos particulados dos dissolvidos e os orgânicos dos inorgânicos, respectivamente.

O aumento autóctone de detritos no corpo d'água é devido à ineficiência do *grazing* (porção de fitoplâncton que não foi assimilada pelo zooplâncton) e à morte das algas de fundo. A perda ocorre por sedimentação a qual contribui para o aumento de matéria orgânica no sedimento e dissolução que é a transformação da matéria particulada em dissolvida.

4.6.1 Taxa de produção e decaimento de detritos

A taxa de produção de detritos é quantificada pela somatória da taxa de morte das algas e a taxa de *grazing*. A última é multiplicada pelo coeficiente estequiométrico R_{da} e pela expressão (1- E_{fg}). Esta expressão especifica a ineficiência do *grazing*. O coeficiente R_{da} representa a

relação estequiométrica entre detritos e *clorofila a* (reveja a equação 4.25). Esta relação é interpretada como sendo a massa, em gramas, de detrito que é liberada por cada grama de *clorofila a* (Equação 4.34).

$$TP_D = TM_A + [(1 - E_{fg})R_{da}TG_F] \tag{4.34}$$

$$R_{da} = \frac{100gD}{1gA} \tag{4.34a}$$

A taxa de transformação da matéria orgânica particulada em matéria orgânica dissolvida, dissolução, é expressa matematicamente por uma cinética de primeira ordem:

$$TD_{i_D} = K_d \theta D_i^{(T-20)} M_D \tag{4.35}$$

em que:

K_d: coeficiente cinético referente à dissolução de detritos. Normalmente varia entre 0,3 e 0,7 [1/d];

θD_i: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a dissolução de detritos (1,08) [adimensional]; e

M_D: massa de detritos [gD].

A taxa de sedimentação das variáveis modeladas neste trabalho, exceto da DBO_c, é estimada pela mesma expressão matemática utilizada para a simulação da sedimentação dos coliformes totais (reveja a equação 4.13). Portanto, a taxa de sedimentação dos detritos é estimada por:

$$TS_D = C_D A_s \upsilon_d \tag{4.36}$$

em que:

C_d: concentração de detritos [gD/m^3]; e

υ_d : velocidade de sedimentação aparente de detritos ($\approx 0{,}1$) [m/d].

O saldo resultante da produção e decaimento de detritos em um corpo d'água pode ser estimado:

$$\frac{dM_D}{dt} = S_D = TP_D - TD_{iD} - TS_D \tag{4.37}$$

4.7 Sólidos inorgânicos (S_i)

Os sólidos inorgânicos presentes em um corpo d'água geralmente têm origem alóctone. A desagregação (processo de desprendimento das partículas sólidas da superfície da bacia, sob efeito de uma gama de fatores naturais ou antrópicos) e posterior erosão (deslocamento das partículas desagregadas pelo escoamento da água) são os principais responsáveis pelo aumento da concentração dos sólidos inorgânicos no corpo d'água. Eles não sofrem decaimento devido a processos bioquímicos, uma vez que são constituintes conservativos. Logo, o decaimento dos sólidos inorgânicos no corpo d'água é devido apenas à sedimentação.

4.7.1 Taxa de decaimento de sólidos inorgânicos

A taxa de decaimento dos sólidos inorgânicos pode ser expressa por:

$$TS_{Si} = C_{Si} A_s \upsilon_{si} \tag{4.38}$$

em que:

C_{si}: concentração de sólidos inorgânicos [g/m^3]; e

υ_{si} : velocidade de sedimentação aparente de sólidos inorgânicos ($\approx$0,5) [m/d].

Como a sedimentação é o único sumidouro de sólidos inorgânicos, o valor de S_{Si} pode ser estimado:

$$\frac{dM_{Si}}{dt} = S_{Si} = -TS_{Si} \tag{4.39}$$

em que:

M_{Si}: massa de sólidos inorgânicos [g].

4.8 Nitrogênio orgânico (N_o), amoniacal (N_a) Nitrito (N_i) e Nitrato (N_n)

O nitrogênio pode ser encontrado nas águas na forma de nitrogênio orgânico, amoniacal (NH_3 ou NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). As duas primeiras chamam-se formas reduzidas ou *Nitrogênio Total Kjeldahl* (*NTK*) e as duas últimas, formas oxidadas. Na Figura 4.8 é apresentada a inter-relação entre as formas e suas principais rotas de conversão.

A morte da comunidade vegetal em corpos d'água contribui para o aumento de detritos, que apresentam em seu conteúdo, além de outros elementos, nitrogênio orgânico (peptídios, purinas, aminas, aminoácidos, etc.) [rota 1]. O nitrogênio orgânico é parcialmente convertido em amônia, através do processo de amonificação [rota 2]. Este processo não altera a quantidade de NTK na coluna d'água e não implica em consumo de oxigênio. O nitrogênio amoniacal é convertido, em um primeiro estágio, em nitrito por um grupo de bactérias nitrificadoras chamadas *Nitrosomonas* [rota 3]. E, posteriormente, em um segundo estágio, em nitrato por um grupo

conhecido por *Nitrobacter* [rota 4]. Este processo de oxidação chamado nitrificação (ou demanda bioquímica de oxigênio nitrogenada) pode gerar sérias depleções nos níveis de oxigênio do corpo d'água, além de liberar H^+ e, conseqüentemente, consumir a alcalinidade do meio. O processo inverso, ou seja, a redução biológica é possível, mas o caminho preferencial é a redução de nitrato a nitrito e posteriormente a nitrogênio gasoso (N_2). Este processo denomina-se desnitrificação e ocorre apenas em meio anóxico [rota 5]. O fitoplâncton e as algas de fundo podem liberar no corpo d'água parte do nitrogênio amoniacal consumido [rota 6]. Este processo é denominado excreção, entretanto neste estudo, por simplificação, ele foi incluído no processo de respiração desses organismos. Como já foi visto na seção 4.3 e 4.5 o fitoplâncton e as alagas de fundo assimilam, para poderem crescer (realizar fotossíntese), nitrogênio amoniacal e nitrato [rota 7].

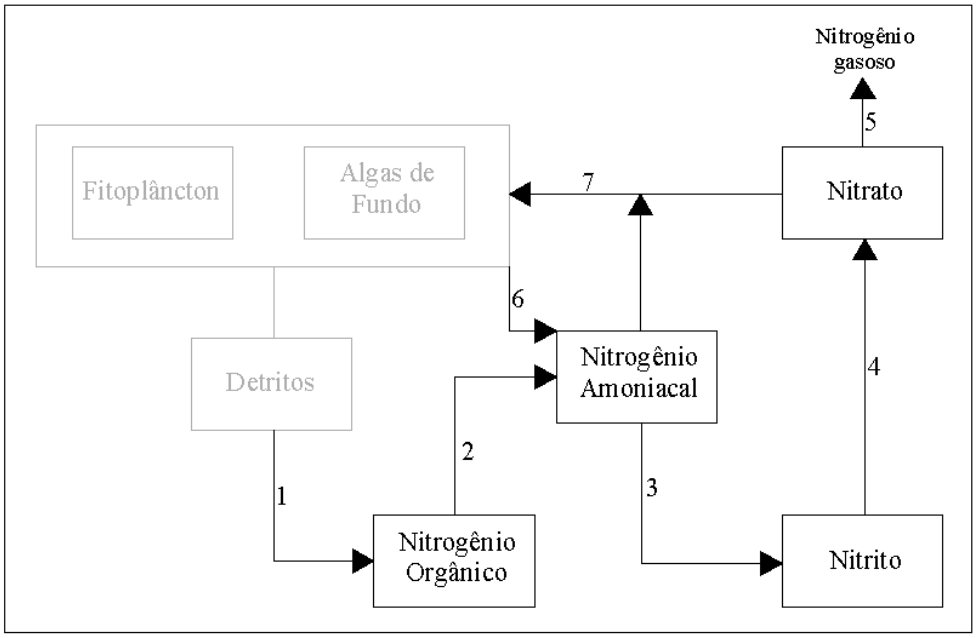

Figura 4.8. Inter-relação entre as formas de nitrogênio e suas principais rotas de conversão

Como visto na Figura 4.8, o nitrogênio sofre uma série de transformações em um corpo d'água, desde a forma orgânica até a molecular. A forma de nitrogênio prevalecente no corpo

d'água em um determinado ponto pode ser associada à idade da poluição, ou seja, se for coletada uma amostra de água de um rio poluído e as análises demonstrarem predominância das formas reduzidas significa que o foco de poluição se encontra próximo; se prevalecer nitrito e nitrato, ao contrario, significa que as descargas de esgotos se encontram distantes. Por exemplo, podem-se distinguir as zonas de autodepuração natural em rios em função das formas de nitrogênio. Distinguem-se as presenças de nitrogênio orgânico na zona de degradação, amoniacal na zona de decomposição ativa, nitrito na zona de recuperação e nitrato na zona de águas limpas (PIVELI e KATO, 2005).

Na Figura 4.9 é apresentado o perfil de concentração das formas de nitrogênio, após uma descarga de poluente, ao longo do corpo d'água, e as respectivas zonas de autodepuração.

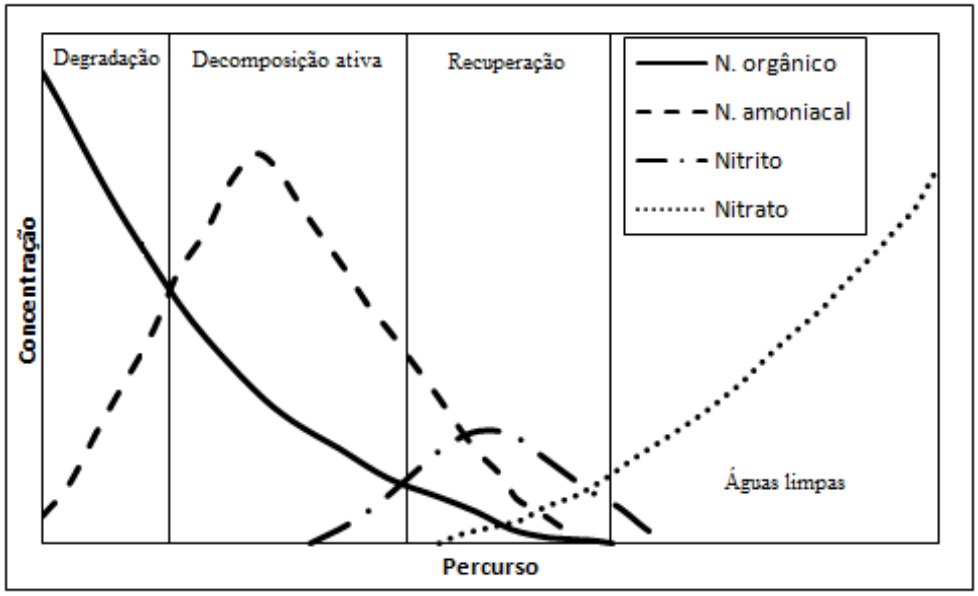

Figura 4.9. Transformações das formas de nitrogênio ao longo do corpo d'água

O nitrogênio amoniacal pode apresentar-se no corpo d'água, tanto na forma de íon amônio (NH_4^+), como na forma livre, não ionizada (NH_3), dependendo do *pH*. Quando o valor encontra-se próximo à neutralidade (pH<8), a amônia apresenta-se praticamente na forma ionizada;

quando o valor aumenta muito, pH>11, a amônia apresenta-se toda na forma livre. A forma com que o nitrogênio amoniacal apresenta-se tem importantes conseqüências ambientais, pois a amônia livre é tóxica aos peixes em baixas concentrações. Piveli e Kato (2005) afirmam que muitas espécies de peixes não suportam concentrações acima de 5 mg/L.

Von Sperling (2007) mostra através de um gráfico a percentagem de amônia livre com relação à amônia total, em função do *pH* e da temperatura (Figura 4.10). Deve ser observado que, a temperatura da água influi significativamente nesta distribuição; dependendo do *pH*, a proporção de amônia livre com relação à amônia total para temperatura de 25°C é aproximadamente o dobro da relação à temperatura de 15°C.

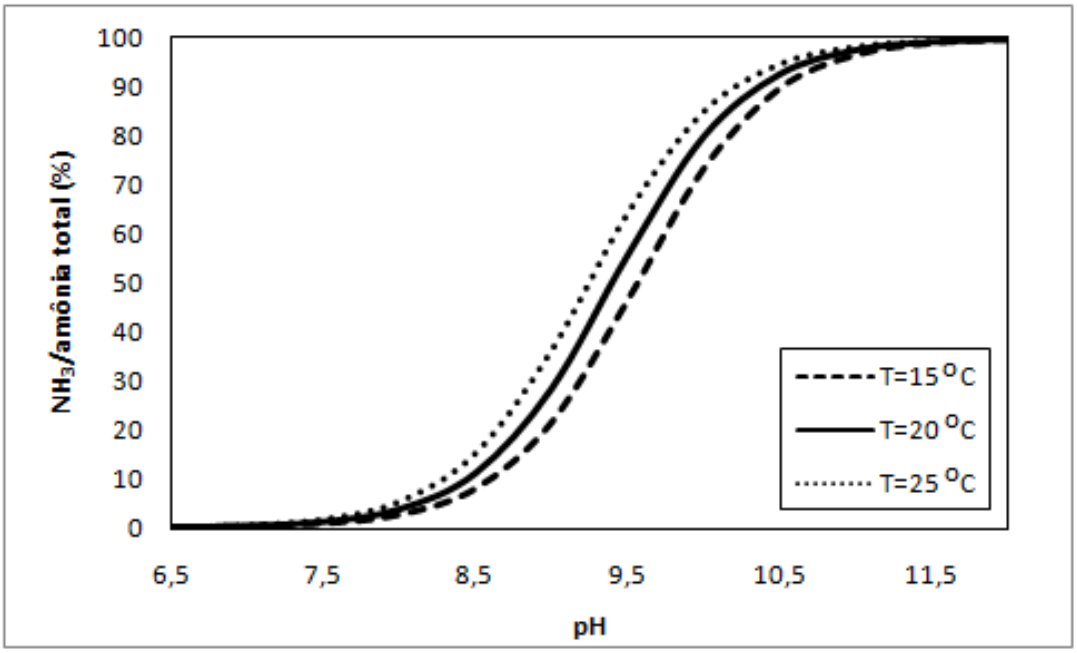

Figura 4.10. Percentagem de amônia livre com relação à amônia total, em função do pH e da temperatura

A seguir são discutidos e quantificados, separadamente, todas as fontes e sumidouros das diferentes formas de nitrogênio mostradas até agora.

4.8.1 Taxa de produção e decaimento do nitrogênio orgânico

Como pode ser visto na Figura 4.8, rota 1, o aumento de nitrogênio orgânico dissolvido em um corpo d'água ocorre devido ao aumento dos detritos dissolvidos (que sofreram dissolução). No entanto, os detritos não são compostos apenas de substâncias nitrogenadas, mas também por outras substâncias orgânicas, como carbono e fósforo. Portanto, para computar a taxa de produção do nitrogênio orgânico é preciso separar o conteúdo nitrogenado dos detritos, e para isso é utilizado o coeficiente estequiométrico R_{nd}, determinado em função das proporções estequiométricas entre os elementos (reveja a proporção entre o detrito e o nitrogênio, equação 4.25). Diante deste contexto, Chapra & Pelletier (2003) propuseram a seguinte expressão para estimar a taxa de produção do nitrogênio orgânico:

$$TP_{No} = TD_{i\,D} R_{nd} \tag{4.40}$$

$$R_{nd} = \frac{7{,}2\,gN}{100\,gD} = 0{,}072\,\frac{gN}{gD} \tag{4.40a}$$

O coeficiente R_{nd} pode ser interpretado como sendo a massa de nitrogênio que é liberada quando um grama de detrito é dissolvido na água.

A taxa de decaimento do nitrogênio orgânico ocorre devido à amonificação. Este processo é modelado por uma reação de primeira ordem:

$$TD_{No} = K_{oa}\theta A_{m}^{(T-20)} M_{No} \tag{4.41}$$

em que:

K_{oa}: coeficiente cinético de conversão do nitrogênio orgânico a amônia. Von Sperling (2007) relata que os valores usuais estão na faixa de 0,20 a 0,25 [1/d];

θA_m: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a amonificação (1,047) [adimensional]; e

M_{No}: massa de nitrogênio orgânico [gN].

Com as taxas de produção e decaimento modeladas, o valor de S_{No} pode ser encontrado:

$$\frac{dM_{No}}{dt} = S_{No} = TP_{No} - TD_{No} \tag{4.42}$$

4.8.2 Taxa de produção e decaimento do nitrogênio amoniacal

A taxa de produção do nitrogênio amoniacal é igual à taxa de decaimento do nitrogênio orgânico (taxa de amonificação) mais a taxa de respiração do fitoplâncton e das algas de fundo (rotas 2 e 6). Como foi feito para as outras variáveis, coeficientes estequiométricos são utilizados para converter detritos e *clorofila a* em nitrogênio, uma vez que as algas de fundo e o fitoplâncton são quantificados em termos de detritos e *clorofila a*, respectivamente (Equação 4.43).

$$TP_{Na} = TD_{No} + (R_{nd}TR_A) + (R_{na}TR_F) \tag{4.43}$$

$$R_{na} = \frac{7{,}2gN}{1gA} = 7{,}2\frac{gN}{gA} \tag{4.43a}$$

O decaimento do nitrogênio amoniacal ocorre devido à assimilação deste pelos organismos aquáticos (algas de fundo e fitoplâncton) e pela oxidação da amônia a nitrito (primeiro estágio da nitrificação), rotas 7 e 3 respectivamente. Para estimar a taxa de nitrogênio amoniacal assimilada pelos organismos aquáticos, primeiro é necessário avaliar a preferência destes em relação ao nitrato e à amônia. Chapra *et al.* (2006) propuseram a seguinte expressão matemática para esta avaliação:

$$F_{am} = \frac{C_{na}C_{nn}}{(Kp_{na} + C_{na})(Kp_{na} + C_{nn})} + \frac{C_{na}Kp_{na}}{(Kp_{na} + C_{nn})(C_{na} + C_{nn})} \tag{4.44}$$

em que:

C_{na}: concentração de nitrogênio amoniacal [gN/m^3];

C_{nn}: concentração de nitrato [gN/m^3];

Kp_{na}: coeficiente de preferência das algas de fundo e fitoplâncton em relação à amônia. Chapra *et al.* (2006) sugerem o valor de 0,025 [gN/m^3]; e

F_{am}: fator de preferência para a amônia [adimensional].

Observa-se que, o valor do fator de preferência para amônia, F_{am}, varia entre 0 e 1, dependendo da concentração de nitrato e amônia; se C_{na} tender a 0 F_{am} também tende a zero, se C_{nn} tender a zero o valor de F_{am} tende a 1.

Agora que F_{am} foi definido, a taxa de assimilação de amônia pelos organismos aquáticos pode ser calculada:

$$TA_{Na} = F_{am}(R_{na}TC_F + R_{nd}TC_A) \tag{4.45}$$

Deve ser observado, na Equação 4.45, que as taxas de crescimento dos organismos aquáticos foram utilizadas para estimar a taxa de assimilação, já que quanto maior a velocidade de crescimento (fotossíntese) mais rápidamente os nutrientes são adquiridos por esses organismos.

A taxa de nitrificação de primeiro estágio pode ser modelada tanto por uma cinética de primeira ordem quanto pela de Monod; contudo a de primeira ordem é a mais difundida para a modelagem da qualidade da água em rios, enquanto a de Monod é mais utilizada para a modelagem em sistema de tratamento de esgoto (EPA, 1985).

As bactérias responsáveis pela transformação de amônia em nitrito, *Nitrosomonas*, utilizam o oxigênio dissolvido como aceptor de elétrons. Logo, baixas concentrações de *OD* no corpo d'água podem inibir o crescimento dessas bactérias. Esse efeito é estimado pelo método exponencial (reveja a Equação 4.22a utilizada para estimar o efeito das baixas concentrações de *OD* sobre a respiração):

$$TN_{Na} = K_{ai}\theta N^{(T-20)} M_{Na} F_{Nai} \tag{4.46}$$

$$F_{Nai} = 1 - e^{-K_{ini}C_{od}} \tag{4.46a}$$

em que:

K_{ai}: coeficiente cinético de conversão de amônia a nitrito. Von Sperling (2007) relata que os valores usuais estão na faixa de 0,15 a 0,25 [1/d];

θN: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a nitrificação (1,08) [adimensional];

F_{Nai}: fator de correção (atenuação) do coeficiente de nitrificação de primeiro estágio em função do *OD* [adimensional]; e

K_{ini}: coeficiente de inibição da nitrificação de primeiro estágio por baixo *OD* ($\approx$0,6) [m^3/gO].

Vale salientar que outros fatores podem afetar a nitrificação como o *pH* e as substâncias tóxicas. No entanto, eles têm uma importância menor, e por isso são incluídos no valor de K_{ai}.

Assim, as fontes e sumidouros de nitrogênio amoniacal podem ser quantificados:

$$\frac{dM_{Na}}{dt} = S_{Na} = TP_{Na} - \underbrace{\left(TA_{Na} + TN_{Na}\right)}_{TD_{Na}} \tag{4.47}$$

em que:

M_{NA}: massa de nitrogênio amoniacal [gN].

O nitrogênio amoniacal, como mostrado na Figura 4.10, pode apresentar-se em duas formas, em função do valor do *pH*: amônia livre e íon amônio. Neste estudo é utilizada a seguinte equação, proposta por Chapra *et al.* (2006), para retratar a concentração do íon amônio:

$$C_{nai} = F_u C_{na} \tag{4.48}$$

$$F_u = \frac{1}{\left(1+10^{-pH}\right)/\left(10^{-pKnai}\right)} \tag{4.48a}$$

$$pK_{nai} = 0{,}09018 + \frac{2729{,}92}{T} \tag{4.48b}$$

em que:

F_u: fração de nitrogênio amoniacal que está na forma ionizada [adimensional]; e

pK_{nai}: constante de equilíbrio para reação da dissociação da amônia [adimensional].

4.8.3 Taxa de produção e decaimento de nitrito

A taxa de produção de nitrito é igual à taxa de nitrificação de primeiro estágio, rota 3. O decaimento é devido à nitrificação de segundo estágio, rota 4, que também é modelada por uma cinética de primeira ordem (Equação 4.49).

$$TN_{Ni} = K_{in}\theta N^{(T-20)} M_{Ni} F_{Nii} \tag{4.49}$$

$$F_{Nii} = 1 - e^{-K_{inn} C_{od}} \tag{4.49a}$$

em que:

K_{in}: coeficiente cinético de conversão de nitrito em nitrato. Von Sperling (2007) relata que os valores usuais estão na faixa de 0,10 a 0,50 [1/d];

F_{Nii}: fator de correção (atenuação) do coeficiente de nitrificação de segundo estágio em função do *OD* [adimensional];

K_{ini}: coeficiente de inibição da nitrificação de segundo estágio por baixo *OD* ($\approx$0,6) [m^3/gO]; e

M_{Ni}: massa de nitrito [gN].

Logo, a equação que representa as fontes e sumidouros de nitrito pode ser descrita como:

$$\frac{dM_{Ni}}{dt} = S_{Ni} = TN_{Na} - TN_{Ni} \tag{4.50}$$

4.8.4 Taxa de produção e decaimento de nitrato

A taxa de produção de nitrato é igual à taxa de nitrificação de segundo estágio, rota 4. O decaimento do nitrato é modelado em função da taxa de desnitrificação e assimilação deste pelos organismos vegetais, rotas 5 e 7 respectivamente.

A desnitrificação ocorre em condição anóxica (ausência de oxigênio, mas presença de nitratos) na qual os nitratos são utilizados por microorganismos heterotróficos como o receptor de elétron nos processos respiratórios, em substituição ao oxigênio. Ela é atenuada pela presença de oxigênio dissolvido e por isso um fator de correção (atenuação) em função da concentração de *OD* tem que ser utilizado, ao contrário do que foi feito para a nitrificação e respiração dos organismos vegetais (Equações 4.46a, 4.49a e 4.22a), em que a inibição é devido à ausência de *OD*. A taxa de desnitrificação é expressa matematicamente por uma cinética de primeira ordem:

$$TD_{es\,Nn} = K_{des}\theta N^{(T-20)} M_{Nn}(1 - F_{des}) \tag{4.51}$$

$$F_{des} = 1 - (1 - e^{-K_{ides} C_{od}}) \tag{4.51a}$$

em que:

K_{des} : coeficiente cinético da desnitrificação. Chapra *et al.* (2007) sugerem o valor de 0,35 [1/d];

F_{des}: fator de correção (atenuação) do coeficiente de desnitrificação em função do *OD* [adimensional];

K_{ides}: coeficiente de inibição da desnitrificação ($\approx 0{,}6$) [m^3/gO]; e

M_{Nn}: massa de nitrato [gN].

A taxa de assimilação do nitrato é quantificada do mesmo modo que a taxa de assimilação da amônia, em função das taxas de crescimento dos organismos aquáticos:

$$TA_{Nn} = (1 - F_{am})(R_{na} TC_F + R_{nd} TC_A) \tag{4.52}$$

A expressão (1-F_{am}) representa a preferência dos organismos aquáticos em relação ao nitrato.

Com as taxas de produção e decaimento definidas, o balanço de massa para as fontes e os sumidouros de nitrato pode ser escrito como:

$$\frac{dM_{Nn}}{dt} = S_{Nn} = \underbrace{TN_{Ni}}_{TP_{Nn}} - \underbrace{(TA_{Nn} + TD_{es\,Nn})}_{TD_{Nn}} \tag{4.53}$$

4.9 Fósforo orgânico (F_o) e fósforo inorgânico (F_i)

O fósforo pode se apresentar nas águas sob três formas diferentes. Os fosfatos orgânicos são a forma em que o fósforo compõe moléculas orgânicas. Os ortofosfatos são a forma inorgânica e pode ser representado pelos radicais PO_4^{-3}, HPO_4^{-2} e $H_2PO_4^{-}$. Eles estão diretamente disponíveis para o fitoplâncton e algas de fundo. Os polifosfatos ou fosfatos condensados são polímeros de ortofosfatos. No entanto, esta terceira forma não é muito importante porque os polifosfatos sofrem hidrólise, convertendo-se rapidamente em ortofosfatos

nas águas naturais; e por isso não foram considerados no modelo. Na Figura 4.11 é apresentada a inter-relação entre as formas modeladas e suas rotas de conversão.

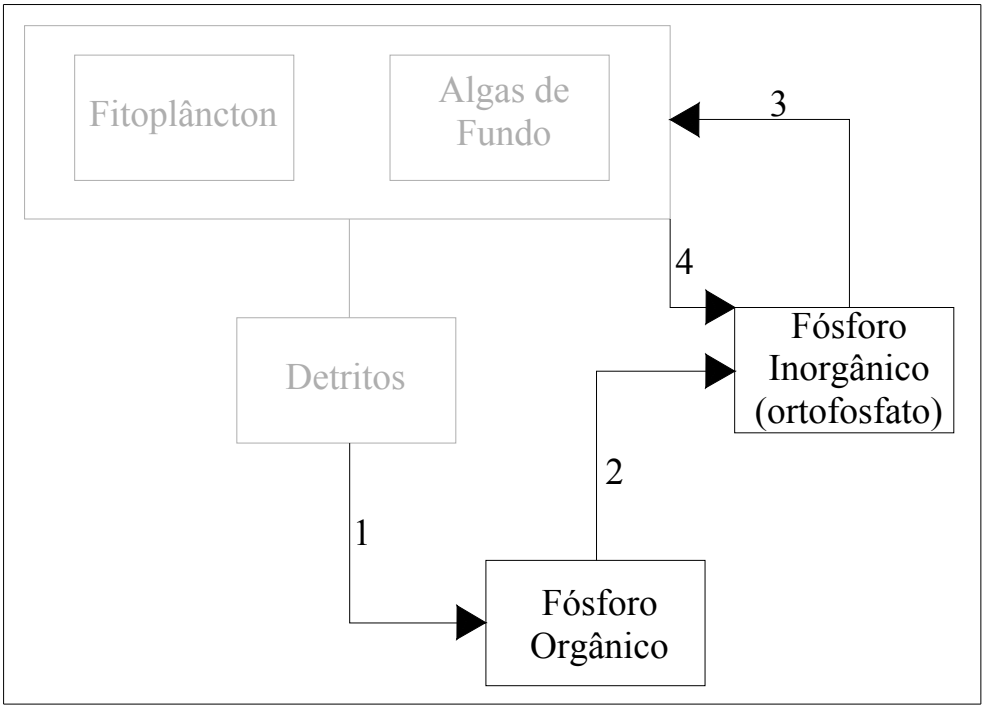

Figura 4.11. Inter-relação entre as formas de fósforo e suas rotas de conversão

Da mesma forma que foi discutido para o nitrogênio, o aumento de fósforo orgânico é devido à morte da comunidade vegetal que contribui para a elevação da concentração de detrito, o qual apresenta em seu conteúdo fosfatos na forma orgânica [rota 1]. O fósforo orgânico é hidrolisado para as formas de ortofosfatos [rota 2]. O fitoplâncton e as algas de fundo assimilam, para poderem crescer, as diferentes formas de ortofosfato [rota 3]. O fitoplâncton e as algas de fundo podem liberar no corpo d'água por respiração (excreção) parte dos ortofosfatos assimilados [rota 4].

Assim como com o nitrogênio, a importância do fósforo no corpo d'água associa-se principalmente ao fato de ser um nutriente essencial para o crescimento da comunidade vegetal,

podendo por isso, em certas condições, conduzir a fenômenos de eutrofização. Segundo Philips[12] (1980 *apud* Porto *et at.*, 1991) um nível de fosfato de 0,02 mg/l previne a floração de algas, mas concentrações menores que 0,003 mg/l indicam nichos ecológicos deficientes em fósforo.

4.9.1 Taxa de produção e decaimento de fósforo orgânico

A taxa de produção do fósforo orgânico pode ser quantificada pelo conteúdo de fosfato orgânico presente nos detritos dissolvidos. Para isso é utilizado o coeficiente estequiométrico R_{pd}, determinado em função da relação entre fósforo e detritos:

$$TP_{Fo} = TD_{i\,D} R_{pd} \tag{4.54}$$

$$R_{pd} = \frac{1gP}{100gD} = 0{,}01\frac{gP}{gD} \tag{4.54a}$$

O coeficiente R_{pd} pode ser interpretado como sendo a massa de fósforo orgânico que é liberada quando um grama de detrito é dissolvido na água.

A conversão (hidrólise) do fósforo orgânico para as formas de ortofosfatos também é representada por uma reação de primeira ordem, e entra no balanço causando um decréscimo no fósforo orgânico e o correspondente acréscimo no fósforo inorgânico.

$$TD_{Fo} = K_{oi}\theta H_{fo}^{(T-20)} M_{Fo} \tag{4.55}$$

em que:

K_{oi}: coeficiente cinético de conversão do fósforo orgânico em ortofosfatos. Von Sperling (2007) relata que os valores usuais estão na faixa de 0,20 a 0,3. No QUAL2K o valor desse coeficiente pode variar de 0,001 a 0,7 [1/d];

[12] Phillips, D.J.(1980). Quantitative Aquatic Biological Indicators. London, App. Sci. Publ.Ltd.

θH_{fo}: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a hidrólise do fósforo orgânico (1,047) [adimensional]; e

M_{Fo}: massa de fósforo orgânico [gP].

Com as taxas de produção e decaimento modeladas, o valor de S_{Fo} pode ser encontrado:

$$\frac{dM_{Fo}}{dt} = S_{Fo} = TP_{Fo} - TD_{Fo} \tag{4.56}$$

4.9.2 Taxa de produção e decaimento de fósforo inorgânico

A taxa de produção do fósforo inorgânico é igual à taxa de decaimento do fósforo orgânico mais a taxa de respiração do fitoplâncton e das algas de fundo (rotas 2 e 4). A relação estequiométrica R_{pa} é utilizada para converter *clorofila a* em fósforo (Equação 4.57).

$$TP_{Fi} = TD_{Fo} + (R_{pd}TR_A) + (R_{pa}TR_F) \tag{4.57}$$

$$R_{pa} = \frac{1gP}{1gA} = 1{,}0\frac{gP}{gA} \tag{4.57a}$$

O decaimento do fósforo inorgânico é modelado pela assimilação deste pela comunidade vegetal presente no corpo d'água. Assim, do mesmo modo que foi realizado para a amônia e nitrato, a taxa de assimilação do fósforo inorgânico é quantificada em função da taxa de crescimento do fitoplâncton e algas de fundo:

$$TA_{Fi} = \left(R_{pa}TC_F + R_{pd}TC_A\right) \tag{4.58}$$

Logo, o balanço de massa para as fontes e os sumidouros de fósforo inorgânico pode ser escrito:

$$\frac{dM_{Fi}}{dt} = S_{Fi} = TP_{Fi} - TA_{Fi} \tag{4.59}$$

em que:

M_{FI}: massa de fósforo inorgânico [gP].

4.10 Demanda bioquímica de oxigênio carbonácea (*DBO*$_c$)

A demanda bioquímica de oxigênio (*DBO*) é definida como a quantidade de *OD* consumido pelos microorganismos para: transformar compostos orgânicos em produtos finais mais estáveis, oxidar o nitrogênio amoniacal e oxidar espécies minerais reduzidas (EPA, 1985). As concentrações dos minerais reduzidos geralmente são insignificantes em corpos d'água, e por isso, a *DBO* é dividida em: demanda bioquímica de oxigênio nitrogenada (DBO_n) e demanda bioquímica de oxigênio carbonácea (DBO_c). A DBO_n já foi discutida, neste trabalho, na seção 4.8, uma vez que ela representa o oxigênio consumido pelas bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* para a oxidação do nitrogênio amoniacal em nitrato.

Para efluentes domésticos, a demanda carbonácea é tipicamente exercida antes do que a nitrogenada (embora o processo possa ser simultâneo em sistemas naturais e para certos efluentes industriais). Isso ocorre devido ao atraso no crescimento das bactérias nitrificantes e pela presença em grande número dos organismos heterotróficos, responsáveis pela oxidação do carbono orgânico, nos corpos d'água e efluentes domésticos (THOMANN & MÜELLER, 1987; EPA, 1985). Segundo Sawyer *et al.* (2003) as bactérias nitrificantes levam de 5 a 10 dias para atingir uma população significativa e exercer uma demanda mensurável de oxigênio. Assim, quando a leitura da *DBO* for realizada antes desse período – *DBO* padrão, expressa por $DBO_5^{20^oC}$ – ela representará apenas a demanda carbonácea. No entanto, para garantir maior confiabilidade na medida da DBO_c agentes (azul de metileno, tiuréia, 2 cloro 6 triclorometil piridina, etc.)

podem ser adicionados na amostra para inibir o crescimento das bactérias nitrificantes. Na Figura 4.12 são apresentadas as curvas de DBO com os dois estágios (demanda carbonácea e a nitrogenada) e com a DBO_n inibida.

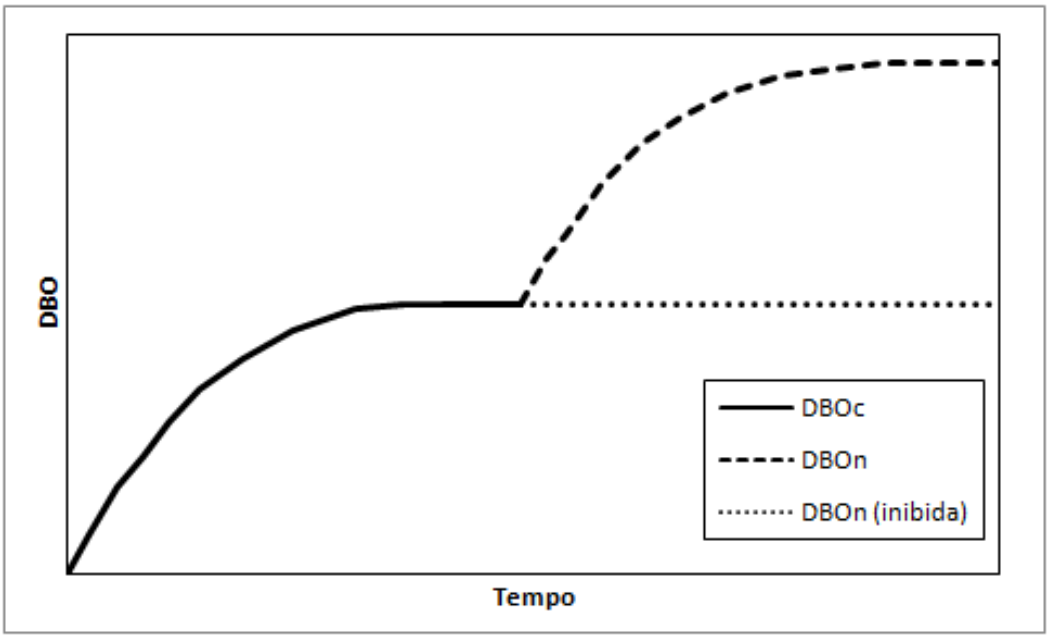

Figura 4.12. Curvas de DBO carbonácea e nitrogenada

A simples determinação da DBO padrão, feita rotineiramente em laboratório, não é suficiente para descrever o consumo de oxigênio dissolvido pelas bactérias na degradação da matéria orgânica. Torna-se necessário determinar a demanda bioquímica última (DBO_u), relativa a oxidação completa da matéria orgânica carbonácea. Chapra *et al.* (2007) propõem duas formas para determinar a DBO_u: (1) utilizar um período de incubação suficientemente longo para que toda a matéria orgânica seja oxidada, ou (2) utilizar o valor da *DBO* padrão e extrapolar o resultado para DBO_u. Esta extrapolação pode ser realizada com o uso da expressão matemática descrita abaixo:

$$DBO_u = \frac{DBO_5}{1 - e^{-5K_1}} \tag{4.60}$$

em que:

K_1: coeficiente cinético de desoxigenação [1/d].

Os fatores que influenciam a magnitude do coeficiente cinético de desoxigenação são discutidos na próxima seção (4.10.1).

Na Figura 4.13 são apresentados a fonte e os sumidouros de matéria orgânica carbonácea considerados no modelo.

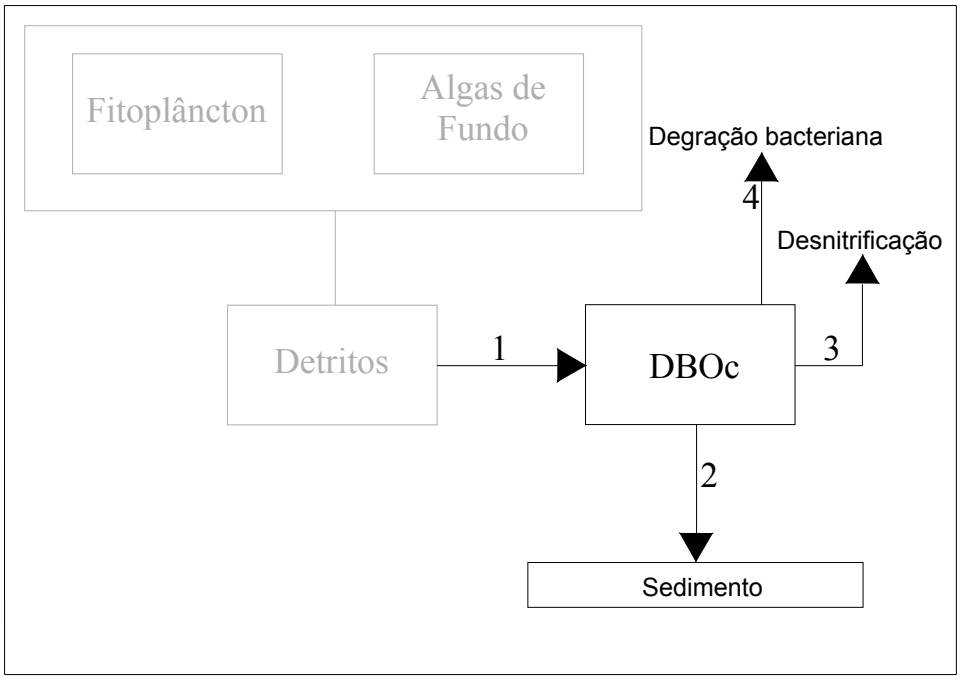

Figura 4.13. Fonte e sumidouros de DBO_c no meio aquático

Deve ser observado que a única fonte de DBO_c é derivada da morte da comunidade vegetal [1]. Outras fontes como a matéria orgânica oriunda da morte de peixes e invertebrados, descritas pela EPA (1985), poderiam ser consideradas no modelo, desde que, esses organismos fossem simulados. Já a remoção (sumidouro) de DBO_c na coluna d'água ocorre devido à

sedimentação [2], à desnitrificação [3], e à degradação da matéria orgânica solúvel pelos organismos heterotróficos [4].

De acordo com a EPA (1985), é vital o conhecimento e a quantificação das fontes e sumidouros de DBO_c no corpo d'água para auxiliar no processo de decisão da alocação das descargas poluidoras. A avaliação baseada apenas nas fontes alóctone (descargas de poluente) pode não mostrar o real impacto nos ecossistemas aquáticos.

4.10.1 Taxa de produção e decaimento de DBO_c

A DBO_c é expressa em relação ao oxigênio consumido para oxidação do carbono orgânico. Logo, é preciso utilizar o coeficiente estequiométrico R_{oc} (massa de oxigênio consumido por carbono decomposto) para transformar carbono orgânico em equivalente de oxigênio. Este coeficiente pode ser estimado com base na seguinte equação química:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \leftrightarrow 6CO_2 + 6H_2O \tag{4.61}$$

Embora a composição exata da matéria orgânica presente nos corpos d'água não seja caracterizada, o conteúdo de carbono orgânico pode ser medido diretamente pela equação acima. Assim, R_{oc} pode ser estimado:

$$R_{oc} = \frac{6molO_2 \times 32gO / molO_2}{6molC \times 12gC / molC} = 2{,}67\,\frac{gO}{gC} \tag{4.62}$$

Por conseguinte, a taxa de produção da DBO_c pode ser quantificada pelo conteúdo de carbono orgânico presente nos detritos dissolvidos. Além do coeficiente R_{oc} é utilizado também o coeficiente estequiométrico R_{cd}, determinado em função da relação entre carbono e detritos:

$$TP_{DBOc} = TD_{i\,D} R_{cd} R_{oc} \tag{4.63}$$

$$R_{cd} = \frac{40gC}{100gD} = 0{,}4\frac{gC}{gD} \qquad (4.63a)$$

O coeficiente R_{cd} é interpretado como sendo a massa de carbono orgânico que é liberada quando uma massa unitária de detrito é dissolvida na água.

Segundo Thomann & Müeller (1987), o decaimento da DBO_c devido a oxidação da matéria orgânica, em laboratório, envolve um complexo conjunto de reações seqüenciais. Parte da matéria orgânica oxidada pelos organismos heterotróficos é usada para criar novos organismos e a outra parte é transformada em CO_2 e H_2O. Como resultado, a progressão da DBO_c dificilmente é expressa por uma relação matemática simples, podendo variar em função da semente de microorganismos introduzida no teste. Uma abordagem útil é partir-se da hipótese que o decaimento de DBO_c processa-se conforme uma cinética de primeira ordem. Assim, a taxa de degradação bacteriana poderia ser modelada pelo produto: massa de DBO_c x K_1. Entretanto, o coeficiente K_1 é dependente de outros fatores. Como ocorre com as bactérias *Nitrosomonas*, os organismos heterotróficos também utilizam o oxigênio como aceptor de elétrons. O declínio da concentração de *OD* inibe o processo de degradação. Essa atenuação também é quantificada pelo método exponencial.

$$F_{DBO_c i} = 1 - e^{-K_{i\,\mathrm{deg}\,r} C_{od}} \qquad (4.64)$$

em que:

F_{DBOci}: fator de correção (atenuação) do coeficiente de desoxigenação em função do *OD* [adimensional]; e

K_{idegr}: coeficiente de inibição da desoxigenação por baixo *OD* ($\approx 0{,}6$) [m^3/gO].

Outro fator que influencia no valor de K_1, além da temperatura e a concentração de *OD*, é a característica da matéria orgânica a ser degradada. Por exemplo, para efluentes tratados o valor de K_1 é menor, já que a maior parte da matéria orgânica mais facilmente assimilável já foi removida, restando apenas a parcela de degradação mais vagarosa. Vários autores, Chapra (1997); Thomann & Müeller (1987); Gastaldini (1982); Von Sperling (2007); Piveli e Kato (2005) apresentam valores de K_1 em função do grau de tratamento dos esgotos. Estes valores geralmente variam de 0,05 a 0,5 d^{-1}.

Deve-se ressaltar ainda que, mesmo que os testes de DBO_c sejam perfeitamente executados, a sua determinação e, conseqüentemente, a avaliação de K_1 apresenta muitas falhas. As amostras são submetidas, no laboratório, a condições diferentes das que ocorrem no rio, como por exemplo, a turbulência no rio não é reproduzida no teste de *DBO* padrão, a luz solar recebida no rio não é reproduzida no frasco escuro (as algas na ausência de luz solar deixam de produzir oxigênio pela fotossíntese, mas continuam a respirar consumindo oxigênio e produzindo uma falsa demanda), a exigência de um período de adaptação pelas bactérias quando são feitas diluições (GASTALDINI, 1982).

Ao se comparar o coeficiente de desoxigenação efetivo no rio, denominado K_d, com o K_1, verifica-se que os valores podem ser diferentes. De acordo com Von Sperling (2007) apenas em cursos d'água profundos e lentos pode haver alguma similaridade entre esses coeficientes. Para a EPA (1985), o coeficiente de desoxigenação da DBO_c no rio, incorpora tanto a decomposição da matéria orgânica pela biomassa suspensa, bem como pela biomassa no lodo de fundo. Chapra (1997) afirma que a biomassa (bactérias) que cresce aderida a um suporte é mais efetiva na decomposição da matéria orgânica do que a biomassa dispersa na massa líquida. Logo, o lodo de

fundo pode conter uma apreciável quantidade de bactérias aderidas, que contribui para a decomposição da DBO_c. Comparando-se K_d com K_1, tem-se:

K_d (oxidação da DBOc no rio) ≥ K_1 (oxidação da DBOc nas garrafas no laboratório)

Autores como Thomman & Mueller (1987); Chapra (1987) e EPA (1985) reportam equações para a estimativa de K_d em função das características hidráulicas (profundidade, vazão e velocidade) do corpo d'água.

Bosko[13] (1966 *apud* EPA, 1985) propõe uma equação para expressar K_d em função de K_1, das características hidráulicas do corpo d'água e atividade do lodo de fundo:

$$K_d = K_1 + i\left(\frac{U}{H}\right) \tag{4.65}$$

em que:

i: coeficiente de atividade do lodo de fundo [adimensional].

O valor de "*i*" varia com a declividade do canal. Na Tabela 4.2 são propostos os valores deste coeficiente para diferentes declividades.

Tabela 4.2 - Valores de "*i*" em função da declividade do rio

Declividade do canal [m/m]	*i*
0,0005	0,1
0,0009	0,15
0,0019	0,25
0,0047	0,4
0,0095	0,6

Fonte: BOSKO, 1966 *apud* EPA, 1985.

[13] Bosko, K. 1966. Advances in Water Pollution Research. **International Association on Water Pollution Research**. Munich.

Com todos os fatores que interferem no processo de degradação do carbono orgânico explicitados, a taxa de degradação pode ser modelada:

$$TD_{e\,DBOc} = K_d \theta D^{(T-20)} M_{DBOc} F_{DBO_c i} \tag{4.66}$$

em que:

M_{DBOc}: massa de DBO_c [gO].

O processo de desnitrificação resulta em uma economia de oxigênio, uma vez que a matéria orgânica é oxidada na ausência do mesmo. A taxa de decaimento da DBO_c devido à desnitrificação é quantificada pela taxa de desnitrificação (Equação 4.51) multiplicada pelo coeficiente estequiométrico R_{ondes}.

$$TD_{es\,DBOc} = TD_{es\,Nn} R_{ondes} \tag{4.67}$$

Este coeficiente representa a relação entre a massa de oxigênio economizada pela massa de nitrato desnitrificada. Ele é estimado com base na seguinte equação química proposta por Stumm and Morgan (1996):

$$5CH_2O + 4NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 5CO_2 + 2N_2 + 7H_2O \tag{4.68}$$

Deve ser observado na Equação 4.68 que DBO_c, representada por $5CH_2O$, é utilizada durante a desnitrificação. Dessa forma, R_{ondes} é estimado pela relação descrita abaixo:

$$R_{ondes} = 2{,}67 \frac{gO}{gC} \frac{5molC \times 12gC/molC}{4molN \times 14gN/molN} = 2{,}86 \frac{gO}{gN} \tag{4.69}$$

A taxa de sedimentação da DBO_c pode ser modelada segundo uma cinética de primeira ordem, como visto na Equação 4.14 para os Coliformes Totais:

$$TS_{DBOc} = Ks_{DBOc} \theta S_{DBOc}{}^{(T-20)} M_{DBOc} \tag{4.70}$$

em que:

Ks_{DBOc}: coeficiente de sedimentação da DBO_c [1/d]; e

θS_{DBOc}: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a sedimentação da DBO_c (1,024) [adimensional].

Como o Ks_{DBOc} é inversamente proporcional à profundidade, tem-se que os maiores valores de Ks_{DBOc} são obtidos em rios rasos. Adicionalmente, tem-se que os esgotos brutos contêm maiores concentrações de sólidos sedimentáveis, o que faz com que Ks_{DBOc} seja maior para esgotos brutos, e pequeno ou inexpressivo para esgotos tratados (VON SPERLING, 2007).

Valores típicos do coeficiente de sedimentação para rios rasos e profundos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 -Valores do coeficiente de sedimentação da *DBO$_c$*

Origem	Rios rasos	Rios profundos
	Ks_{DBOc} [1/d]	Ks_{DBOc} [1/d]
Curso d'água recebendo esgoto bruto concentrado	0,1-0,35	0,05-0,2
Curso d'água recebendo esgoto bruto de baixa concentração	0,05-0,25	0,00-0,15
Curso d'água recebendo efluente primário	0,05-0,10	0,00-0,05

Fonte: Adaptado a partir de Von Sperling (2007).

O saldo resultante da produção e decaimento da DBO_c em um corpo d'água pode ser estimado como:

$$\frac{dM_{DBOc}}{dt} = S_{DBOc} = TP_{DBOc} - TD_{De\,DBOc} - TD_{Des\,DBOc} - TS_{DBOc} \tag{4.71}$$

4.11 Oxigênio dissolvido (*OD*)

Todos os organismos vivos dependem de uma forma ou de outra do oxigênio para manter os processos metabólicos de produção, energia e de reprodução.

Os impactos ambientais advindos do lançamento de resíduos poluentes de natureza orgânica em um corpo hídrico repercutem de maneira mais nefasta, através da redução da concentração do oxigênio dissolvido deste meio, vista sua essencialidade à biota aquática aeróbia, cujas comunidades apresentam diferentes níveis de suscetibilidade a esta diminuição nociva, fazendo com que a cada estágio da queda, novas espécies sejam afetadas (LIMA, 1997).

Todos os gases da atmosfera são solúveis em água em algum grau. Ambos, nitrogênio e oxigênio são classificados como pouco solúveis e, desde que não reajam quimicamente com a água, a sua solubilidade é diretamente proporcional à sua pressão parcial. Quantitativamente, esta solubilidade é explicada pela lei de Henry (SAWYER *et al.*, 2003).

A solubilidade do *OD*, ou concentração de saturação (C_s), em águas naturais (isenta de poluição) varia entre 14,6 mg/l a 0°C até 7,6 mg/l a 30°C, dependendo da pressão (altitude) e sais dissolvidos. Em águas poluídas, a concentração de saturação de *OD* é ainda menor, equivalendo, geralmente a 80% do valor de C_s para águas não poluídas (PORTO *et al.*, 1991).

A concentração de saturação de oxigênio é um importante parâmetro para a estimativa da transferência de oxigênio entre a atmosfera e a água (como é visto na seção 4.11.1). Seu valor pode ser estimado por inúmeras fórmulas empíricas (a maioria baseada em análise de regressão) que começaram a ser desenvolvidas na década de 60. Nesta época, pesquisadores

correlacionavam o valor de C_s com a temperatura; destaca-se a equação de Elmore e Hayes[14] (1960 *apud* McCutcheon, 1989). Posteriormente, outros modelos foram desenvolvidos e os efeitos da pressão atmosférica e salinidade considerados. No Quadro 4.1 são ilustradas algumas equações utilizadas para a estimativa de C_s. Dever ser observado que a maioria delas tem formato polinomial. O efeito da salinidade é considerado nas duas últimas equações do quadro. Este efeito só é relevante para modelos aplicados a estuários e oceanos. Para a modelagem da qualidade da água em rios, o termo salinidade pode ser considerado igual à zero (EPA, 1985).

Quadro 4.1 - Equações propostas para a estimativa de C_s (mg/l)

Baca & Arnett (1976)	$C_S = 14{,}652 - (0{,}41022.T) + (0{,}007991.T^2) - (1{,}7774.10^5.T^3)$, T = °C
Johnson & Duke (1976)	$C_S = 14{,}62 - (0{,}3898.T) + (0{,}006969.T^2) - (5{,}897.10^5.T^3)$, T = °C
Roesner et al. (1981)	$C_S = 24{,}89 - (0{,}4259.T) + (0{,}003734.T^2) - (1{,}328.10^5.T^3)$, T = °F = 1,80.°C + 32
US Army (1982)	$C_S = 14{,}6.e^{\left[-(0{,}027767 - 0{,}00027.T + 0{,}00002.T^2).T\right]}$, T = °C
Bauer et al. (1979)	$C_S = \left[14{,}652 - (0{,}41022.T) + (0{,}007991.T^2) - (1{,}7774.10^5.T^3)\right].\left(\frac{PB}{29{,}92}\right)$ T = °C, PB = Pressão barométrica = 3,00 . 10^{-5} atm
Duke & Masch (1973)	$C_S = \left[14{,}62 - (0{,}3898.T) + (0{,}006969.T^2) - (5{,}897.10^5.T^3)\right].\left[1{,}0 - (2{,}13.10^{-6}.E)^{5{,}167}\right]$ T = °C, E = Elevação em m
Genet et al. (1974)	$C_S = 14{,}5532 - 0{,}38217.T + 0{,}0054258.T^2 - CL.(1{,}664.10^4 - 5{,}866.10^0 + 9{,}796.10^{-8}.T^2)$ T = °C, CL = concentração de cloretos em ppm
Weiss (1970)	$C_S = 1{,}4277.e^{\left[-173{,}492 + \frac{24693{,}39}{T} + 143{,}3483.\ln\left(\frac{T}{100}\right) - 0{,}218492.T + S.(-0{,}033096 + 0{,}00014259.T - 0{,}000000.T^2)\right]}$ T = °K = °C + 273,15 S = Salinidade em ppt

Fonte: McCutcheon (1989)

[14] Elmore, H.L. and T.W. Hayes. 1960. Solubility of Atmospheric Oxygen in Water. **Twenty-Ninth Progress Report of the Committee on Sanitary Engineering Research, Journal Sanitary Engineering Division**, ASCE, Vol.87, No SA6, 59.

Neste trabalho, o valor de C_s, em função da temperatura, é estimado pela equação proposta por APHA[15] (1985 *apud* Thomman & Mueller, 1987):

$$\ln C_s(T) = -139.34411 + \frac{1.575701\times10^5}{T} - \frac{6.642308\times10^7}{T^2} + \frac{1.243800\times10^{10}}{T^3} - \frac{8.621949\times10^{11}}{T^4} \tag{4.72}$$

Para incluir o efeito da pressão atmosférica (altitude) na estimativa de C_s, utilizou-se a Equação 4.73 proposta por Chapra *et al.* (2007):

$$C_s(T, Alt.) = e^{\ln C_s(T)}(1 - 0{,}1148 Alt.) \tag{4.73}$$

em que:

Alt: altitude [km].

Como pode ser visto na Figura 4.14, as principais fontes de oxigênio para a água são a atmosfera e a fotossíntese realizada pela comunidade vegetal [1 e 2, respectivamente]. Por outro lado, as perdas são a respiração de organismos aquáticos (neste estudo é considerada apenas a comunidade vegetal) [3], a nitrificação de primeiro estágio [4] e de segundo estágio [5] e o consumo pela decomposição de matéria orgânica [6]. A perda de *OD* para a atmosfera não é modelada uma vez que a concentração de *OD* no corpo d'água normalmente está abaixo da concentração de saturação.

[15] APHA (American Public Health Association), 1985. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 16th ed., Washington, D.C., 874 pp.

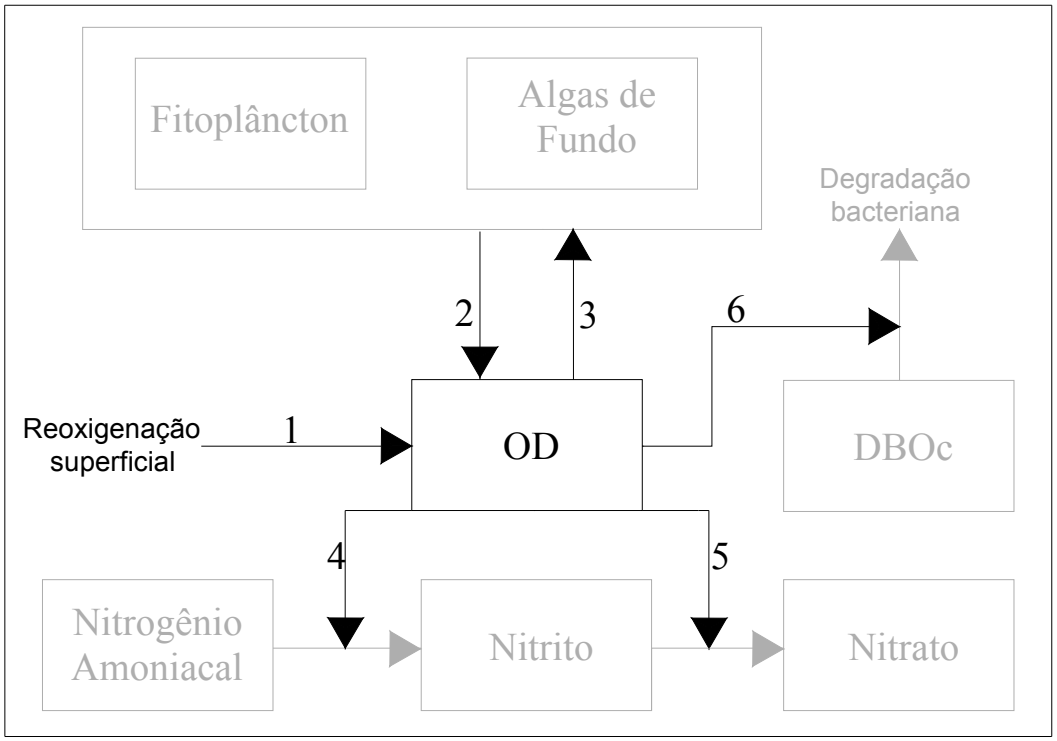

Figura 4.14. Fonte e sumidouros de OD no meio aquático

4.11.1 Taxa de produção e decaimento de OD

Há vários métodos na literatura para estimar o quanto a fotossíntese contribui para o aumento da concentração de oxigênio dissolvido no corpo d'água. Neste estudo utiliza-se o método proposto por Chapra *et al.* (2007) em que a taxa de oxigenação devida à fotossíntese é quantificada em função da taxa de crescimento da comunidade vegetal aquática. No entanto, para essa avaliação é preciso definir o coeficiente estequiométrico R_{ca} o qual representa o carbono gerado por unidade de massa de *clorofila a*:

$$R_{ca} = \frac{40gC}{1gA} = 40\frac{gC}{gA} \tag{4.74}$$

Agora, a taxa de oxigênio dissolvido gerada pela fotossíntese da comunidade vegetal (fitoplâncton e algas de fundo) pode ser estimada:

$$TF_{OD} = \underbrace{\left(TC_F R_{ca} R_{oc}\right)}_{Fitoplânct\,on} + \underbrace{\left(TC_A R_{cd} R_{oc}\right)}_{A\lg as\ \ de\ \ fundo} \tag{4.75}$$

Vale salientar que, o coeficiente R_{oc} utilizado na Equação 4.63 para estimar o consumo de OD devido à degradação do carbono orgânico, pode, da mesma forma, ser usado para determinar o quanto de oxigênio dissolvido é produzido quando uma quantidade de carbono orgânico é produzido via fotossíntese.

A reoxigenação superficial é o processo de troca de oxigênio entre a atmosfera e um volume de água em contato com ela. Este processo é modelado como o produto de um coeficiente de transferência de massa pela diferença entre a concentração de saturação de *OD* e a concentração de *OD* no volume de controle examinado:

$$J_{OD} = \frac{1}{A_s}\frac{dM_{OD}}{dt} = K_L(C_s - C_{od}) \tag{4.76}$$

em que:

J_{OD}: fluxo de *OD* entre a água e a atmosfera [g/m^2.d];

K_L: coeficiente de transferência superficial [m/d];

A_s: área da superfície do corpo d'água [m^2].

Substituindo o termo dM_{OD}/dt por $d(VC_{od})/dt$, em que V é o volume do líquido no qual a massa do gás se dissolve, a Equação 4.76 toma a seguinte forma:

$$\frac{dC_{od}}{dt} = K_L\frac{A_s}{V}(C_S - C_{od}) \tag{4.77}$$

Como na maioria dos casos, a área A_s é de difícil obtenção, especialmente em situações com agitação intensa, o termo $K_L A_s V^{-1}$ é substituído pela notação K_2, coeficiente de reoxigenação superficial (d^{-1}).

$$\frac{dC_{od}}{dt} = K_{2,(20^\circ C)}(C_S - C_{od}) \tag{4.78}$$

Como já foi dito, os modelos no software Vensim PLE® são construídos a partir de diagramas de estoques e taxas. Portanto, a Equação 4.78, para ser transformada em taxa de reoxigenação superficial, tem que ser multiplicada nos dois lados pelo volume de cada (VC) e, também, para corrigir o valor de K_2 em função da temperatura, o coeficiente θR_e precisa ser adicionado:

$$\frac{VdC_{od}}{dt} = K_2 \theta R_e^{(T-20)}(C_S - C_{od})V \rightarrow TR_{eOD} = K_2 \theta R_e^{(T-20)}(C_S - C_{od})V \tag{4.79}$$

Bicudo (1988) afirma que a avaliação e previsão da concentração de *OD* através de modelos da qualidade da água é, na maioria dos casos, muito sensível ao coeficiente de reoxigenação superficial. Vários trabalhos – como Mendes e Loreto (1997), Von Sperling (2007), Gastaldini (1982), Gonçalves e Dibiazi (2006) e Thomman & Mueller (1987) – demonstram essa maior dependência dos modelos em relação ao K_2 do que a outros coeficientes no balanço do oxigênio dissolvido.

A estimativa correta do K_2 define indiretamente a quantidade de resíduos consumidores de oxigênio que pode ser lançada no corpo receptor sem comprometimento da qualidade da água. Para Rodrigues (1996) o valor do coeficiente de reoxigenação superficial dá uma indicação da capacidade de autodepuração do corpo receptor.

Se o K_2 é estimado incorretamente, e assim usado em um modelo da qualidade da água, as conclusões daí tiradas poderão conduzir a prejuízos de natureza financeira ou a sérios danos para o meio ambiente. Quando, por exemplo, para um dado curso de água natural se adota um K_2 menor do que o verdadeiro, o grau requerido de tratamento dos resíduos indicado pelo modelo será maior do que o necessário e, em conseqüência, os custos associados mais elevados. Por outro

lado, se o valor do K_2 empregado no modelo for maior do que o valor correto, então o grau de tratamento indicado será insuficiente e o padrão fixado para o OD poderá ser violado, com o comprometimento da qualidade da água.

Com base em considerações teóricas ou investigações práticas, os estudiosos do assunto têm apresentado diferentes métodos e equações para a estimativa do K_2 (Rao, Laxmi and Narasiah, 2004; Gualtieri, Gualtieri and Doria, 2002; Moog and Jirka, 1999; Gulliver and Halverson, 1989; Elmore and West, 1961; Downing and Truesdale, 1955). E não há um senso comum em relação à influência de alguns parâmetros envolvidos no fenômeno de reoxigenação superficial, como a temperatura, por exemplo.

Pesquisas realizadas na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) têm oferecido importantes contribuições a essa questão, principalmente em relação à modelagem matemática (Silveira, 2004; Maia, 2003; Széliga, 2003; Costa, 1999; Barbosa Junior, 1997; Mello, 1996; Oliveira, 1996; Rodrigues, 1996; Carreira, 1995; Carvalho, 1995; Giorgetti, 1995; Costa, 1992; Barbosa Junior, 1989; Schulz, 1989; Roma, 1988; Schulz, 1985).

Segundo Bicudo (1988) as teorias propostas para explicar o mecanismo de transferência de massa na interface gás-líquido – em cursos naturais de água – ficam comprometidas devido à complexidade do mecanismo de escoamento presente em canais abertos. O mesmo autor divide essas teorias em dois grupos: modelos conceituais (Teoria dos Dois Filmes; Teoria Cinética de Myamoto, Kaya e Nakata; Teorias da Penetração, de Higbie, e da Renovação Superficial, de Dankwerts; Teorias de Penetração de Filme de Dobbins e de Toor e Marchello; etc.) e modelos empíricos (O' Connor and Dobbins (1958); Churchill *et al.* (1962); Owens *et at.* (1964); Bennett and Rathbun (1972); etc.).

A aplicação de modelos conceituais exige a mensuração de parâmetros relevantes que, por sua vez, nem sempre são facilmente mensuráveis. Tal situação, associada ao fato de os modelos levarem, também, a conclusões conflitantes, torna difícil a escolha de algum deles para aplicar em determinado tipo de escoamento (SCHULZ, 1989).

O uso de diferentes modelos empíricos leva também a resultados diferentes, como pode ser visto na Figura 4.15.

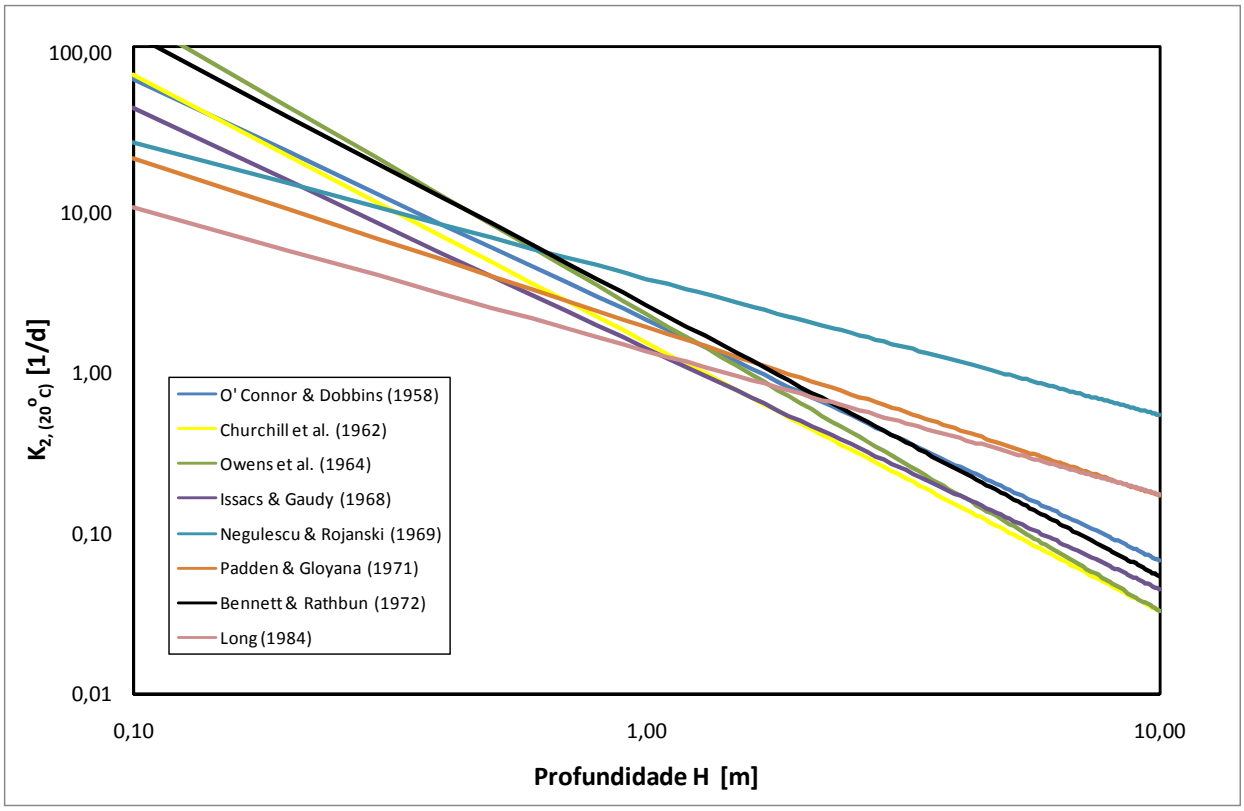

Figura 4.15. Diferentes valores de K_2 (base e) para rios (velocidade média do escoamento 0,3 m/s)
Fonte: EPA (1985).

Os vários autores de fórmulas empíricas observam que a aplicação destas só deve ser feita em condições similares àquelas dos experimentos de laboratório ou das medidas de campo que serviram de base para a sua obtenção (BARBOSA Jr., 1997). Lau[16] (1972 *apud* Schulz, 1989) vê as formulações empíricas como ferramenta de projeto e planejamento e não como explicações para o mecanismo de absorção do oxigênio. Todavia, Schulz (1989) ressalta que, em projetos de alto custo, onde é necessário um conhecimento mais preciso sobre a qualidade futura da água, dificilmente essas expressões serão substitutas adequadas para as medidas "in loco".

Além dos modelos empíricos, várias técnicas têm sido utilizadas para estimar o coeficiente de reoxigenação superficial (balanço de oxigênio dissolvido, perturbação do equilíbrio, traçadores gasosos, etc.); mas até o momento, obtiveram sucesso apenas parcial. Algumas estão sujeitas a erros potenciais de grande escala, como por exemplo, a técnica do balanço de oxigênio. Outras são precisas, porém muito onerosas, como a técnica de traçadores gasosos.

No modelo desenvolvido neste trabalho utilizou-se para a estimativa de K_2 a fórmula proposta por Churchill *et al.* (1962) – linha amarela (Figura 4.15) –. No entanto, dever ser lembrado que esta fórmula só poderá ser utilizada dentro da faixa de velocidade e profundidade nas quais o experimento foi realizado ($0{,}6\text{m} \leq H \leq 4{,}0\text{m}$ e $0{,}05\ \text{m/s} \leq U \leq 1{,}5\ \text{m/s}$). O usuário deverá modificar a fórmula para a estimativa de K_2 em função das características hidráulicas (velocidade e profundidade) do corpo d'água modelado.

A estimativa do K_2 para os cursos d'água naturais localizados na região de São Carlos (SP) pode ser realizada através do uso do modelo matemático produzido por Barbosa Jr. (1997).

[16] Lau, Y. L., "A review of conceptual models and prediction equations for reaeration in open channel flow", **Technical bulletin** N° 61, Inland waters branch, Dept. of Environment, Ottawa, Canada, 1972.

Um exemplo, para demonstrar a importância do K_2 para o modelo e a pobre concordância entre os resultados produzidos por fórmulas empíricas, foi construído utilizando os dados de Mendes e Loreto (1997). Na Figura 4.16 pode ser observada a disparidade entre os perfis de concentração de *OD* quando diferentes valores de K_2 são utilizados.

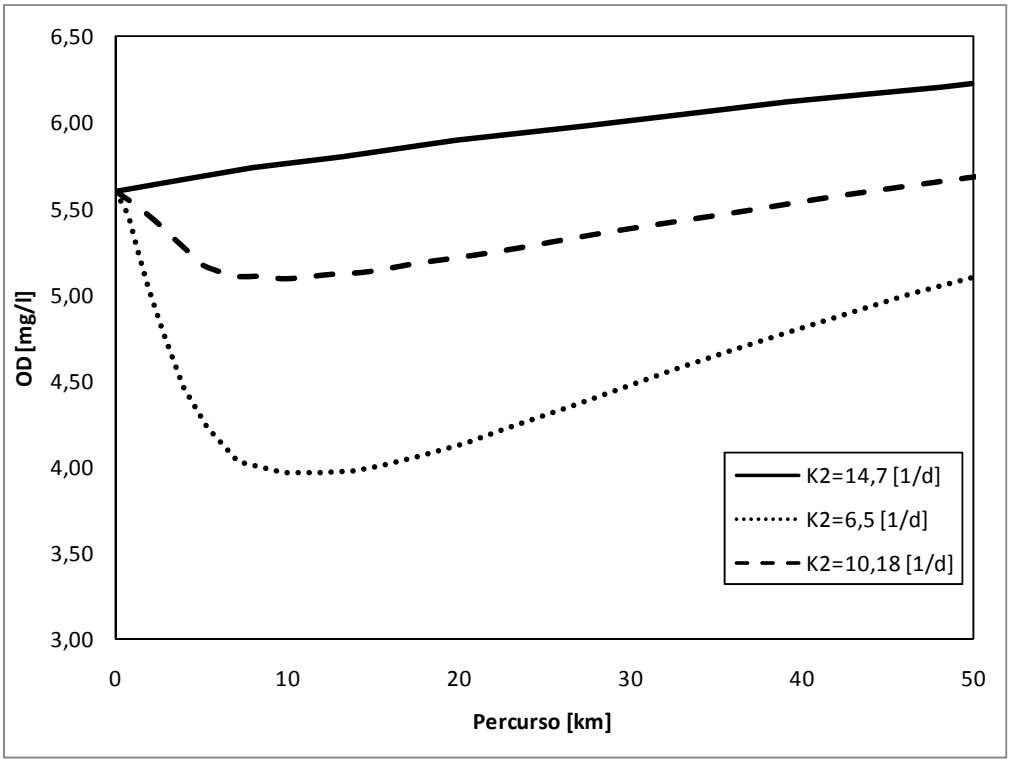

Figura 4.16. Perfis de concentração de OD para diferentes valores de K_2

Caso haja cascatas naturais com quedas d'água livre, devem-se adotar outras formulações de cálculo para a reoxigenação atmosférica no trecho específico da cascata. Von Sperling (1987 *apud* Von Sperling, 2007), em estudos efetuados em algumas cascatas na Região Metropolitana de Belo Horizonte, obteve a seguinte fórmula empírica:

$$C_{od\,e} = C_{od} + K_c(C_s - C_{od}) \tag{4.80}$$

$$K_c = 1 - 1{,}09 H_c^{-0{,}128} \tag{4.80a}$$

em que:

H_c: altura de cada queda livre [m];

$C_{od\,e}$: concentração de *OD* efluente da cascata [gO/m^3]; e

K_c: coeficiente de eficiência [adimensional].

Essa fórmula só deverá ser implementada no software VensimPLE® pelo usuário, caso haja quedas d'água maiores que 4,0 m no rio a ser modelado.

Como já visto na Figura 4.14, o decaimento de oxigênio dissolvido no corpo d'água dá-se devido a processos como: respiração da comunidade aquática, degradação do carbono orgânico e nitrificação.

A perda devida à respiração do fitoplâncton e das algas de fundo também é modelada com base na Equação 4.61, sendo que, nesse caso, o coeficiente R_{oc} é utilizado para quantificar o quanto de *OD* é consumido por carbono orgânico oxidado no processo de respiração:

$$TR_{OD} = \underbrace{\left(TR_F R_{ca} R_{oc}\right)}_{Fitoplâncton} + \underbrace{\left(TR_A R_{cd} R_{oc}\right)}_{Algas\ de\ fundo} \tag{4.81}$$

A taxa de desoxigenação causada pela degradação do carbono orgânico é igual à taxa de degradação da DBO_c:

$$TD_{eso\,OD} = TD_{e\,DBOc} = K_d \theta D^{(T-20)} M_{DBOc} F_{DBO_c i} \tag{4.82}$$

Como já discutido na seção 4.8, a nitrificação é um importante processo que pode ocorrer em um corpo d'água. A transformação de amônia em nitrito e este a nitrato é efetivada através de bactérias, de acordo com as seguintes reações:

$$2NH_4^+ + 3O_2 \xrightarrow{Nitrosomonas} 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O \tag{4.83}$$

$$2NO_2^- + O_2 \xrightarrow{Nitrobacter} 2NO_3^- \tag{4.84}$$

Nas reações acima, observa-se a ocorrência de consumo de oxigênio, o qual é geralmente referido como demanda nitrogenada. Observando-se a reação de nitrificação de primeiro estágio (Equação 4.83) é possível determinar o coeficiente estequiométrico R_{oni}, o qual traduz a relação entre a massa de oxigênio consumido pela massa de amônia oxidada:

$$R_{oni} = \frac{3molO_2 \times 32gO / molO_2}{2molN \times 14gN / molC} = 3{,}46\frac{gO}{gN} \tag{4.85}$$

Da mesma forma, observando-se a reação de nitrificação de segundo estágio (Equação 4.84) é possível determinar o coeficiente estequiométrico R_{onn}, o qual traduz a relação entre a massa de oxigênio consumido pela massa de nitrito oxidada:

$$R_{onn} = \frac{1molO_2 \times 32gO / molO_2}{2molN \times 14gN / molC} = 1{,}14\frac{gO}{gN} \tag{4.86}$$

Por conseguinte, o consumo de *OD* devido à nitrifificação (primeiro e segundo estágio – demanda nitrogenada) é modelo pela seguinte expressão:

$$TN_{OD} = TN_{Na}R_{oni} + TN_{Ni}R_{onn} \tag{4.87}$$

Com as taxas de decaimento e produção definidas, o balanço de massa para o *OD* pode ser escrito:

$$\frac{dM_{OD}}{dt} = S_{OD} = TF_{OD} + TR_{eOD} - TR_{OD} - TD_{esoOD} - TN_{OD} \tag{4.88}$$

em que:

M_{OD}: massa de oxigênio dissolvido [gO].

4.12 Carbono inorgânico total (*CIT*)

O CO_2, na água, geralmente está combinado com outros compostos. A própria molécula da água é um dos compostos que mais facilmente reage com o CO_2. Este fenômeno ocorre logo que o CO_2 se difunde no meio aquoso. Assim, parte se combina com a água, formando o ácido carbônico:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \leftrightarrow H_2CO_3(aq.) \tag{4.89}$$

O ácido carbônico é um ácido fraco, que logo após sua formação sofre uma primeira dissociação segundo a Equação (4.90), formando íons de hidrogênio e bicarbonato.

$$H_2CO_3(aq.) \overset{pK_3}{\leftrightarrow} H^+(aq.) + HCO_3^-(aq.) \tag{4.90}$$

A segunda dissociação dos íons bicarbonato ocorre formando íons de hidrogênio e carbonato como é mostrado na Equação 4.91:

$$HCO_3^-(aq.) \overset{pK_4}{\leftrightarrow} H^+(aq.) + CO_3^{2-}(aq.) \tag{4.91}$$

Assim, o carbono inorgânico pode ocorrer no ambiente aquático, em três formas principais: carbono inorgânico "livre" (CO_2 + H_2CO_3), íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}); pK_3 e pK_4 são as constantes de equilíbrio de dissociação. A soma das diferentes formas de carbono inorgânico presentes na água é chamada de carbono inorgânico total.

O valor de pK_3 pode ser computado em função da temperatura absoluta (HARNED & DAVIS[17], 1943 *apud* CHAPRA, 1997):

[17] Harned, H. S. and Davis, R., Jr. 1943. The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50°C. **J. Am. Chem**. *Soc.* 65:2030-2037.

$$pK_3 = \frac{3404{,}71}{(T + 273{,}15)} + 0{,}032786(T + 273{,}15) - 14{,}8435 \qquad (4.92)$$

O valor da segunda constante de equilíbrio de dissociação pK_4 pode ser estimado segundo Harned & Scholes[18] (1941 *apud* Chapra 1997):

$$pK_4 = \frac{2902{,}39}{(T + 273{,}15)} + 0{,}02379(T + 273{,}15) - 6{,}498 \qquad (4.93)$$

Com os valores das constantes computados, as frações de carbono inorgânico "livre" ($CO_2 + H_2CO_3$), íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) podem ser estimadas em função da concentração de íons H^+:

$$F_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + 10^{-pK_3}[H^+] + 10^{-pK_3}10^{-pK_4}} \qquad (4.94)$$

$$F_1 = \frac{10^{-pK_3}[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-pK_3}[H^+] + 10^{-pK_3}10^{-pK_4}} \qquad (4.95)$$

$$F_2 = \frac{10^{-pK_3}10^{-pK_4}}{[H^+]^2 + 10^{-pK_3}[H^+] + 10^{-pK_3}10^{-pK_4}} \qquad (4.96)$$

em que: F_0, F_1 e F_2 são frações de carbono inorgânico "livre" ($CO_2 + H_2CO_3$), íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), respectivamente.

Na Figura 4.17 podem ser observadas as variações de F_0, F_1 e F_2 em função do *pH*. Nota-se que, com *pH* abaixo de 6,4 predomina H_2CO_3, entre *pH* 6,4 e 10,3, íon HCO_3^- e a partir de *pH* 10,3 o íon dominante é o CO_3^{2-}.

[18] Harned, H. S. and Scholes, S. R. 1941. The Ionization Constant of HCO_3. ***J. Am. Chem***. *Soc.* 63:1706-1709.

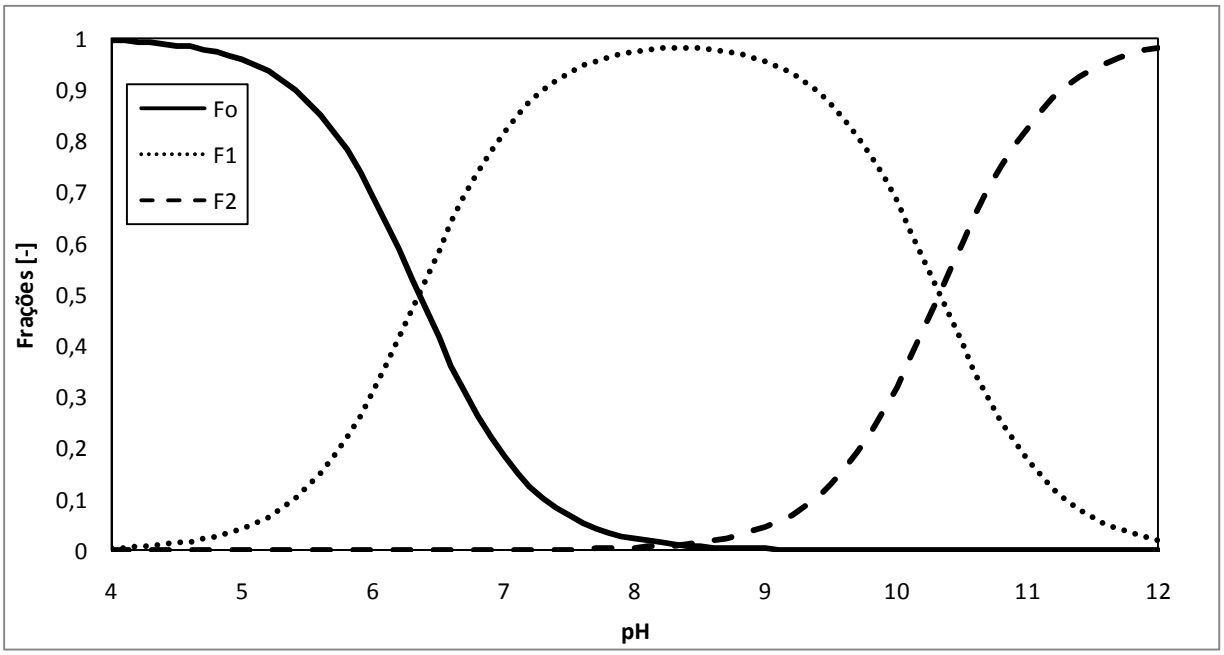

Figura 4.17. Relação entre pH e frações de carbono inorgânico "livre", íons bicarbonato e carbonato

Vale salientar que, foi utilizada uma temperatura de 25°C para a estimativa das constantes de equilíbrio de dissociação.

O CO_2, presente no meio aquático, pode ter várias origens (fontes), sendo que as principais são: atmosfera, decomposição da matéria orgânica e respiração dos organismos. O principal sumidouro de CO_2 é a fotossíntese realizada pela comunidade vegetal aquática. Destaca-se que a troca de CO_2 entre a água e a atmosfera também pode funcionar como um sumidouro quando a concentração deste estiver acima da concentração de saturação. Na Figura 4.18 é mostrado um esquema simplificado do sistema carbono inorgânico e sua relação com a comunidade aquática.

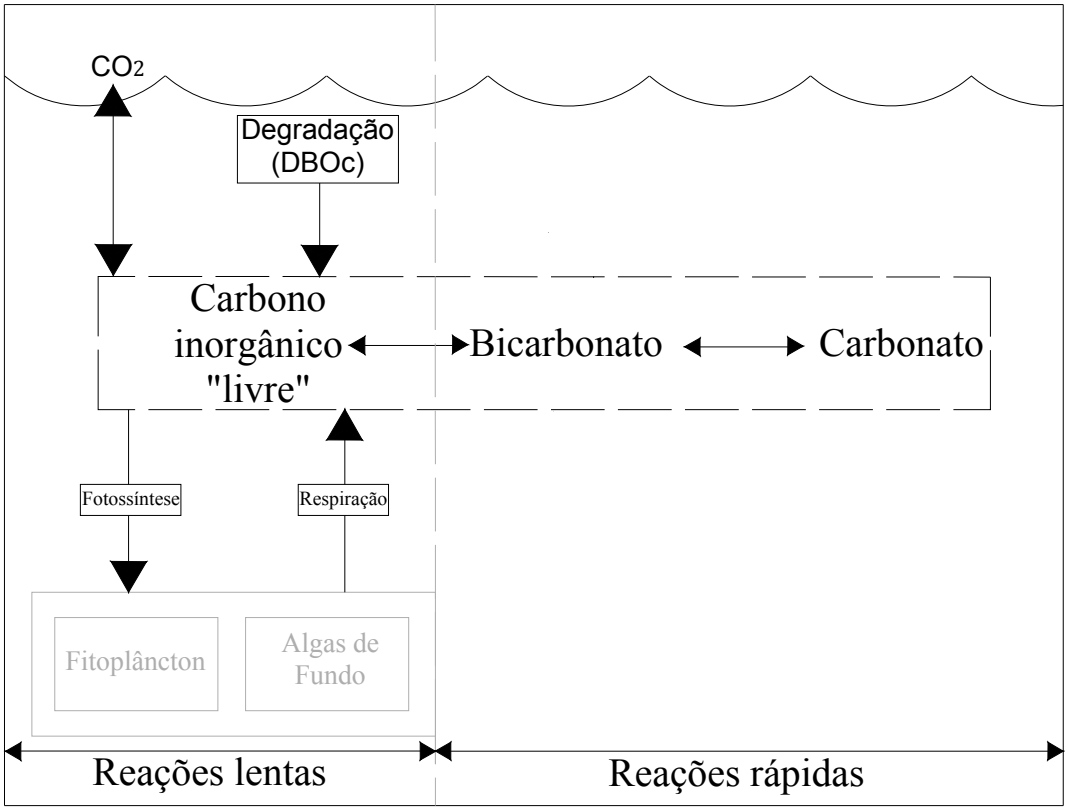

Figura 4.18. Esquema simplificado do sistema carbono inorgânico. As reações entre as espécies são relativamente rápidas, com taxas na ordem de segundos a dias. Em contrate, as reações como a fotossíntese, respiração e reaeração são mais lentas, com taxas na ordem de dias (CHAPRA, 1997).

4.12.1 Taxa de produção e decaimento de *CIT*

A taxa de transferência de CO_2 entre a água e a atmosfera, que como dito acima pode funcionar como uma fonte ou um sumidouro, é modelada por uma reação de primeira ordem; do mesmo modo como foi feito para a reoxigenação superficial (Equação 4.97).

$$\frac{VdC_{co_2}}{dt} = K_{CO_2}(C_{CO_2}s - C_{cit}F_0)V \rightarrow TR_{eCO_2} = K_{CO_2}(C_{CO_2}s - C_{cit}F_0)V \qquad (4.97)$$

em que:

K_{CO_2} : coeficiente global de transferência do CO_2 [1/d];

$C_{CO_2}s$: concentração de saturação do CO_2 na água [mol/l];

C_{cit} : concentração de carbono inorgânico total [mol/l]; e

$C_{cit}F_0$: concentração de CO_2 na água [mol/l].

Segundo Chapra *et al.* (2007) o coeficiente global de transferência do CO_2 equivale aproximadamente a 90% do valor de K_2.

A concentração de saturação do CO_2 na água é estimada com base na lei de Henry:

$$C_{CO_2}s = K_H p_{CO_2} \tag{4.98}$$

em que:

K_H é uma constante que varia inversamente com a temperatura [mol/l.atm]; e p_{CO_2} é a pressão exercida pelo gás sobre a superfície do corpo d'água [atm].

Edmond & Gieske[19] (1970 *apud* Chapra, 1997) propuseram a seguinte expressão para a estimativa de K_H:

$$pK_H = -\frac{2385{,}73}{(T+273{,}15)} - 0{,}0152642(T+273{,}15) + 14{,}0184 \Rightarrow K_H = 10^{-pK_H} \tag{4.99}$$

De acordo com Chapra (1997) a pressão exercida pelo CO_2 vem aumentando fortemente devido à queima de combustíveis fósseis. O valor sugerido pelo autor é de $10^{-3,45}$ atm.

O aumento da concentração de carbono inorgânico total devido a oxidação do carbono orgânico é modelada pela multiplicação entre a taxa de degradação da DBO_c e os coeficientes estequiométricos R_{co}, expressa a massa de carbono oxidado pela massa de oxigênio consumido (reveja a Equação 4.61), e $R_{mol,C}$ o qual transforma massa de carbono em mols.

[19] Edmond, J. M. & Gieske, J. A. M. 1970. On the Calculation of the Degree of Saturation of Sea Water whith Respect to Calcium Carbonate Under *In Situ* Conditions. **Geochim. Cosmochim. Acta** 34:1261-1291.

$$TD_{e\,CIT} = TD_{e\,DBOc} R_{co} R_{mol,C} \tag{4.100}$$

$$R_{oc} = \frac{6molC \times 12gC/molC}{6molO_2 \times 32gO/molO_2} = 0{,}375\frac{gC}{gO} \tag{4.100a}$$

$$R_{mol,C} = \frac{molC}{12gC} \tag{4.100b}$$

O aumento de *CIT* devido à respiração do fitoplâncton e das algas de fundo e a perda devido à fotossíntese (representada neste estudo pela taxa de crescimento) também são modelados com base na Equação 4.61. Entretanto, é necessário utilizar os coeficientes R_{ca} e R_{cd} para converter *clorofila a* e detritos em unidade de carbono, respectivamente:

$$TR_{CIT} = \underbrace{\left(TR_F R_{ca} R_{mol,C}\right)}_{Fitoplâncton} + \underbrace{\left(TR_A R_{cd} R_{mol,C}\right)}_{Algas\ de\ fundo} \tag{4.101}$$

$$TF_{CIT} = \underbrace{\left(TR_F R_{ca} R_{mol,C}\right)}_{Fitoplâncton} + \underbrace{\left(TR_A R_{cd} R_{mol,C}\right)}_{Algas\ de\ fundo} \tag{4.102}$$

Com as taxas de produção e decaimento modeladas, o valor de S_{CIT} pode ser encontrado:

$$\frac{dM_{CIT}}{dt} = S_{CIT} = TR_{CIT} + TR_{e\,CO_2} + TD_{eCIT} - TF_{CIT} \tag{4.103}$$

em que:

M_{CIT}: mols de carbono inorgânico total [mol].

4.13 Alcalinidade (*Al.*)

A alcalinidade representa a capacidade que um sistema aquoso tem de neutralizar ácidos. Esta capacidade depende de alguns compostos, principalmente bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos, sendo que este último ânion é raro na maioria das águas naturais, ocorrendo geralmente em águas cujo *pH* é superior a 10. A alcalinidade reflete, em última instância, a

capacidade que um ecossistema aquático apresenta para neutralizar (tamponar) ácidos a ele adicionados.

Esteves (1998) considera três tipos de alcalinidade. O primeiro tipo refere-se à concentração total de OH^-, CO_3^{2-} e HCO_3^- (alcalinidade total). O segundo, à concentração de OH^- e CO_3^{2-} (alcalinidade de fenolftaleína) e o terceiro à concentração de CO_3^{2-} e HCO_3^- (alcalinidade de carbonato).

A alcalinidade das águas é determinada através de titulação de neutralização ácido/base, empregando ácido sulfúrico 0,01 mol/l. A titulação também neste caso pode ser acompanhada potenciometricamente ou com o emprego de indicadores ácido/base. A água apresenta alcalinidade até o valor inferior de *pH* igual a 4,5, que corresponde ao limite da conversão de bicarbonatos em gás carbônico.

Desta forma, a água pode possuir acidez e alcalinidade simultaneamente na faixa de *pH* entre 4,5 e 8,3 devido ao equilíbrio gás carbônico/bicarbonato/carbonato (reveja as Equação 4.90 e 4.91), podendo neutralizar uma ação externa através do deslocamento deste equilíbrio de dois estágios, sem que o *pH* varie demasiadamente (efeito tampão).

Vários processos são responsáveis pelo aumento e decaimento da alcalinidade no corpo d'água, tais como: fotossíntese e respiração da comunidade vegetal aquática, nitrificação e desnitrificação. A fotossíntese e a respiração podem adicionar ou remover alcalinidade do meio, dependendo do substrato (amônia ou nitrato) que a comunidade vegetal utiliza e excreta para a realização desses processos. Como pode ser visto nas equações abaixo, quando a amônia é usada como substrato, a fotossíntese retira alcalinidade do meio, e libera $14H^+$ (Equação 4.104); já quando o nitrato é utilizado, a fotossíntese é responsável pelo aumento de alcalinidade, e consome $18H^+$ (Equação 4.105).

$$106CO_2 + 16NH_4^+ + HPO_4^{2-} + 106H_2O \underset{R}{\overset{F}{\rightleftharpoons}} C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1 + 106O_2 + 14H^+ \qquad (4.104)$$

$$106CO_2 + 16NO_3^- + HPO_4^{2-} + 122H_2O + 18H^+ \underset{R}{\overset{F}{\rightleftharpoons}} C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1 + 138O_2 \qquad (4.105)$$

A reação global da nitrificação, soma das Equações 4.83 e 4.84, liberam $2H^+$ no meio, consumindo a alcalinidade do mesmo (Equação 4.106):

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+ \qquad (4.106)$$

No processo de desnitrificação, reveja a Equação 4.68, 4 equivalente-grama do íon hidrogênio são consumidos, implicando na economia de alcalinidade e no aumento da capacidade tampão do meio.

Destaca-se que, para o balanço da alcalinidade (cálculos internos) é utilizada a unidade eqH^+/l. No entanto, os dados de entrada e saída são expressos em $mgCaCO_3/l$. A conversão de normalidade (eq/l) em $mgCaCO_3/l$ é realizada através da Equação 4.107.

$$Al.(mgCaCO_3/l) = Al.(eq/l) \times 50000 \qquad (4.107)$$

4.13.1 Taxa de produção e decaimento de *Al.*

Para modelar o aumento e decaimento da alcalinidade devido à fotossíntese e a respiração é necessário estimar o número de hidrogênio ionizáveis liberado ou consumido por mols de carbono produzido ou consumido, tanto para a amônia utilizada como substrato como para o nitrato. Esses valores são representados pelos coeficientes $R[H^+],na$, para a amônia, e $R[H^+],nn$, para o nitrato (Equações 4.108 e 4.109). Os coeficientes são estimados com base nas Equações químicas 4.104 e 4.105.

$$R[H^+],na = \frac{14eqH^+}{106molC} \tag{4.108}$$

$$R[H^+],nn = \frac{18eqH^+}{106molC} \tag{4.109}$$

Assim, a taxa de aumento da alcalinidade devido à comunidade vegetal aquática pode ser computada pela somatória da taxa de respiração, quando a amônia é usada como substrato, e a taxa de crescimento (fotossíntese), quando o nitrato é utilizado como substrato (Equação 4.110).

$$\begin{aligned} TA_{Al.} = & \underbrace{\left(F_{am}TR_F R_{ca} R_{mol,C} R[H^+],na\right)}_{Fitoplânct\,on} + \underbrace{\left(F_{am}TR_A R_{cd} R_{mol,C} R[H^+],na\right)}_{A\lg as\ \ de\ \ fundo} + \\ & \underbrace{\left(1 - F_{am}TC_F R_{ca} R_{mol,C} R[H^+],nn\right)}_{Fitoplânct\,on} + \underbrace{\left(1 - F_{am}TC_A R_{cd} R_{mol,C} R[H^+],nn\right)}_{A\lg as\ \ de\ \ fundo} \end{aligned} \tag{4.110}$$

Vale relembrar que, os termos F_{am} e $1\text{-}F_{am}$ representam à preferência da comunidade vegetal pela amônia e pelo nitrato, respectivamente.

A taxa de decaimento da alcalinidade devido à comunidade vegetal é computada pela somatória da taxa de crescimento, quando a amônia é usada como substrato, e a taxa de respiração, quando o nitrato é utilizado como substrato (Equação 4.111).

$$\begin{aligned} TD_{Al.} = & \underbrace{\left(F_{am}TC_F R_{ca} R_{mol,C} R[H^+],na\right)}_{Fitoplânct\,on} + \underbrace{\left(F_{am}TC_A R_{cd} R_{mol,C} R[H^+],na\right)}_{A\lg as\ \ de\ \ fundo} + \\ & \underbrace{\left(1 - F_{am}TR_F R_{ca} R_{mol,C} R[H^+],nn\right)}_{Fitoplânct\,on} + \underbrace{\left(1 - F_{am}TR_A R_{cd} R_{mol,C} R[H^+],nn\right)}_{A\lg as\ \ de\ \ fundo} \end{aligned} \tag{4.111}$$

Para modelar a alcalinidade produzida pela desnitrificação é preciso utilizar o coeficiente $R[H^+],des$, o qual é responsável para quantificar quantos equivalente-grama do íon hidrogênio são consumidos por mols de nitrogênio desnitrificado (Equação 4.112); além do coeficiente $R_{mol,N}$ utilizado para transformar massa de nitrogênio em mols (Equação 4.113).

$$R[H^+], des = \frac{4eqH^+}{1molN} \tag{4.112}$$

$$R_{mol,N} = \frac{molN}{14gN} \tag{4.113}$$

Logo, a taxa de aumento da alcalinidade devido à desnitrificação pode ser calculada pela seguinte expressão matemática:

$$TD_{es\ Al.} = TD_{es\ Nn} R_{mol,N} R[H^+], des \tag{4.114}$$

O decaimento da alcalinidade pela nitrificação é oriundo, como discutido acima, da liberação de 2 equivalente-grama de hidrogênio. Portanto, como feito para a fotossíntese/respiração e desnitrificação, um coeficiente é criado para transformar mols em equivalente-grama; nesse caso denominado $R[H^+],nitri$.

Por conseguinte, a taxa de decaimento devido à nitrificação pode ser modelada (Equação 4.115). Nota-se que, a taxa de nitrificação utilizada é a global (primeiro e segundo estágio):

$$TN_{i\ Al.} = \underbrace{\left(TN_{Na} + TN_{Ni}\right)}_{Taxa\ \ de\ \ nitrificaçãoglobal} R_{mol,N} R[H^+], nitri \tag{4.115}$$

Com todos os processos responsáveis pela produção e decaimento computados, o balanço para a alcalinidade, considerando todas as fontes e os sumidouros, pode ser escrito como:

$$\frac{dN_{Al.}}{dt} = S_{Al.} = TA_{Al.} + TD_{es\ Al.} - TD_{Al.} - TN_{i\ Al.} \tag{4.116}$$

$N_{Al.}$: número de equivalente-grama de hidrogênio [eqH^+].

4.14 pH

pH é o termo usado universalmente para expressar a condição, ácida ou alcalina, de uma solução. É o modo de representar a atividade do íon hidrogênio na água, de forma logaritmizada

(pH = - log [H^+]), resultante inicialmente da dissociação da própria molécula da água e posteriormente acrescida pelo hidrogênio proveniente de outras fontes como dissociação de ácidos orgânicos (por exemplo o ácido acético), bem como outras substâncias que venham a apresentar reação ácida com o solvente (água).

O *pH* pode ser considerado como uma das variáveis de qualidade da água mais importantes, ao mesmo tempo que uma das mais difíceis de se interpretar. Esta complexidade na interpretação dos valores de *pH* se deve ao grande número de fatores que podem influenciá-lo.

A grande maioria dos corpos d'água tem *pH* variando entre 6 e 8; no entanto, pode-se encontrar ambientes mais ácidos ou mais alcalinos. Em ambos os casos, estes ecossistemas apresentam comunidades vegetais e animais também características (ESTEVES, 1998).

Ecossistemas aquáticos que apresentam mais freqüentemente valores baixos de *pH* têm elevadas concentrações de ácidos orgânicos dissolvidos de origem autóctone.

A influência do *pH* sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também o efeito indireto é muito importante, podendo determinadas condições de *pH* contribuírem para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados; outras podem exercer efeitos sobre a solubilidade de nutrientes (PIVELI e KATO, 2005).

As comunidades aquáticas podem interferir nos valores de *pH* do meio de diferentes maneiras. Por exemplo, através da assimilação do CO_2, pois durante o processo fotossintético, as algas de fundo e o fitoplâncton podem elevar o *pH* do meio. Este fato é especialmente freqüente em águas com baixa capacidade de neutralizar ácidos (baixa alcalinidade). Por outro lado, os ambientes aquáticos com alta alcalinidade apresentam baixa de *pH* (7-8), mesmo ocorrendo altas taxas fotossintéticas (ESTEVES, 1998).

4.14.1 Variação do *pH* devido a processos autóctones (*pHa*).

Alguns trabalhos foram desenvolvidos por Chapra (1997), Chapra & Pelletier (2006) e Chapra *et al.* (2007) para modelar a produção e o decaimento da concentração de íons hidrogênio devido a processos autóctones. No entanto, a metodologia utilizada nestes trabalhos é imprópria para ser implementada no Software Vensim PLE®, uma vez que a solução é obtida pela resolução de um sistema não linear de equações; necessitando, portanto, de ferramentas numéricas iterativas, as quais não estão disponíveis no Vensim PLE®.

Portanto, para resolver esse impasse um modelo foi desenvolvido a partir do estudo de Canale (1976). Segundo este autor se C_{cit} e $C_{al.}$ são conhecidos, o valor do *pH* pode ser determinado (Equação 4.117) sempre que a expressão $Al. \cong Al. + [H^+] - [OH^-]$ for obedecida, a qual é uma situação comum.

$$\frac{C_{al.}}{C_{cit}} = \frac{1 + 2K_4/[H^+]}{1 + [H^+]/K_3 + K_4/[H^+]} \tag{4.117}$$

Na Figura 4.19 é ilustrada a relação *pH versus* $C_{al.}/C_{cit}$ como uma função da temperatura, uma vez que as constantes de equilíbrio de dissociação variam com a mesma (reveja as Equações 4.92 e 4.93). Nota-se que esta relação é valida para *pH* variando de 4,5 a 12.

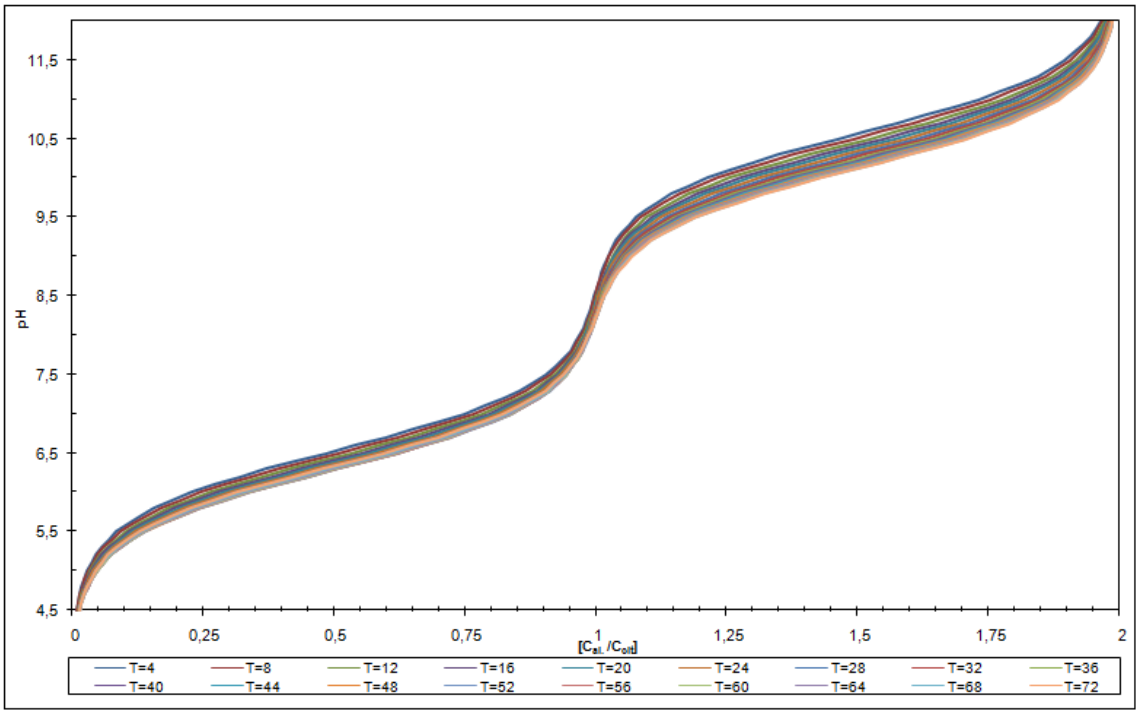

Figura 4.19. Relação entre pH e $C_{al.}/C_{cit}$ como uma função da temperatura

Assim, um estudo foi desenvolvido para correlacionar o *pHa* (o sufixo "a" é usado para expressar a variação do *pH* devido a processos autóctones) com a relação $C_{al.}/C_{cit}$. O resultado deste estudo foi a criação de uma função que é composta por uma combinação do modelo de crescimento logístico (início, meio e fim da curva) com uma reta de base (Equação 4.118).

$$pHa = \underbrace{7{,}5 + 2\left(\frac{C_{al.}}{C_{cit}} - 1\right)}_{reta\ \ de\ \ base} + \underbrace{\frac{Ha_{Lim}}{1 + \frac{Ha_{Lim} - Ha_0}{Ha_0} e^{-K\left(\frac{C_{al.}}{C_{cit}} - A_0\right)}}}_{início\ \ da\ \ curva} + \underbrace{\frac{Ha_{Lim}}{1 + \frac{Ha_{Lim} - Ha_0}{Ha_0} e^{-K\left(\frac{C_{al.}}{C_{cit}} - A_1\right)}}}_{meio\ \ da\ \ curva} + \underbrace{\frac{Ha_{Lim}}{1 + \frac{Ha_{Lim} - Ha_0}{Ha_0} e^{-K\left(\frac{C_{al.}}{C_{cit}} - A_2\right)}}}_{fim\ \ da\ \ curva} \tag{4.118}$$

em que:

Ha_{Lim}: valor limite para o crescimento. Este valor varia com a temperatura [adimensional];

Ha_0: valor inicial (1,05) [adimensional];

K: coeficiente de crescimento (27) [adimensional];

A_0: coeficiente para o início da curva (0) [adimensional];

A_1: coeficiente para o meio da curva (1) [adimensional]; e

A_2: coeficiente para o fim da curva (2) [adimensional].

Na Figura 4.20 é mostrado o ajuste do modelo aos dados oriundos da equação originária do estudo de Canale (1976), para a temperatura de 4°C.

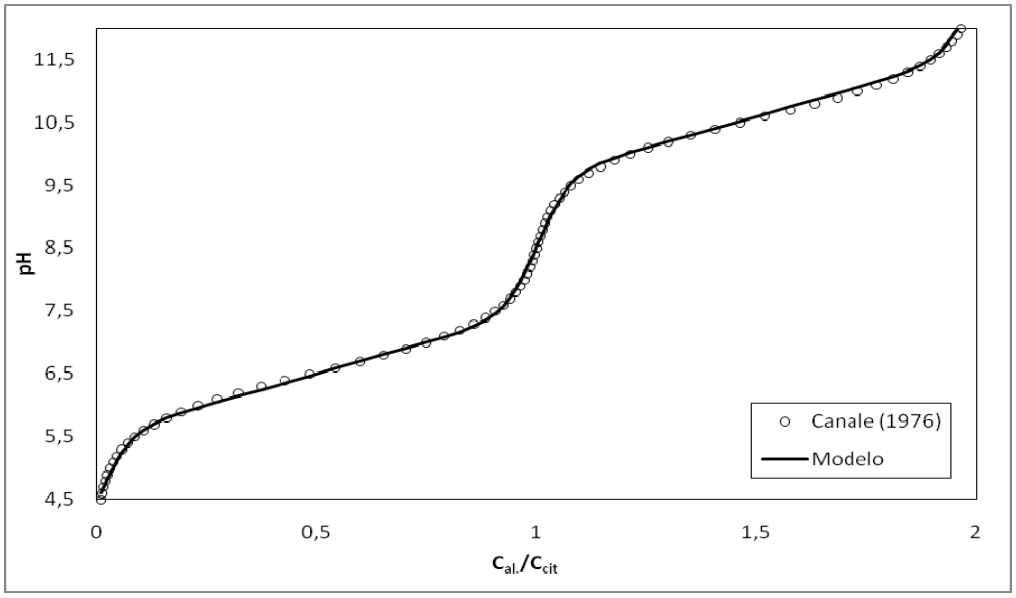

Figura 4.20. Relação entre pH e $C_{al.}/C_{cit}$ como uma função da temperatura

Como o valor de *pHa* varia com a temperatura foi necessário realizar uma análise de sensibilidade para identificar qual o parâmetro do modelo mais influencia no resultado e, em

seguida, correlacioná-lo com a temperatura. Na Figura 4.21 pode ser observada a variação de Ha_{Lim} em função da temperatura e o ajuste de um modelo polinomial de segunda ordem.

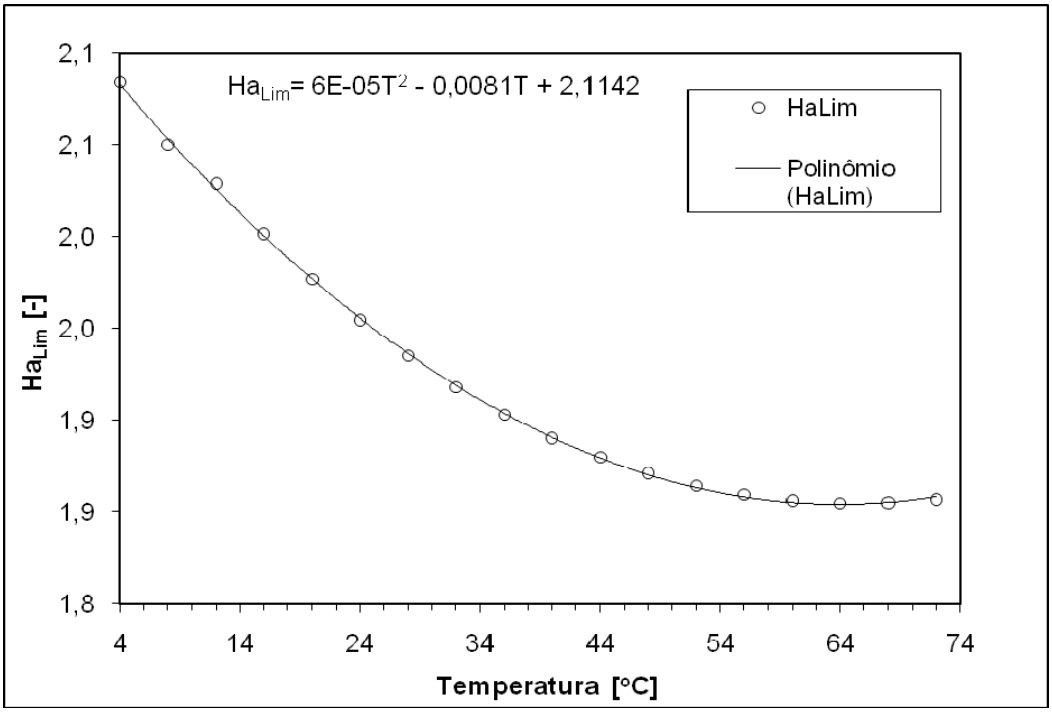

Figura 4.21. Variação de Ha_{Lim} em função da temperatura e o ajuste do modelo polinomial

Por conseguinte, o valor do *pH* global (variação devido a processos autóctones e ao balanço do íon hidrogênio no qual é considerado os mecanismos de transporte, descargas de poluentes e captações superficiais) denominado *pHm* pode ser computado pela média aritmética entre o *pHa* e *pH* (oriundo do balanço para o íon hidrogênio).

CAPÍTULO 5 – BALANÇO DE MASSA PARA O SEDIMENTO DE UM CORPO D'ÁGUA

As expressões matemáticas utilizadas para modelar o fluxo de nutrientes no sedimento e a demanda bentônica de oxigênio são baseadas no estudo desenvolvido por Di Toro (2001) e nos trabalhos realizados por Chapra & Pelletier (2003) e Chapra *et al.* (2007), para a construção do modelo QUAL2K.

O sedimento foi dividido em duas camadas, a primeira aeróbia (H_a) com uma espessura de 1 mm e a outra anaeróbia (H_{an}) com espessura de 10 cm (Figura 5.1).

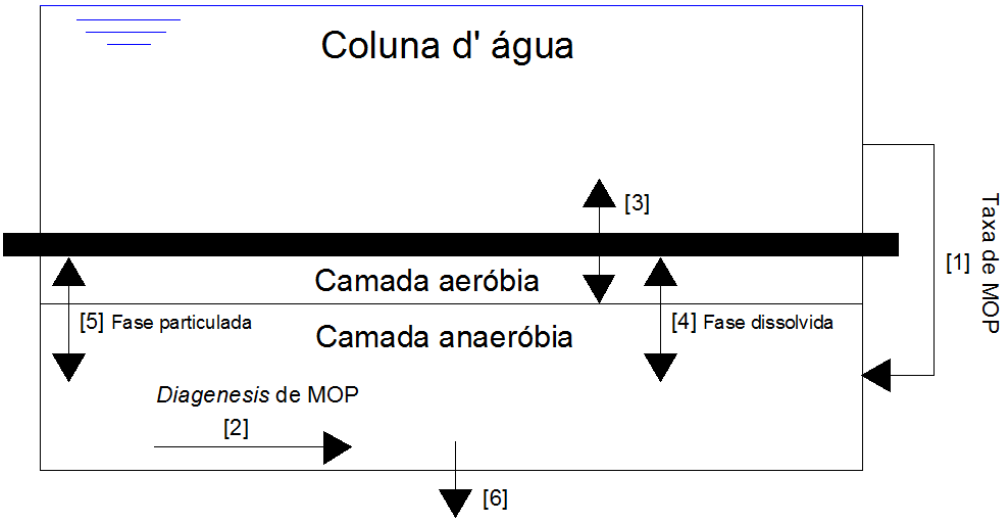

Figura 5.1. Esquematização da divisão do sedimento em duas camadas (aeróbia e anaeróbia) e dos processos atuantes no sedimento

Como pode ser visto na Figura 5.1, seis processos – cinco de transporte de massa e um de reação bioquímica – são utilizados para quantificar as alterações nas concentrações das variáveis presentes no balanço de massa para o sedimento. [1] Deposição de matéria orgânica particulada (*MOP*), na camada anaeróbia, oriunda da sedimentação dos detritos (*D*) e da *DBOc*. [2] Conversão da matéria orgânica em formas mais solúveis, como: CH_4, NH_4^+ e PO_4^{-3} (forma utilizada para representar o fósforo inorgânico). Este processo é nomeado *diagenesis*. [3]

Transporte difusivo entre a camada aeróbia e a coluna d'água. [4] Transporte difusivo de substâncias na forma solúvel entre a camada anaeróbia e aeróbia. [5] Transporte pseudodifusivo de substâncias na forma particulada entre a camada anaeróbia e aeróbia. Os processos de transporte, quatro e cinco, são potencializados pela influência de organismos bentônicos que ao realizarem certas atividades causam a mistura de partículas no sedimento; dessa forma, o valor do coeficiente de difusão molecular – usado na ausência da macrofauna no sedimento – é aumentado duas ou três vezes devido à presença dos organismos bentônicos. [6] Sumidouro de massa das substâncias particuladas e dissolvidas via incorporação ao solo (*burial*). Este processo é incluído ao balanço de massa com o objetivo de satisfazer à hipótese de que as profundidades das camadas do sedimento são constantes. Em geral, estes seis processos são empregados para cada variável considerada no balanço de massa para o sedimento.

Na Figura 5.2 é apresentado um diagrama, detalhado, do fluxo de nutrientes e do consumo de oxigênio dissolvido no sedimento.

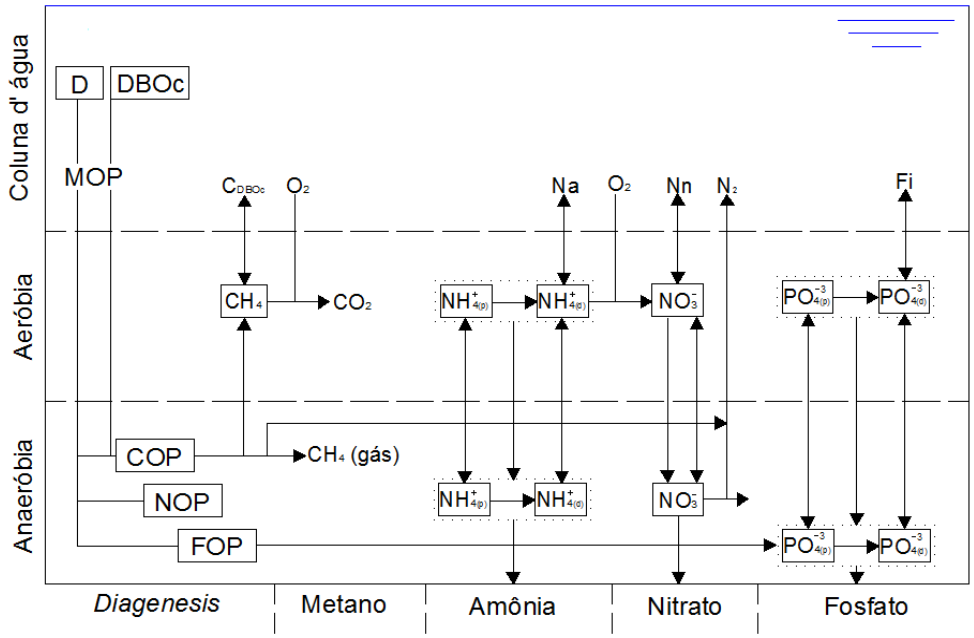

Figura 5.2. Fluxo de nutrientes e consumo de oxigênio dissolvido no sedimento. As letras "p" e "d" são utilizadas para representar a porção particulada e dissolvida, respectivamente

Pode ser observado na Figura 5.2 que, o carbono orgânico particulado (*COP*) liberado na camada anaeróbia do sedimento é oriundo da sedimentação da parcela de detritos particulados e da *DBOc* particulada; já o nitrogênio orgânico particulado (*NOP*) e o fósforo orgânico particulado (*FOP*) são provenientes apenas da sedimentação da parcela de detritos particulados. Na camada anaeróbia as formas de carbono orgânico, nitrogênio orgânico e fósforo orgânico são transformadas, por reações de mineralização, em metano (CH_4), nitrogênio amoniacal (NH_4^+) e fósforo inorgânico (PO_4^{-3}), respectivamente. Estes constituintes são transportados para camada aeróbia onde o metano e o nitrogênio amoniacal podem ser oxidados, gerando assim, uma demanda de oxigênio dissolvido. Nas seções seguintes são mostradas as equações utilizadas nos balanços de massa para os constituintes modelados e, também, como são computados a demanda de oxigênio dissolvido do sedimento e o fluxo de nutrientes (NH_4^+ e PO_4^{-3}).

Vale salientar que para a construção do modelo considerou-se que as concentrações dos constituintes tanto na camada anaeróbia quanto na aeróbia fossem homogêneas.

5.1 Diagenesis

Para quantificar a parcela de *MOP* convertida em formas mais solúveis é necessário realizar o balanço de massa para *COP*, *NOP* e *FOP*.

As equações do balanço de massa para *COP*, *NOP* e *FOP* incluem uma expressão para a reação de mineralização (*diagenesis*) que quantifica a taxa de transformação da matéria orgânica em formas mais solúveis. O modelo menos complexo para expressar o decaimento da matéria orgânica particulada é o da reação cinética de primeira ordem. No entanto este modelo é incompleto, pois a matéria orgânica é convertida rapidamente no início do processo, sofrendo em

seguida uma queda brusca na velocidade de reação. Para resolver esse impasse Westrich & Berner[20] (1984 *apud* Di Toro, 2001) atribuíram frações de *MOP* para várias classes de reações. Estas classes são nomeadas "classes G".

Cada classe representa uma porção de *MOP* que reage (conversão de *MOP* em formas mais solúveis) em uma velocidade específica. A velocidade de reação para cada classe sucessiva é aproximadamente uma ordem de magnitude menor do que a classe anterior. Para modelar o decaimento de *MOP* três classes são utilizadas, as quais representam três escalas de velocidade de reação: G_1, alta velocidade de decaimento (tempo de meia-vida é igual a 20 dias); G_2, baixa velocidade de decaimento (tempo de meia-vida é igual a 1 ano); e G_3, velocidade de decaimento igual a zero. Na Figura 5.3 são apresentadas as etapas para a realização do balanço de massa para o carbono orgânico, nitrogênio orgânico e fósforo orgânico. Deve ser notado que as siglas *COP*, *NOP* e *FOP* são substituídas por *COS*, *NOS* e *FOS* as quais significam carbono orgânico sedimentado, nitrogênio orgânico sedimentado e fósforo orgânico sedimentado, respectivamente. Nestas novas siglas são adicionados os sufixos r, l e c que representam reações rápidas (classe G_1), reações lentas (classe G_2) e substâncias conservativas (classe G_3), respectivamente.

Analisando a Figura 5.3, da esquerda para a direita, é possível notar que a taxa de produção de *NOS* e *FOS* é oriunda da taxa de sedimentação de detritos; e a taxa de produção de *COS* é proveniente da somatória da taxa de sedimentação de detritos com a taxa de sedimentação da *DBOc*. Destaca-se que, como foi feito no capítulo fontes e sumidouros, coeficientes estequiométricos são utilizados para converter detritos em equivalente de oxigênio (balanço de *COS*), detritos em nitrogênio (balanço de *NOS*) e detritos em fósforo (balanço de *FOS*). Em

[20] Westrich J. T. and Berner R. A. (1984). The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction : The G model tested. **Limnol. Oceanogr**., 29(2):236-249.

seguida, coeficientes também são utilizados para separar as porções de matéria orgânica que sofrem decaimento rápido, lento e as que são conservativas. Logo, são realizados três balanços de massa para cada constituinte (carbono orgânico, nitrogênio orgânico e fósforo orgânico), a soma das taxas de decaimento para os balanços das porções de decaimento rápido e lento é igual à taxa de produção das formas solúveis – metano, nitrogênio amoniacal (que no balanço de massa para o sedimento é representado pelo íon amônio) e fósforo inorgânico –. Vale salientar que as flechas localizadas abaixo dos quadrados – Massa de *COS,r*; Massa de *COS,l*; etc. – representam as taxas de sedimentação.

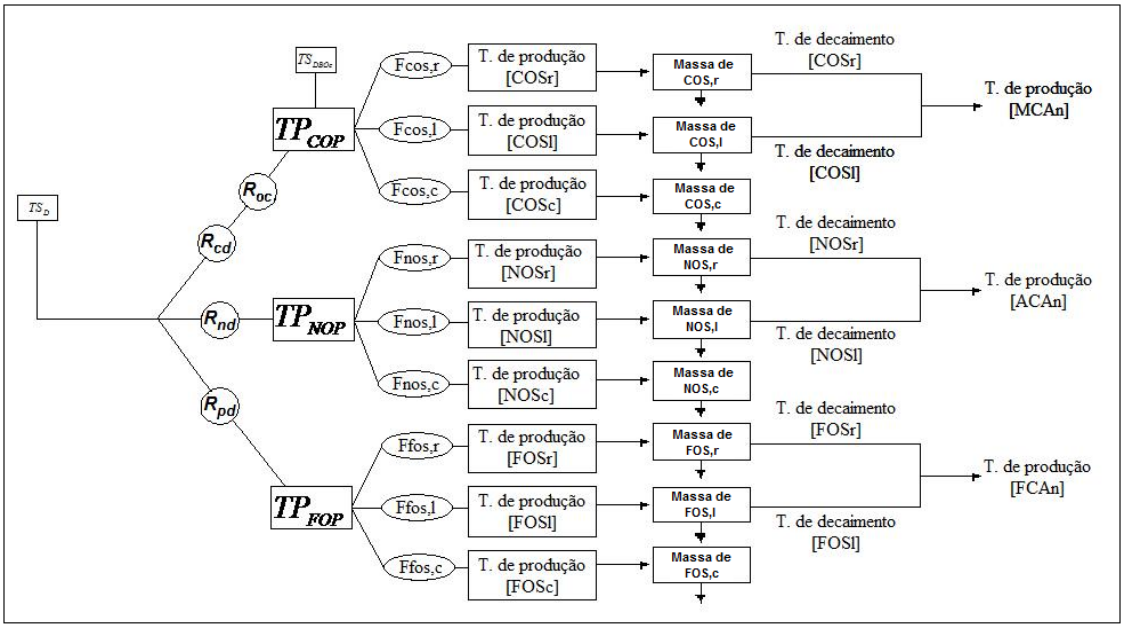

Figura 5.3. Resumo das etapas seguidas para a realização dos balanços de massa para o carbono orgânico, nitrogênio orgânico e fósforo orgânico; e as taxas de produção de metano (MCAn), nitrogênio amoniacal (ACAn) e fósforo inorgânico (FCAn) para a camada anaeróbia. Os termos Fcos,r; Fcos,l; Fcos,c; Fnos,r; Fnos,l; Fnos,c; Ffos,r; Ffos,l e Ffos,c representam a separação do carbono orgânico, nitrogênio orgânico e fósforo orgânico em diferentes velocidades de reação (rápida, lenta e sem reação (substância conservativa)). Os termos TP_{COP}, TP_{NOP} e TP_{FOP} representam a taxa de produção para o balanço do carbono orgânico, nitrogênio orgânico e fósforo orgânico, respectivamente. Os termos TS_D e TS_{DBOc} representam a taxa de sedimentação dos detritos e DBOc, respectivamente

As equações para o balanço de massa do carbono orgânico sedimentado, nitrogênio, e fósforo são apresentadas abaixo:

$$\frac{V_{an} dC_{COS,r}}{dt} = \left(TS_D R_{co} R_{cd} + TS_{DBOc}\right) F_{COS,r} - \underbrace{K_{COS,r} M_{COS,r} \theta_{COS,r}^{(T-20)}}_{T.de\ decaimento\ [COS,r]} - C_{COS,r} \upsilon_{COS,r} A_s \tag{5.1}$$

em que:

V_{an}: volume da camada anaeróbia ($H_{an}A_S$) [m^3];

$C_{COS,r}$: concentração de carbono orgânico sedimentado de conversão rápida [gO/m^3];

$F_{COS,r}$: fração de carbono orgânico de conversão rápida (≈0,65) [adimensional];

$K_{COS,r}$: coeficiente cinético referente à conversão rápida de carbono orgânico em metano [1/d];

$\upsilon_{COS,r}$: velocidade aparente de sedimentação para o carbono orgânico sedimentado, conversão rápida [m/d];

$\theta_{COS,r}$: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a conversão rápida de carbono orgânico em metano (1,1) [adimensional]; e

$M_{COS,r}$: massa de carbono orgânico sedimentado, conversão rápida [gO].

$$\frac{V_{an} dC_{COS,l}}{dt} = \left(TS_D R_{co} R_{cd} + TS_{DBOc}\right) F_{COS,l} - \underbrace{K_{COS,l} M_{COS,l} \theta_{COS,l}^{(T-20)}}_{T.de\ decaimento\ [COS,l]} - C_{COS,l} \upsilon_{COS,l} A_s \tag{5.2}$$

em que:

$C_{COS,l}$: concentração de carbono orgânico sedimentado de conversão lenta [gO/m^3];

$F_{COS,l}$: fração de carbono orgânico de conversão lenta (≈0,20) [adimensional];

$K_{COS,l}$: coeficiente cinético referente à conversão lenta de carbono orgânico em metano [1/d];

$\upsilon_{COS,l}$: velocidade aparente de sedimentação para o carbono orgânico sedimentado, conversão lenta [m/d]; e

$\theta_{COS,l}$: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a conversão lenta de carbono orgânico em metano (1,15) [adimensional].

$$\frac{V_{an} dC_{COS,c}}{dt} = \left(TS_D R_{co} R_{cd} + TS_{DBOc}\right) F_{COS,c} - C_{COS,c} \upsilon_{COS,c} A_s \tag{5.3}$$

em que:

$C_{COS,c}$: concentração de carbono orgânico sedimentado que não sofre decaimento [gO/m^3];

$F_{COS,c}$: fração de carbono orgânico que não sofre decaimento (≈0,15) [adimensional]; e

$\upsilon_{COS,c}$: velocidade aparente de sedimentação para o carbono orgânico sedimentado que não sofre decaimento [m/d].

$$\frac{V_{an} dC_{NOS,r}}{dt} = \left(TS_D R_{nd}\right) F_{NOS,r} - \underbrace{K_{NOS,r} M_{NOS,r} \theta_{NOS,r}^{(T-20)}}_{\text{T. de decaimento [NOS,r]}} - C_{NOS,r} \upsilon_{NOS,r} A_s \tag{5.4}$$

em que:

$C_{NOS,r}$: concentração de nitrogênio orgânico sedimentado de conversão rápida [gN/m^3];

$F_{NOS,r}$: fração de nitrogênio orgânico de conversão rápida (≈0,65) [adimensional];

$K_{NOS,r}$: coeficiente cinético referente à conversão rápida de nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal [1/d];

$\upsilon_{NOS,r}$: velocidade aparente de sedimentação para o nitrogênio orgânico sedimentado, conversão rápida [m/d];

$\theta_{NOS,r}$: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a conversão rápida de nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal (1,1) [adimensional]; e

$M_{NOS,r}$: massa de nitrogênio orgânico sedimentado, conversão rápida [gN].

$$\frac{V_{an} dC_{NOS,l}}{dt} = (TS_D R_{nd}) F_{NOS,l} - \underbrace{K_{NOS,l} M_{NOS,l} \theta_{NOS,l}^{(T-20)}}_{T.\ de\ decaimento\ [NOS,l]} - C_{NOS,l} \upsilon_{NOS,l} A_s \tag{5.5}$$

em que:

$C_{NOS,l}$: concentração de nitrogênio orgânico sedimentado de conversão lenta [gN/m^3];

$F_{NOS,l}$: fração de nitrogênio orgânico de conversão lenta (≈0,20) [adimensional];

$K_{NOS,l}$: coeficiente cinético referente à conversão lenta de nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal [1/d];

$\upsilon_{COS,l}$: velocidade aparente de sedimentação para o nitrogênio orgânico sedimentado, conversão lenta [m/d]; e

$\theta_{COS,l}$: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a conversão lenta de nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal (1,15) [adimensional].

$$\frac{V_{an} dC_{NOS,c}}{dt} = (TS_D R_{nd}) F_{NOS,c} - C_{NOS,c} \upsilon_{NOS,c} A_s \tag{5.6}$$

em que:

$C_{NOS,c}$: concentração de nitrogênio orgânico sedimentado que não sofre decaimento [gN/m^3];

$F_{NOS,c}$: fração de nitrogênio orgânico sedimentado que não sofre decaimento (≈0,15) [adimensional]; e

$\upsilon_{NOS,c}$: velocidade aparente de sedimentação para o nitrogênio orgânico sedimentado que não sofre decaimento [m/d].

$$\frac{V_{an} dC_{FOS,r}}{dt} = (TS_D R_{pd}) F_{FOS,r} - \underbrace{K_{FOS,r} M_{FOS,r} \theta_{FOS,r}^{(T-20)}}_{\text{T.de decaimento [FOS,r]}} - C_{FOS,r} \upsilon_{FOS,r} A_s \tag{5.7}$$

em que:

$C_{FOS,r}$: concentração de fósforo orgânico sedimentado de conversão rápida [gP/m^3];

$F_{FOS,r}$: fração de fósforo orgânico de conversão rápida (≈0,65) [adimensional];

$K_{FOS,r}$: coeficiente cinético referente à conversão rápida de fósforo orgânico em fósforo inorgânico [1/d];

$\upsilon_{FOS,r}$: velocidade aparente de sedimentação para o fósforo orgânico sedimentado, conversão rápida [m/d];

$\theta_{FOS,r}$: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a conversão rápida de fósforo orgânico em fósforo inorgânico (1,1) [adimensional]; e

$M_{FOS,r}$: massa de fósforo orgânico sedimentado, conversão rápida [gP].

$$\frac{V_{an} dC_{FOS,l}}{dt} = \left(TS_D R_{pd}\right) F_{FOS,l} - \underbrace{K_{FOS,l} M_{FOS,l} \theta_{FOS,l}^{(T-20)}}_{T.de\ decaimento\ [FOS,l]} - C_{FOS,l} \upsilon_{FOS,l} A_s \tag{5.8}$$

em que:

$C_{FOS,l}$: concentração de fósforo orgânico sedimentado de conversão lenta [gP/m^3];

$F_{FOS,l}$: fração de fósforo orgânico de conversão lenta (≈0,20) [adimensional];

$K_{FOS,l}$: coeficiente cinético referente à conversão lenta de fósforo orgânico em fósforo inorgânico [1/d];

$\upsilon_{FOS,l}$: velocidade aparente de sedimentação para o fósforo orgânico sedimentado, conversão lenta [m/d]; e

$\theta_{FOS,l}$: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a conversão lenta de fósforo orgânico em fósforo inorgânico (1,15) [adimensional].

$$\frac{V_{an} dC_{FOS,c}}{dt} = (TS_D R_{pd}) F_{FOS,c} - C_{FOS,c} \upsilon_{FOS,c} A_s \tag{5.9}$$

em que:

$C_{FOS,c}$: concentração de fósforo orgânico sedimentado que não sofre decaimento [gP/m^3];

$F_{FOS,c}$: fração de fósforo orgânico sedimentado que não sofre decaimento (0,15) [adimensional]; e

$\upsilon_{FOS,c}$: velocidade aparente de sedimentação para o fósforo orgânico sedimentado que não sofre decaimento [m/d].

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores dos coeficientes cinéticos de decaimento e a ordem de magnitude das velocidades de sedimentação para o carbono orgânico sedimentado, nitrogênio e fósforo.

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros utilizados no balanço de massa para o carbono orgânico sedimentado, nitrogênio e fósforo

	K (rápido) [1/d]	K(lento) [1/d]	K(conservativo) [1/d]	υ (rápido) [m/d]	υ (lento) [m/d]	υ (conservativo) [m/d]
COS	0,035	0,0018	0,0	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
NOS	0,019-0,06	0,0038-0,0088	0,0	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
FOS	0,019-0,06	0,0038-0,0088	0,0	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}

Fonte: Di Toro (2001).

Com as taxas de produção para o metano (T. decaimento [*COS,r*] + T. de decaimento [*COS,l*]), nitrogênio amoniacal (T. decaimento [*NOS,r*] + T. de decaimento [*NOS,l*]) e fósforo inorgânico (T. decaimento [*FOS,r*] + T. de decaimento [*FOS,l*]) calculadas, o balanço de massa para cada um destes constituintes (variáveis) em cada camada (aeróbia e anaeróbia) pode ser realizado. Estes balanços são mostrados nas próximas seções. Destaca-se o balanço de massa para a variável nitrato, o qual está integrado com o balanço da variável nitrogênio amoniacal (representado pelo íon amônio).

5.2 Íon Amônio (NH_4^+)

Antes de discutir e apresentar às equações utilizadas no balanço de massa para o íon amônio, na camada anaeróbia e aeróbia, é necessário definir alguns parâmetros que são usados tanto no balanço para (NH_4^+) como para as outras variáveis. São eles: (1) coeficientes de separação (espécies dissolvidas das particuladas); (2) coeficiente de transferência de massa para as substâncias na forma particulada entre a camada aeróbia e anaeróbia; e (3) coeficiente de transferência de massa para as substâncias na forma dissolvida entre a camada aeróbia e anaeróbia.

5.2.1 Fases dissolvidas e particuladas

Uma característica importante das substâncias produzidas pelo processo de *diagenesis* da matéria orgânica no sedimento é o grau com que elas se apresentam na forma particulada. Essa distribuição, entre dissolvida e particulada, afeta diretamente a magnitude do fluxo das substâncias entre a coluna d'água e o sedimento. Logo, é preciso incluir no modelo um coeficiente que tenha a função de separar as formas particuladas das dissolvidas.

As frações da concentração total que são dissolvidas, *Fd*, e particuladas, *Fp*, nas camadas aeróbia, 1, e anaeróbia, 2, são especificadas por Fd_1, Fd_2, e, Fp_1, Fp_2, respectivamente. Observa-se que pela primeira vez neste texto as camadas aeróbia e anaeróbia são diferenciadas através do número 1 e 2. Essa simplificação foi utilizada para a construção do modelo.

As frações do íon amônio dissolvido e particulado são computadas pelas equações mostradas abaixo:

$$Fd_{am,i} = \frac{1}{1+\left(C_{s,i}\pi_{am,1}\right)} \tag{5.10}$$

$$F_{pam,i} = 1 - Fd_{am,i} \tag{5.11}$$

em que:

$Fd_{am,i}$: fração do íon amônio dissolvido para a camada *i* [adimensional];

$Fp_{am,i}$: fração do íon amônio particulado para a camada *i* [adimensional];

$C_{s,i}$: concentração de sólidos na camada *i* [gD/m^3]; e

$\pi_{am,i}$: coeficiente de separação para o amônio na camada *i*. De acordo com Di Toro (2001) os valores deste coeficiente são da ordem de 10^{-6}, tanto na camada aeróbia como na camada anaeróbia [m^3/gD].

A concentração de sólidos no sedimento pode ser estimada pela Equação 5.12.

$$C_{s,i} = \rho s_i \left(1-\phi_i\right) \tag{5.12}$$

em que:

ρs_i : massa específica dos sólidos na camada *i* (≈2,6 x 10^6) [gD/m^3]; e

ϕ_i : porosidade na camada *i* do sedimento [adimensional].

A porosidade do sedimento pode variar com a profundidade do mesmo. Valores típicos são da ordem de 0,9-0,7 a poucos centímetros de profundidade e da ordem de 0,7-0,4 para porções mais profundas. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores de $C_{s,i}$ em função da porosidade do meio, considerando ρ_s igual a 2,6 x 10^6 gD/m^3.

Tabela 5. 2 – Valores das concentrações de sólidos no sedimento em função da porosidade

ϕ [-]	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
$C_{s,i}$ [gD/m^3]	26 x 10^4	52 x 10^4	78 x 10^4	104 x 10^4	130 10^4

5.2.2 Coeficiente de transferência de massa para as substâncias na forma particulada

O transporte dos constituintes na forma particulada entre a camada aeróbia e anaeróbia é definido neste trabalho como sendo pseudodifusivo, uma vez que, além do transporte ocorrer pela diferença de concentração entre as camadas ele é influenciado pela ação dos organismos bentônicos (macrofauna do sedimento). A velocidade de mistura das partículas no sedimento causada por organismos bentônicos é quantificada por meio do coeficiente aparente de difusão de partículas ou coeficiente de difusão bioturbulento (*Dp*). Experimentos realizados por Matisoff[21] (1982 *apud* Di Toro, 2001) mostram que a variação do coeficiente de transferência de massa nas camadas 1 e 2 do sedimento (ω_{12}) é proporcional à biomassa de organismos bentônicos. Esta biomassa pode ser correlacionada à concentração de carbono orgânico no sedimento.

A correlação entre biomassa bentônica e carbono orgânico foi útil para o desenvolvimento deste trabalho, já que a biomassa bentônica não é uma variável do modelo e, portanto, não poderia ser utilizada para computar ω_{12}.

Robbins *et al.*[22] (1984 *apud* Di Toro, 2001) por meio de uma série de experimentos examinaram a relação entre ω_{12} e a concentração de oxigênio dissolvido na coluna d'água. Os

[21] Matisoff G. (1982). Mathematical Models of Bioturbation. In P. McCall and M. Tevesz, editors, **Animal-Sediment Relations. The Biogenic Alteration of Sediments**, pp. 289-330. Plenum Press. New York.

[22] Robbins J.,Husby-Coupland K., and White D. (1984). Precise radiotracer measurement of the rate of sediment rewoking by *Stylodrilus heringianus* and the effects of variable dissolved oxygen concentrations. *J. Great Lakes Res.*, 10(4):335-347.

resultados mostraram que o decaimento da concentração de *OD* causa o declínio do valor do ω_{12}. Essa dependência é modelada usando a expressão de Michaelis-Menton.

A expressão matemática utilizada para computar ω_{12} é apresentada na Equação 5.13.

$$\omega_{12} = \frac{Dp\,\theta_{Dp}^{(T-20)}}{H_{an}} \frac{\left(C_{COS,r} / R_{oc}\right)}{C_{COS,ref}} \frac{C_{od}}{Ks_{Dp} + C_{od}} \tag{5.13}$$

em que:

Dp: coeficiente de difusão bioturbulento [m^2/d];

θ_{Dp}: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre *Dp* [adimensional];

$C_{COS,ref}$: concentração de referência do carbono orgânico sedimentado para bioturbulência [gC/m^3]; e

Ks_{Dp}: constante de meia saturação para o *Dp*. [gO/m^3].

Deve ser observado na Equação 5.13 que o coeficiente de transferência de massa depende da temperatura, da biomassa bentônica (representada pela concentração de carbono orgânico no sedimento) e da concentração de oxigênio dissolvido na coluna d'água. Na Tabela 5.3 são apresentados os valores típicos dos parâmetros que compõem a Equação 5.13.

Tabela 5.3 – Valores utilizados para quantificar ω_{12}

Dp [m^2/d]	1,2 x 10^{-4}
θ_{Dp} [-]	1,117
$C_{COS,ref}$ [gC/m^3]	0,1
Ks_{Dp} [gO/m^3]	4,0

Fonte: Di Toro (2001).

5.2.3 Coeficiente de transferência de massa para as substâncias na forma dissolvida

O coeficiente de transferência de massa entre as camadas 1 e 2 para as substâncias na forma dissolvida (K_{L12}) é modelado em função do coeficiente de difusão molecular (*Dd*).

Contudo, o valor de *Dd* também, como mostrado para o coeficiente de difusão bioturbulento, é aumentado pela presença de organismos bentônicos. Matisof & Wang[23] (1998 *apud* Di Toro, 2001) avaliaram o grau deste aumento através de estudos em laboratório. O resultado destes estudos indicou que o coeficiente de difusão molecular é aumentado duas ou três vezes. Na Tabela 5.4 são apresentados os valores dos coeficientes de difusão molecular para algumas substâncias sem a presença da macrofauna no sedimento.

Tabela 5.4 – Coeficientes de difusão molecular [cm²/d]

CH_4	1,44
NH_3	1,97
NH_4^+	1,71
NO_3^-	1,66

Fonte: Di Toro (2001).

Di Toro (2001) sugere o uso do valor 5 x 10^{-4} [m^2/d] para o coeficiente de difusão molecular influenciado pelos organismos bentônicos.

A expressão matemática utilizada para computar K_{L12} é apresentada na Equação 5.14.

$$K_{L12} = \frac{Dd\theta_{Dp}^{(T-20)}}{(H_{an}/2)} \tag{5.14}$$

5.2.4 Balanço de massa para a camada aeróbia e anaeróbia

Como pode ser observado na Figura 5.2, a perda do íon amônio na camada aeróbia dá-se devido a processos como a sedimentação para a camada anaeróbia e a nitrificação. Outros processos são responsáveis pelo ganho ou a perda, dependendo da diferença de concentração de NH_4^+ entre as camadas e a coluna d'água, são eles: (1) transporte difusivo entre a camada aeróbia

[23] Matisoff G. & Wang (1998). Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. **Limnol. Oceanogr.**, 43:1487-1499.

e a coluna d'água; (2) transporte difusivo de substâncias na forma solúvel entre a camada anaeróbia e aeróbia; e (3) transporte pseudodifusivo de substâncias na forma particulada entre a camada anaeróbia e aeróbia.

Se a concentração de NH_4^+ na camada aeróbia for maior do que as concentrações dos meios vizinhos, massa do íon amônio será transferida da camada aeróbia para a coluna d'água e camada anaeróbia; se for menor, a transferência se dá no sentido contrário.

O transporte difusivo entre a camada aeróbia e a coluna d'água é regulado por um coeficiente de transferência de massa nomeado K_{L01}. Os números 0 e 1 são utilizados para representar o transporte entre a coluna d'água, 0, e a camada aeróbia, 1. Di Toro (2001) propõe um método para estimar o valor de K_{L01} em função da concentração de *OD* na coluna d'água e da demanda de oxigênio do sedimento (*DOS*). Entretanto, preferiu-se usar neste trabalho um valor fixo para K_{L01} (0,1-1,0 m/d), já que o uso desta metodologia exigiria ferramentais computacionais não disponíveis no Vensim PLE®.

A taxa de nitrificação na camada aeróbia é modelada com o uso da cinética de Monod em relação à concentração do íon amônio. A expressão matemática utilizada é a seguinte:

$$TN_{ACA} = Fd_{am,1} K_{am} \theta K_{am}^{(T-20)} \left(C_{am,1} V_a \right) \frac{Ks_{am}}{Ks_{am} + C_{am,1}} \qquad (5.15)$$

em que:

V_a: volume da camada aeróbia ($H_a A_S$) [m^3];

θK_{am}: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a nitrificação na camada aeróbia [adimensional];

$Fd_{am,1}$: fração de íon amônio dissolvido para a camada aeróbia [adimensional];

K_{am}: coeficiente cinético referente à nitrificação na camada aeróbia [1/d];

$C_{am,1}$: concentração de íon amônio na camada aeróbia [gN/m^3]; e

Ks_{am}: constante de meia saturação para o íon amônio [gN/m^3].

Quando a concentração do íon amônio na camada aeróbia é muito menor do que a constante de meia saturação para o NH_4^+ ($C_{am,1} << Ks_{am}$), a fração da Equação 5.15 aproxima-se de 1 e a taxa de nitrificação comporta-se como uma cinética de primeira ordem. Por outro lado, se $C_{am,1} >> Ks_{am}$ a taxa de nitrificação é controlada pela constante $Fd_{am,1}$ x K_{am} x $\theta K_{am}^{(T-20)}$ x V_a x Ks_{am}, a qual é independente da concentração de íon amônio e, portanto, a taxa aproxima-se de um cinética de ordem zero.

O decréscimo da taxa de nitrificação em função da baixa concentração de *OD* na camada aeróbia também pode ser incluído usando-se a expressão de Michaelis-Menton:

$$TN_{ACA} = Fd_{am,1} K_{am} \theta K_{am}^{(T-20)} \left(C_{am,1} V_a\right) \frac{Ks_{am}}{Ks_{am} + C_{am,1}} \frac{C_{od,1}}{Ks_{od} + C_{od,1}} \tag{5.16}$$

em que:

$C_{od,1}$: concentração de *OD* na camada aeróbia [gO/m^3]; e

Ks_{od}: constante de meia saturação para o *OD* [gO/m^3].

Se a concentração de *OD* na camada aeróbia diminui, a taxa de nitrificação também diminui, podendo atingir o valor zero quando $C_{od,1}$ for igual a zero.

A dependência da taxa de nitrificação em relação ao oxigênio dissolvido é expressa em termos de $C_{od,1}$. Todavia é necessário transformar esta dependência em relação a concentração de *OD* na coluna d'água, visto que $C_{od,1}$ não pode ser determinada pelo modelo desenvolvido neste estudo. Considerando-se que, o perfil de *OD* na camada aeróbia é linear (Figura 5.4) – iniciando-

se com o valor de C_{od} na interface entre a coluna d'água e a camada aeróbia e finalizando-se com o valor de zero na interface entre a camada aeróbia e anaeróbia –, o valor de $C_{od,1}$ pode ser estimado em função de C_{od} (Equação 5.17).

$$C_{od,1} = \frac{C_{od} + 0}{2} = \frac{C_{od}}{2} \tag{5.17}$$

Substituindo a Equação 5.17 na 5.16:

$$TN_{ACA} = Fd_{am,1} K_{am} \theta K_{am}^{(T-20)} \left(C_{am,1} V_a\right) \frac{Ks_{am}}{Ks_{am} + C_{am,1}} \frac{C_{od}}{2Ks_{od} + C_{od}} \tag{5.18}$$

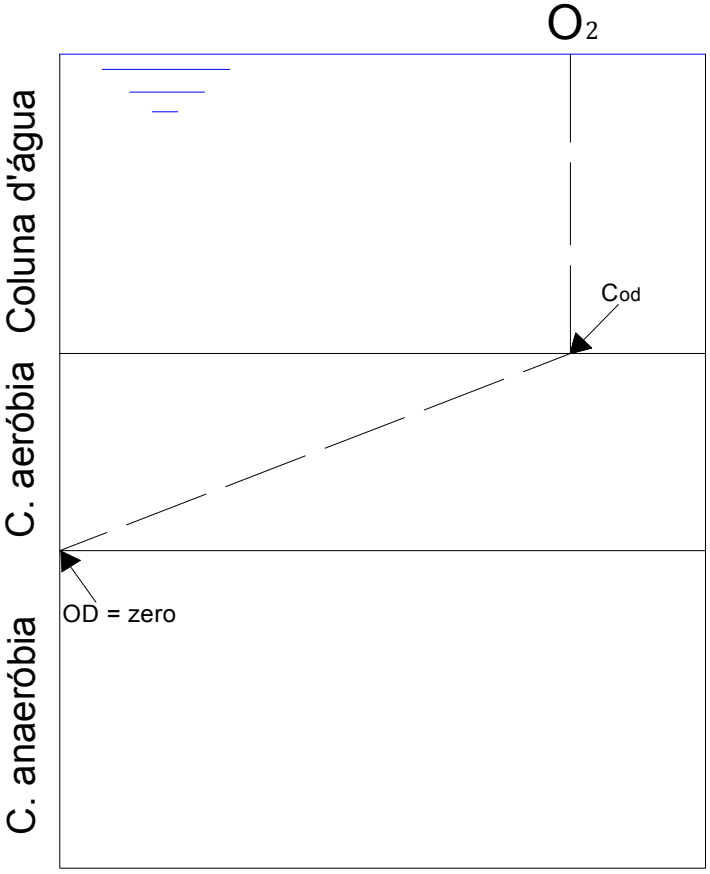

Figura 5.4. Perfil de *OD* na camada aeróbia do sedimento

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores médios dos parâmetros que compõem a Equação 5.18.

Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados para computar a nitrificação

θK_{am}	1,123
Ks_{am}	0,728
Ks_{od}	0,370
K_{am}	0,0068

Fonte: Valores compilados do trabalho realizado por Di Toro (2001).

Com a taxa de nitrificação definida, o balanço de massa para o íon amônio na camada aeróbia pode ser escrito como:

$$\frac{V_a dC_{am,1}}{dt} = -TN_{ACA} - \underbrace{M_{am,1}\frac{\upsilon_{aca}}{H_a}}_{T.\,de\,sedimentação\,[ACA]} + \underbrace{\frac{K_{L12}}{H_a}\left(Fd_{am,2}C_{am,2} - Fd_{am,1}C_{am,1}\right)V_a}_{T.\,de\,difusão\,[ACA]\,1-2} + \underbrace{\frac{K_{L01}}{H_a}\left(C_{na} - Fd_{am,1}C_{am,1}\right)V_a}_{T.\,de\,difusão\,[ACA]\,0-1} + \underbrace{\frac{\omega_{12}}{H_a}\left(Fp_{am,2}C_{am,2} - Fp_{am,1}C_{am,1}\right)V_a}_{T.\,de\,bioturbulência\,[ACA]\,1-2} \quad (5.19)$$

em que:

$C_{am,1}$: concentração de íon amônio na camada aeróbia do sedimento [gN/m^3].

υ_{aca} : velocidade aparente de sedimentação para o íon amônio na camada aeróbia. Valores típicos são da ordem de 10^{-5} [m/d]; e

$M_{am,1}$: massa de íon amônio na camada aeróbia [gN].

No balanço de massa para a camada anaeróbia a perda de NH_4^+ por nitrificação não é incluída, visto que ela só ocorre na presença de oxigênio dissolvido (assunto discutido no capítulo fontes e sumidouros). A taxa de produção de NH_4^+, como visto na seção 5.1, é quantificada pela somatória da taxa de decaimento de *NOSr* e *NOSl*. Os processos de transporte são os mesmos empregados para a camada aeróbia, exceto a difusão para a coluna d'água.

Logo, o balanço de massa para a variável NH_4^+ na camada anaeróbia é descrito como:

$$\frac{V_{an}\,dC_{am,2}}{dt} = \underbrace{K_{NOS,r}M_{NOS,r}\theta_{NOS,r}^{(T-20)} + K_{NOS,l}M_{NOS,l}\theta_{NOS,l}^{(T-20)}}_{T.\ \mathrm{Pr}\,odução\ [ACAn]} + \underbrace{\left(M_{am,1} - M_{am,2}\right)\frac{\upsilon_{acan}}{H_{an}}}_{T.\ de\ se\,\mathrm{dim}\,entação\ [ACAn]\ 1-2} +$$

$$\underbrace{\frac{K_{L12}}{H_{an}}\left(Fd_{am,1}C_{am,1} - Fd_{am,2}C_{am,2}\right)V_{an}}_{T.\ de\ difusão\ [ACAn]\ 1-2} + \underbrace{\frac{\omega_{12}}{H_{an}}\left(Fp_{am,1}C_{am,1} - Fp_{am,2}C_{am,2}\right)V_{an}}_{T.\ de\ bioturbulência\ [ACAn]\ 1-2} \tag{5.20}$$

em que:

$C_{am,2}$: concentração de íon amônio na camada anaeróbia do sedimento [gN/m^3].

υ_{acan}: velocidade aparente de sedimentação para o íon amônio na camada anaeróbia. Valores típicos são da ordem de 10^{-5} [m/d]; e

$M_{am,2}$: massa de íon amônio na camada anaeróbia [gN].

5.3 Nitrato (NO_3^-)

A concentração de nitrato, produzido na camada aeróbia do sedimento, pode atingir valores elevados. O decaimento desta concentração ocorre pelo processo de desnitrificação, no qual o nitrato é transformado em N_2.

No modelo desenvolvido por Di Toro (2001) a desnitrificação pode ocorrer tanto na camada aeróbia como na anaeróbia. Neste estudo preferiu-se utilizar uma formulação mais convencional, incluindo a desnitrificação apenas no balanço de massa para a camada anaeróbia; uma vez que este processo só ocorre em meio anóxico (ausência de oxigênio dissolvido).

Para o balanço de massa na camada aeróbia, a taxa de produção de nitrato é igual à taxa de nitrificação do íon amônio, Equação 5.21.

$$TP_{NCA} = TN_{ACA} \tag{5.21}$$

Como foi feito para o balanço do íon amônio na camada aeróbia, processos de transporte são responsáveis pelo ganho e a perda do constituinte, nesse caso nitrato. Deve ser notado no balanço para o nitrato na camada aeróbia, Equação 5.22, que apenas a parcela dissolvida foi incluída. Isso se deve ao fato que, a nitrificação não ocorre com a parcela particulada do íon amônio (reveja a Equação 5.18).

$$\frac{V_a dC_{nn,1}}{dt} = TP_{NCA} - \underbrace{M_{nn,1}\frac{\upsilon_{nca}}{H_a}}_{T.\,de\,sedimentação\,[NCA]} + \underbrace{\frac{K_{L12}}{H_a}\left(C_{nn,2} - C_{nn,1}\right)V_a}_{T.\,de\,difusão\,[NCA]\,1-2} + \underbrace{\frac{K_{L01}}{H_a}\left(C_{nn} - C_{nn,1}\right)V_a}_{T.\,de\,difusão\,[NCA]\,0-1} + \tag{5.22}$$

em que:

$C_{nn,1}$: concentração de nitrato na camada aeróbia do sedimento [gN/m^3].

υ_{nca} : velocidade aparente de sedimentação para o nitrato na camada aeróbia. Valores típicos são da ordem de 10^{-5} [m/d]; e

$M_{nn,1}$: massa de nitrato na camada aeróbia [gN].

No balanço de massa para a camada anaeróbia, além dos processos de transporte há um sumidouro de nitrato devido à desnitrificação.

Chapra *et al.* (2007) propuseram a seguinte expressão matemática para modelar a taxa de desnitrificação na camada anaeróbia (Equação 5.23).

$$TDes_{NCAn} = \frac{K_{des,2}\theta_{Des}^{(T-20)}}{H_{an}} M_{nn,2} \tag{5.23}$$

em que:

$K_{des,2}$: velocidade de reação para a transformação de nitrato a N_2 (≈0.25) [m/d];

θ_{Des}: coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a desnitrificação na camada anaeróbia (≈1,142) [adimensional]; e

$M_{nn,2}$: massa de nitrato na camada anaeróbia [gN].

Nota-se, na Equação 5.23, que a divisão $K_{des,2}/H_{an}$ tem unidade d^{-1}, a qual caracteriza um coeficiente cinético utilizado nas reações de primeira ordem.

Com a taxa de desnitrificação definida, o balanço de massa para o nitrato pode ser descrito como:

$$\frac{V_{an} dC_{nn,2}}{dt} = \underbrace{\left(M_{nn,1} - M_{nn,2}\right)\frac{\upsilon_{ncan}}{H_{an}}}_{T.\ de\ sedimentação\ [NCAn]\ 1-2} + \underbrace{\frac{K_{L12}}{H_{an}}\left(C_{nn,1} - C_{nn,2}\right)V_{an}}_{T.\ de\ difusão\ [NCAn]\ 1-2} - TDes_{NCAn} \tag{5.24}$$

em que:

$C_{nn,2}$: concentração de nitrato na camada anaeróbia do sedimento [gN/m^3]; e

υ_{ncan}: velocidade aparente de sedimentação para o nitrato na camada anaeróbia. Valores típicos são da ordem de 10^{-5} [m/d].

Como já foi discutido e representado pela Equação 4.68 (capítulo 4), a desnitrificação resulta em uma economia de oxigênio, já que o carbono orgânico é oxidado na ausência do mesmo. Neste capítulo é importante quantificar a taxa de carbono (expressa em equivalente de oxigênio) que será consumida durante o processo de desnitricação. Esta importância está relacionada ao fato que quanto maior a desnitrificação menos carbono estará disponível para o processo de oxidação e, conseqüentemente, menor será o valor da demanda de oxigênio do sedimento (*DOS*). Para quantificar esta taxa de carbono consumido é preciso utilizar o coeficiente estequiométrico R_{ondes}, o qual já foi computado na Equação 4.69 (capítulo 4). Por conseguinte, a

taxa de carbono consumido durante o processo de desnitrificação pode ser modelada pela Equação 5.25.

$$TDes_{on} = R_{ondes}\, TDes_{NCAn} \tag{5.25}$$

5.4 Metano (CH_4)

O metano produzido na camada anaeróbia pelo processo de *diagenesis* é relativamente insolúvel. À medida que sua concentração de saturação é excedida o metano dissolvido na água é transformado em gás. Neste trabalho o interesse gira em torno apenas do metano dissolvido que poderá ser oxidado na camada aeróbia ou ser transportado para a coluna d'água pelo processo de difusão. Porém, vale lembrar que o metano na forma de gás também tem o potencial de gerar uma demanda de oxigênio por *stripping*. Neste processo a desoxigenação ocorre devido a uma diferença de potencial que faz o oxigênio dissolvido migrar da água para o interior das bolhas de metano, enquanto a bolha sobe até a superfície da água. O modelo para descrever este processo foi desenvolvido por Giorgetti[24] (2008); apoiado em experimentos de laboratório utilizando um recipiente sujeito a borbulhamento subsupeficial de um gás, normalmente o nitrogênio.

Para descrever o balanço de massa para o metano dissolvido na camada aeróbia e a demanda de oxigênio do sedimento é utilizado o modelo desenvolvido por Di Toro *et al.*[25] (1991 *apud* Chapra *et al.*, 2007).

---

[24] Giorgetti, M. F. Modelagem Física e Matemática de Processos Ambientais**.** Notas de aula desenvolvidas para o minicurso apresentado no **VISBEA (Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental)** nos dias 1,2 e 3 de maio de 2008.

[25] Di Toro, D.M, Paquin, P.R., Subburamu, K. and Gruber, D.A. 1991. Sediment Oxygen Demand Model: Methane and Ammonia Oxidation. **J. Environ. Eng**., 116(5):945-986.

Primeiro é preciso quantificar a taxa total de metano produzido na camada anaeróbia a qual, como pode ser visto na Figura 5.2 e 5.3, é igual à somatória da taxa de decaimento de *COSr* e *COSl* menos a taxa de carbono consumido durante o processo de desnitrificação (Equação 5.26).

$$TMet_T = \underbrace{K_{COS,r} M_{COS,r} \theta_{COS,r}^{(T-20)} + K_{COS,l} M_{COS,l} \theta_{COS,l}^{(T-20)}}_{T.\ de\ Diagenesis} - TDes_{on} \tag{5.26}$$

Em outras palavras a Equação 5.26 representa o metano total produzido na camada anaeróbia, expresso em equivalentes de oxigênio dissolvido.

Se o fluxo total de metano produzido ($FMet_T = TMet_T/A_s$) for suficientemente maior do que a expressão matemática ($2K_{L12}C_{s,met}$), gás metano se formará e, portanto, o fluxo total deve ser corrigido utilizando a Equação 5.27.

$$FMet_D = \sqrt{2K_{L12} C_{s,met} FMet_T} \tag{5.27}$$

em que:

$C_{s,met}$: concentração de saturação do metano na água [gO/m^3].

Se o fluxo total de metano produzido for menor do que ($2K_{L12}C_{s,met}$), gás metano não é produzido e portanto:

$$FMet_D = FMet_T \tag{5.28}$$

A concentração de saturação do metano pode ser calculada utilizando a Equação 5.29.

$$C_{s,met} = 100\left(1 + \frac{H}{10}\right)\theta_{Smet}^{(20-T)} \tag{5.29}$$

em que:

θ_{Smet} : coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre a concentração de saturação do metano (≈1,024) [adimensional].

A taxa de oxidação do metano na camada aeróbia do sedimento é estimada pela Equação 5.30. Deve ser notado que ela é dependente do coeficiente de transferência de massa K_{L01}. O desenvolvimento da formulação que resulta nesta dependência é apresentado por Di Toro (2001).

$$TO_{MCA} = \frac{K^2_{met,1}\,\theta k_{met}^{(T-20)}}{K_{L01}H_a} M_{met,1} \tag{5.30}$$

em que:

$K_{met,1}$: velocidade de reação para a oxidação do metano (≈0.5) [m/d];

θk_{met} : coeficiente que representa o efeito da temperatura sobre o processo de oxidação do metano (≈1,079) [adimensional]; e

$M_{met,1}$: massa de metano na camada aeróbia [gO].

Agora que o fluxo de metano produzido na camada anaeróbia e a taxa de oxidação foram estimados, o balanço de massa para a camada aeróbia pode ser realizado (Equação 5.31). Destaca-se que todo o metano produzido é transportado para a camada aeróbia.

$$\frac{V_a dC_{met,1}}{dt} = \underbrace{FMet_D A_s}_{T.\,de\ produção\,[MCA]} + \underbrace{\frac{K_{L01}}{H_a}\left(C_{dbo} - C_{met,1}\right)V_a}_{T.\,de\ difusão\,[MCA]\,0-1} - TO_{MCA} \tag{5.31}$$

Como foi visto na Figura 5.2, o consumo de oxigênio dissolvido no sedimento é oriundo das reações de oxidação do metano e da transformação do íon amônio em nitrato (nitrificação).

Uma vez que estas reações já foram quantificadas, a demanda de oxigênio dissolvido do sedimento (*DOS*) pode ser modelada, Equação 5.32. Observa-se que *DOS* é apresentada como sendo um fluxo [gO/m^2.d].

$$DOS = \frac{\left(TO_{MCA} + TN_{ACA} R_{on}\right)}{A_s} \tag{5.32}$$

O coeficiente estequiométrico R_{on} é utilizado para computar quantos gramas de *OD* são consumidos por unidade de íon amônio nitrificado.

Para quantificar essa demanda de oxigênio na coluna d'água, é necessário incluí-la como mais um sumidouro no balanço de *OD*. Assim, a Equação 5.32, transformada em taxa (multiplicada por A_s) é adicionada na Equação 4.88 do capítulo fontes e sumidouros.

5.5 Fósforo inorgânico (representado por PO_4^{-3})

Algumas pesquisas, ao longo do tempo, foram realizadas com o objetivo de melhor entender os mecanismos que controlam o fluxo de fósforo no sedimento. Pesquisadores descobriram a existência de uma barreira que impede o fluxo de fosfato da camada aeróbia para a coluna d'água. Esta barreira ocorre pela formação do precipitado de geotita (FeOOH) via oxidação de compostos férricos.

A geotita particulada liga-se fortemente ao fosfato e impede que ele escape para a coluna d'água por difusão. Quando a concentração de oxigênio dissolvido na coluna d'água tende a zero, a geotita é reduzida a formas solúveis, e assim, a barreira é desfeita e o fosfato pode ser transportado.

Na Figura 5.5 é apresentado um diagrama esquemático do modelo para o fósforo inorgânico (*Fi*).

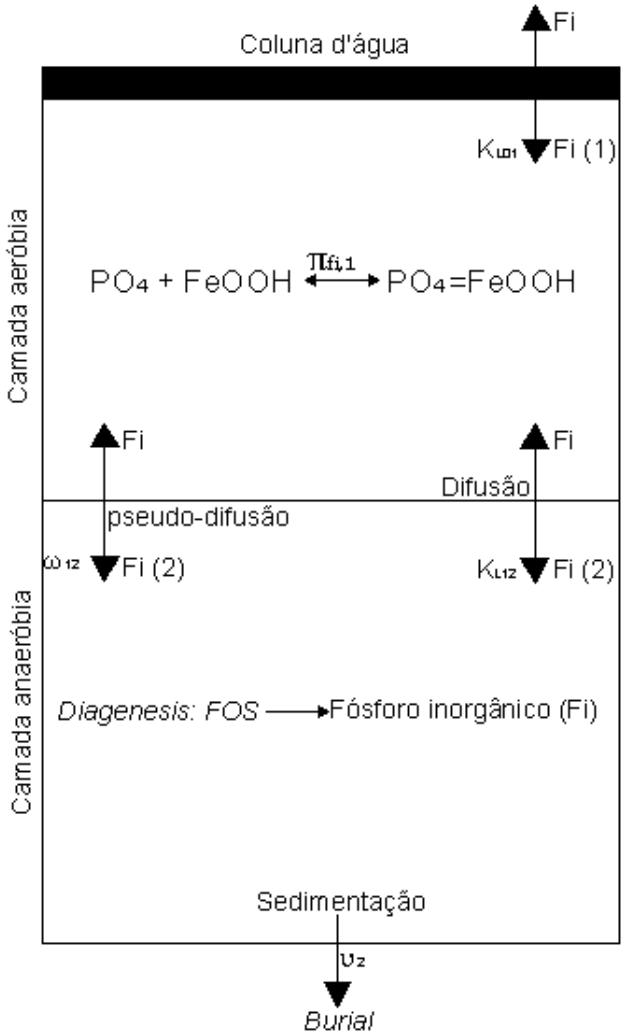

Figura 5.5. Fluxo de fósforo inorgânico no sedimento

A produção de fósforo inorgânico (fosfato) ocorre pela mineralização do fósforo orgânico sedimentado (*FOS*). O resultado desse processo é um fluxo de fósforo inorgânico na camada anaeróbia. Uma parcela do fosfato produzido permanece na forma dissolvida enquanto outra se torna particulada. O grau da parcela de fosfato particulado é determinado pelos coeficientes de separação $\pi_{fi,1}$ e $\pi_{fi,2}$ na camada 1 e 2, respectivamente. O único modo de quantificar a influência da geotita no fluxo de fosfato para a coluna d'água é fazer com que o coeficiente de separação da camada aeróbia seja maior do que o da camada anaeróbia quando a concentração de

OD da coluna d'água for maior do que a concentração do $OD_{crítico}$ (2,0 g/m^3). Esta concentração crítica representa o limite inferior para a formação de geotita. A Equação 5.33 é utilizada para computar o valor do coeficiente de separação na camada aeróbia.

$$\pi_{fi,1} = \pi_{fi,2} \Delta\pi_{fi,1}^{(Cod\,/\,OD_{crítico})} \tag{5.33}$$

em que:

$\Delta\pi_{fi,1}$: fator de aumento do coeficiente de separação da camada aeróbia. Os valores variam de 20 a 300 [adimensional].

Se a concentração de *OD* da coluna d'água for menor do que a concentração crítica, o coeficiente de separação, $\pi_{fi,1}$, diminuirá suavemente até atingir o valor de $\pi_{fi,2}$ ($\approx 10^{-6}$ m^3/gD), quando C_{od} for igual a zero.

Com os valores dos coeficientes de separação em mãos, as Equações 5.10 e 5.11 podem ser utilizadas para calcular as frações de fósforo inorgânico dissolvido ($Fd_{fi,i}$) e particulado ($Fp_{fi,i}$); na camada 1 e 2, respectivamente.

A interação entre as camadas 1 e 2 ocorre por difusão para o fosfato dissolvido e pseudodifusão para o fosfato particulado. A taxa *burial* (incorporação ao solo) é controlada pela velocidade de sedimentação (υ_{fca} e υ_{fcan}). Finalmente, o transporte entre a camada aeróbia e a coluna d´água ocorre por difusão. Assim, o balanço de massa para o fósforo inorgânico apresenta uma estrutura similar aos balanços realizados para as outras variáveis. Entretanto, com uma principal diferença: ausência de reações de conversão do fósforo inorgânico em outra substância. Nas Equações 5.34 e 5.35 são mostrados os balanços para o fósforo inorgânico na camada aeróbia e anaeróbia do sedimento, respectivamente.

$$\frac{V_a dC_{fi,1}}{dt} = \underbrace{M_{fi,1}\frac{\upsilon_{fca}}{H_a}}_{T.\,de\,sedimentação\,[FCA]} + \underbrace{\frac{K_{L12}}{H_a}\left(Fd_{fi,2}C_{fi,2} - Fd_{fi,1}C_{fi,1}\right)V_a}_{T.\,de\,difusão\,[FCA]\,1-2} + \underbrace{\frac{K_{L01}}{H_a}\left(C_{fi} - Fd_{fi,1}C_{fi,1}\right)V_a}_{T.\,de\,difusão\,[FCA]\,0-1} + \underbrace{\frac{\omega_{12}}{H_a}\left(Fp_{fi,2}C_{fi,2} - Fp_{fi,1}C_{fi,1}\right)V_a}_{T.\,de\,bioturbulência\,[FCA]\,1-2} \quad (5.34)$$

em que:

$C_{fi,1}$: concentração de fósforo inorgânico na camada aeróbia do sedimento [gP/m^3].

υ_{fca}: velocidade aparente de sedimentação para o fósforo inorgânico na camada aeróbia. Valores típicos são da ordem de 10^{-5} [m/d]; e

$M_{fi,1}$: massa de fósforo inorgânico na camada aeróbia [gP].

$$\frac{V_{an} dC_{fi,2}}{dt} = \underbrace{K_{FOS,r}M_{FOS,r}\theta_{FOS,r}^{(T-20)} + K_{FOS,l}M_{FOS,l}\theta_{FOS,l}^{(T-20)}}_{T.\,Produção\,[FCAn]} + \underbrace{\left(M_{fi,1} - M_{fi,2}\right)\frac{\upsilon_{fcan}}{H_{an}}}_{T.\,de\,sedimentação\,[FCAn]\,1-2} + \underbrace{\frac{K_{L12}}{H_{an}}\left(Fd_{fi,1}C_{fi,1} - Fd_{fi,2}C_{fi,2}\right)V_{an}}_{T.\,de\,difusão\,[FCAn]\,1-2} + \underbrace{\frac{\omega_{12}}{H_{an}}\left(Fp_{fi,1}C_{fi,1} - Fp_{fi,2}C_{fi,2}\right)V_{an}}_{T.\,de\,bioturbulência\,[FCAn]\,1-2} \quad (5.35)$$

em que:

$C_{fi,2}$: concentração de fósforo inorgânico na camada anaeróbia do sedimento [gP/m^3].

υ_{fcan}: velocidade aparente de sedimentação para o fósforo inorgânico na camada anaeróbia. Valores típicos são da ordem de 10^{-5} [m/d]; e

$M_{fi,2}$: massa de fósforo inorgânico na camada anaeróbia [gP].

CAPÍTULO 6 – BALANÇO DE VOLUME

Para o balanço de volume (de massa, com massa específica constante), em regime permanente, a vazão de saída (que representa a vazão de cada volume de controle) é igual à somatória das vazões de entrada (vazão de saída do elemento a montante mais vazão das fontes poluidoras) menos a vazão das captações superficiais (Equação 6.1).

$$Q_i = Q_{i-1} + Q_{fp,i} - Q_{cs,i} \tag{6.1}$$

em que:

Q_i: vazão de saída do VC i e vazão de entrada do VC de jusante ($i+1$) [m^3/d];

Q_{i-1}: vazão de entrada do VC i e vazão de saída do VC de montante ($i-1$) [m^3/d];

$Q_{fp,i}$: vazão de fontes poluidoras para o VC i [m^3/d]; e

$Q_{cs,i}$: vazão de captações superficiais para o VC i [m^3/d].

Destaca-se que, o termo $Q_{fp,i}$ é usado também para representar os tributários do rio a ser modelado, quando for o caso.

Na Figura 6.1 é mostrado um diagrama de como é feito o balanço de volume para cada elemento (ou VC) integrante do trecho simulado.

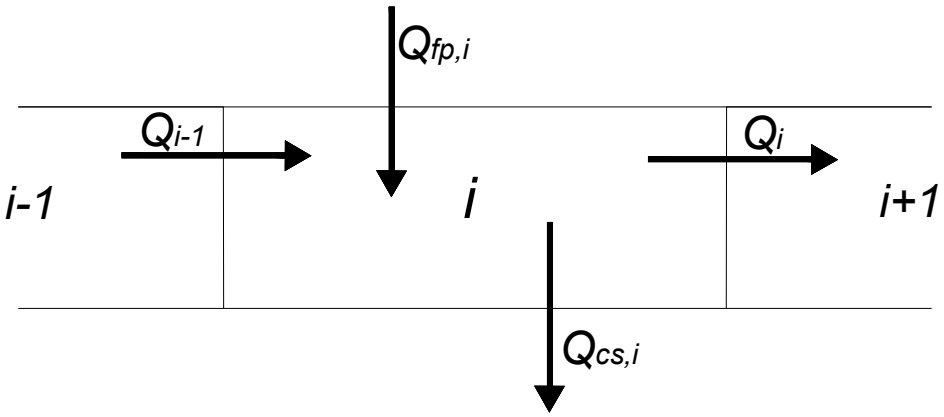

Figura 6.1. Balanço de volume para o elemento *i*

A equação diferencial proveniente deste balanço que foi implementada no Vensim PLE® é apresentada abaixo:

$$\frac{dV}{dt} = Q_{i-1} + Q_{fp,i} - Q_{cs,i} - Q_i \qquad (6.2)$$

Substituindo a Equação 6.1 na Equação 6.2, nota-se que os termos do lado direito se anulam e, assim, a derivada em relação ao tempo é igual a zero. Logo, o volume de cada elemento não varia com o tempo. Deve ser lembrado que, como discutido nos capítulos anteriores, a resolução das equações diferenciais ordinárias em relação ao tempo é realizada pelo método de Euler ou Ruge-Kutta de 4ª ordem.

Para as simulações das descargas acidentais (regime não-permanente) considera-se que a vazão do poluente lançado seja desprezível em comparação a vazão do rio. Assim, a vazão de descarga de poluente no balanço de volume é desconsiderada, ou seja, a vazão de entrada é igual à de saída. É como se apenas a massa ou energia térmica do constituinte lançado fosse considerada.

Esta simplificação limita a simulação, em regime não-permanente, a descargas que não causem aumentos drásticos na vazão do curso d'água. Por conseguinte, antes de qualquer simulação é necessário analisar a relação entre a vazão da descarga e a vazão do rio.

6.1 Hidráulica do corpo d'água

Com a vazão de cada elemento computada, a velocidade do rio pode ser calculada. Chapra *et al.* (2007) apresentam três formas para o calculo da velocidade: 1-) vertedores; 2-) curvas-chave; e 3-) fórmula de Manning. Neste trabalho optou-se por implementar a terceira forma pelo

fato de ser a mais difundida (Equação 6.3). Entretanto, nada impede que o usuário, se desejar, implemente outras formulações.

Vale lembrar que o escoamento é considerado uniforme em cada elemento.

$$U = \frac{1}{n} R_h^{2/3} I_o^{1/2} \tag{6.3}$$

em que:

n: coeficiente de rugosidade;

U: velocidade média do escoamento [m/s];

R_h: raio hidráulico [m]; e

I_o: declividade de fundo [m/m].

Os valores do coeficiente n para cursos d'água naturais encontram-se na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Valores do coeficiente de rugosidade da fórmula de Manning

Corpos d'água	Condições			
	Muito Boas	Boas	Regulares	Más
1. Limpos, retilíneos e uniformes.....	0,025	0,028	0,030	0,033
2. Como em 1, porém com vegetação e pedras.	0,030	0,033	0,035	0,040
3. Com meandros, bancos e poços pouco profundos, limpos.....	0,035	0,040	0,045	0,050
4. Como em 3, águas baixas, declividade fraca.	0,040	0,045	0,050	0,055
5. Como em 3, com vegetação e pedras.	0,033	0,035	0,040	0,045
6. Como em 4, com pedras.	0,045	0,050	0,055	0,060
7. Com margens espraiadas, pouca vegetação.	0,050	0,060	0,070	0,080
8. Com margens espraiadas, muita vegetação.	0,075	0,100	0,125	0,150

Fonte: Porto (2003).

Na Equação anterior existem termos referentes à geometria do rio que ainda não foram definidos. Para seção trapezoidal (veja a Figura 6.2), a área molhada, o perímetro molhado, a largura de topo e o raio hidráulico são, respectivamente:

$$A_t = \left[b + 0{,}5\left(I_1 + I_2\right)H\right]H \tag{6.4}$$

$$P_m = b + \left(H\sqrt{I_1^{\,2} + 1}\right) + \left(H\sqrt{I_2^{\,2} + 1}\right) \tag{6.5}$$

$$b_t = b + \left(I_1 + I_2\right)H \tag{6.6}$$

$$R_h = \frac{A_t}{P_m} \tag{6.7}$$

em que:

b: largura do fundo do rio [m];

I_1 e I_2: declividade dos taludes [m/m].

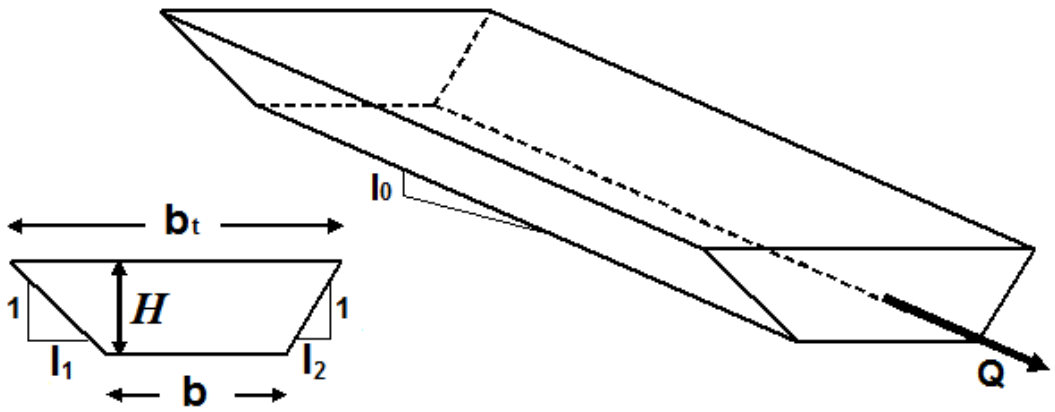

Figura 6.2. Seção trapezoidal
Fonte: Modificado a partir de Chapra *et al.* (2007).

A largura média (B_m) do rio é determinada pela relação entre a área da seção transversal e a profundidade do canal (Equação 6.8).

$$B_m = \frac{A_t}{H} \tag{6.8}$$

Agora, a área superficial e o volume de cada elemento podem ser computados (Equações 9 e 10).

$$A_s = b_t \Delta X \tag{6.9}$$

$$V = B_m H \Delta X \tag{6.10}$$

6.2 Dispersão longitudinal

O conceito de dispersão longitudinal é abordado de formas distintas por os pesquisadores da área em estudo. Chapra *et al.* (1997) e Von Sperling (2007) conceituam dispersão longitudinal, como sendo, o transporte associado com variações de velocidade na seção de escoamento, ou seja, é como se fosse uma advecção diferenciada causada pela não uniformidade do perfil de velocidade na seção transversal. Para outros autores como Eiger (1991); Barbosa Jr. (1997) e Devens *et al.* (2006), o conceito de dispersão longitudinal consiste no efeito resultante da ação conjunta da difusão (molecular e/ou turbulenta) e da advecção diferenciada. Neste trabalho prefere-se adotar a segunda definição, uma vez que, se o transporte difusivo não agisse, o espalhamento transversal dos constituintes no corpo d'água não ocorreria. Na Figura 6.3 pode-se visualizar um exemplo do fenômeno de dispersão longitudinal.

Uma quantidade finita de um traçador é introduzida instantânea e uniformemente através de um conduto. Se o traçador se deslocasse longitudinalmente no conduto com uma velocidade uniforme *U*, o espalhamento longitudinal seria devido à difusão turbulenta, conforme mostrado na Figura 6.3 (a). Com uma velocidade não uniforme (real) dá-se a advecção diferenciada, como exemplificado na Figura 6.3 (b), onde as camadas adjacentes do fluido se movem com diferentes

velocidades de carreamento do traçador, e a mistura lateral é promovida pela turbulência. O resultado é um espalhamento longitudinal muito maior do que no primeiro caso.

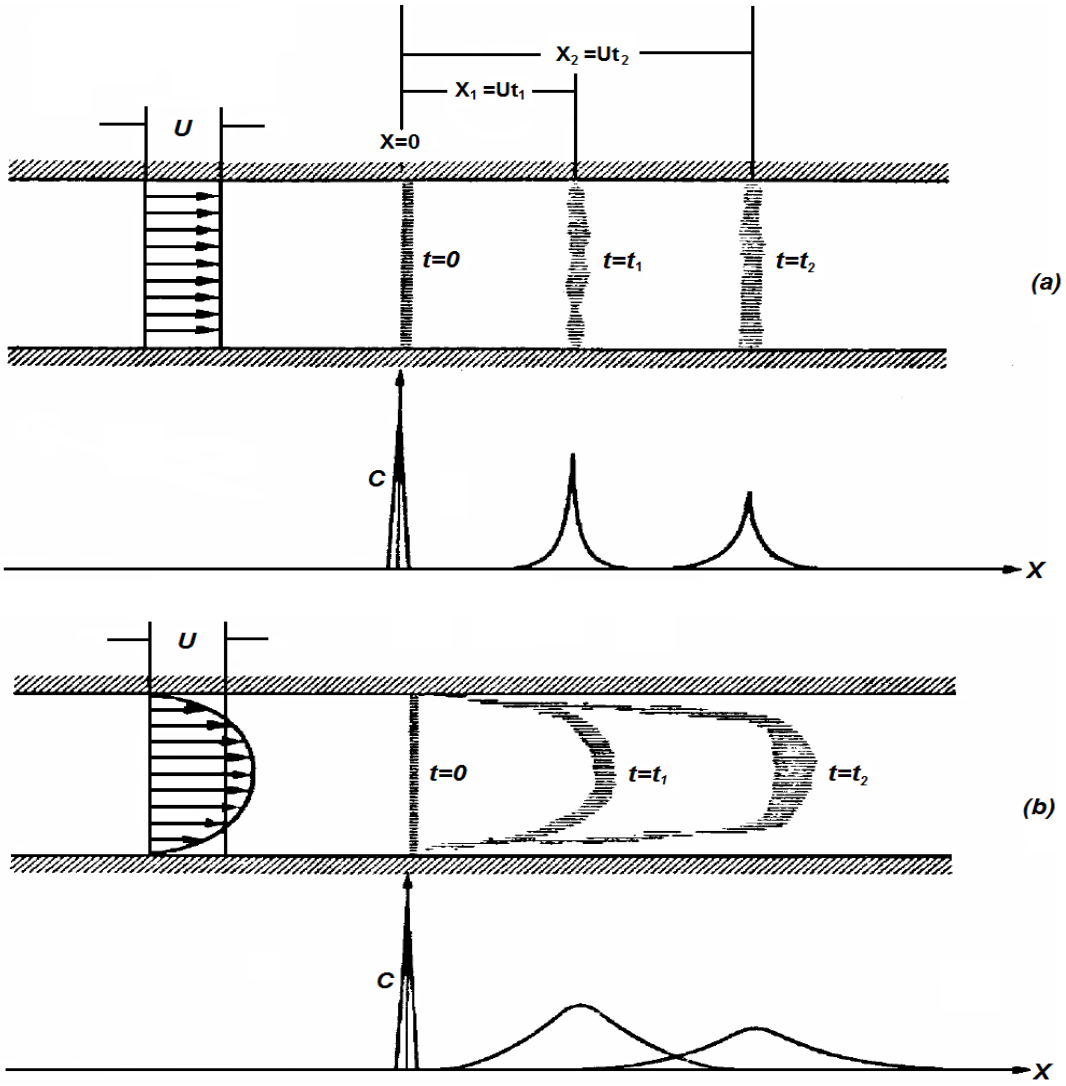

Figura 6.3. Dispersão Longitudinal: (a) difusão turbulenta em perfil de velocidade uniforme e (b) difusão turbulenta em perfil de velocidade não uniforme
Fonte: Harleman[26] (1975 *apud* Lima, 1997).

[26] Harleman, D.R.F. (1975). Transport process in water quality control. **Massachusetts Institute of Thechnology**, USA, Notes

6.2.1 Determinação do coeficiente de dispersão longitudinal (D_L)

A determinação direta do coeficiente de dispersão longitudinal em um curso d'água baseia-se no tratamento matemático das distribuições temporais da concentração, as quais são geradas por meio de estudos com traçadores. De acordo com Devens *et al.* (2006), entre os procedimentos de obtenção direta do coeficiente de dispersão longitudinal destacam-se o método dos momentos, o método da propagação ou *routing procedure*, os métodos gráficos de Krenkel e de Chatwin, e dois outros métodos simples, que se baseiam nas propriedades da solução fundamental da equação da advecção-dispersão e são denominados método da concentração de pico e método da concentração de referência. No entanto, a discussão destes procedimentos diretos foge do escopo do presente texto. O uso de traçadores e os métodos de obtenção do D_L são bem apresentados nos trabalhos de Barbosa Jr. (1997) e Devens (2006).

As determinações de campo, embora mais realísticas, apresentam algumas desvantagens. Além dos requisitos de tempo e disponibilidade financeira, refletem apenas as condições de dispersão no local e época da medição. Em outros pontos do curso d'água e em outros períodos, quando as vazões são diferentes, o coeficiente de dispersão pode ser bem distinto do valor determinado em uma dada ocasião. Conseqüentemente, a utilização de fórmulas práticas de previsão de natureza empírica e semi-empírica é naturalmente atraente (ARCEIVALA[27], 1981 *apud* VON SPERLING, 2007). Porém, cuidados devem ser tomados em relação a utilização destas fórmulas, pois estudos realizados por Eiger (1991) mostraram que o valor de D_L obtido por elas pode ser 18 vezes maior do que o valor medido em campo.

[27] Arceivala, S. J. (1981). Wastewater treatment and disposal. **Engineering and ecology in pollution control New York**, Marcel Dekker, 892p.

As fórmulas relacionam o coeficiente de dispersão com quantidades físicas facilmente mensuráveis, como a profundidade, largura média, velocidade do escoamento, velocidade de cisalhamento, vazão, etc. De certa maneira elas são similares as equações usadas para a estimativa do coeficiente de reoxigenação superficial.

Existem várias formas práticas para a determinação de D_L, mas nem todas são capazes de estimar o coeficiente igualmente bem, já que as condições reais no curso d'água podem variar amplamente das assumidas em uma dada fórmula. Uma interessante estratégia pode ser o emprego de algumas poucas medições de campo, e confrontar-se os resultados, de modo a se inferir qual fórmula prática se adpta às condições reais do curso d'água (VON SPERLING, 2007).

Neste trabalho é utilizada a fórmula prática semi-empírica de previsão de D_L deduzida por Devens (2006) a partir de modelo de turbulência e da aplicação da análise dimensional, apoiando-se em 13 testes de campo realizados em pequenos cursos de água naturais da região de Ouro Preto,MG. Dada a natureza semi-empírica desta fórmula, e para maior confiança dos resultados, a aplicação da Equação 6.11 deve, naturalmente, se restringir aos cursos de água de características físicas semelhantes àqueles aos estudados por Devens (2006).

$$D_L = 3{,}772 \times 10^{-4} \frac{U^{-0{,}793} B_m^{0{,}739}}{u_*^{0{,}052} H^{1{,}5842}} \tag{6.11}$$

$$u_* = \sqrt{gHI_o} \tag{6.11a}$$

em que:

U: velocidade do escoamento [m/s];

D_L: coeficiente de dispersão longitudinal [m2/s];

u_*: velocidade de cisalhamento [m/s]; e

g: aceleração da gravidade [m/s^2].

No Quadro 6.1 são apresentadas três fórmulas práticas que podem ser usadas para a estimativa de D_L.

Quadro 6.1 – Fórmulas práticas de previsão para a determinação de D_L (unidades de S.I)

Autores	Fórmulas Práticas
McQuivey & Keefer (1974)	$D_L = 0{,}058 \dfrac{Q}{B_m I_o}$
Fischer *et al.* (1979)	$D_L = 0{,}011 \dfrac{U^2 B_m{}^2}{u_* H}$
Liu (1977)	$D_L = \beta_L \dfrac{Q^2}{u_* R_h^3}, \quad \beta_L = 0{,}18 \left(\dfrac{u_*}{U}\right)^{1,5}$ válida para a faixa $0{,}001 \le \beta_L \le 0{,}06$

Fonte: Barbosa Jr. (1997); EPA (1985); e Chapra (2007).

CAPÍTULO 7 – EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

Para mostrar o potencial do modelo desenvolvido em simular a qualidade da água de corpos hídricos, mais especificamente os rios, realizou-se neste capítulo alguns exemplos de aplicação. Estes exemplos são organizados de forma que se possa visualizar a importância da correção da dispersão numérica para a simulação de descargas acidentais, o resultado da comparação entre o modelo desenvolvido com os modelos da família QUAL em regime permanente e o comportamento das concentrações dos principais parâmetros de qualidade da água que compõem o modelo.

Apenas alguns parâmetros de qualidade da água são apresentados nos exemplos de aplicação, uma vez que tornar-se-ia inviável e até mesmo repetitivo a criação de exemplos que mostrasse o comportamento de todos os parâmetros existentes no modelo desenvolvido.

- **Exemplo de aplicação 1**

Este primeiro exemplo de aplicação tem como finalidade demonstrar à importância da correção da dispersão numérica para a simulação da qualidade da água, quando ocorre uma descarga acidental. Para verificar à viabilidade da simulação numérica utilizou-se a solução analítica da equação da advecção-dispersão (Equação 7.1).

$$C(x,t) = \frac{M}{A_t 2\sqrt{\pi D_L t}} \exp - \left\{ \frac{[(x - x_1) - Ut]^2}{4 D_L t} \right\} \tag{7.1}$$

em que:

M: massa do constituinte (poluente) [g];

x: posição de interesse [m];

x_1: posição de injeção do constituinte [m];

t: tempo [d]; e

C: concentração do constituinte [g/m^3].

Nesta equação não são incluídos os termos de fontes e sumidouros e, portanto, ela só pode ser utilizada para a simulação de constituintes conservativos. Por conseguinte, neste exemplo é usado o parâmetro sólidos inorgânicos; desconsiderando a sedimentação que atua como um sumidouro (velocidade de sedimentação, υ_{Si}, é igual a zero).

Para compreender melhor como as equações mostradas nos capítulos anteriores foram implementadas no software Vensim PLE®, apresenta-se na Figura 7.1, o balanço de massa para o parâmetro sólidos inorgânicos em um volume de controle.

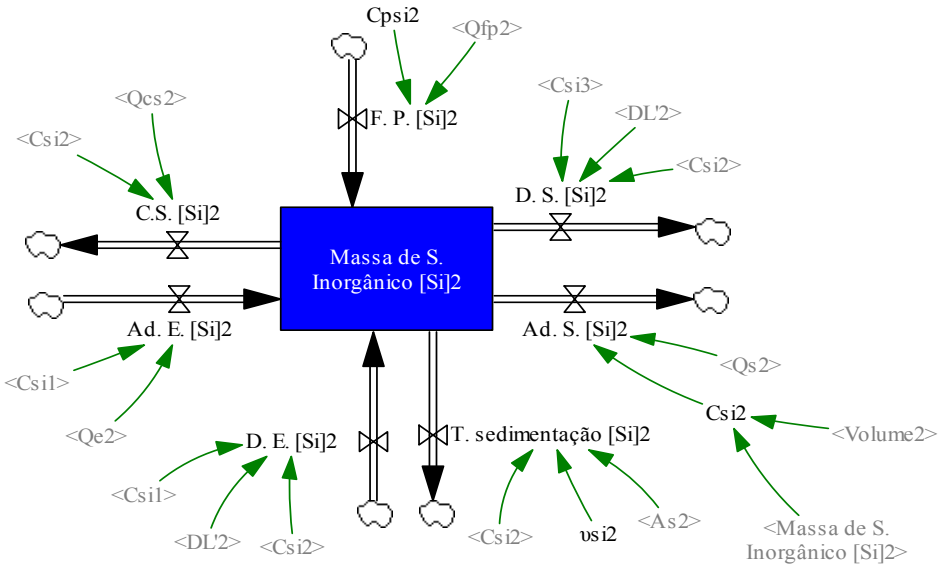

Figura 7.1. Balanço de massa para o parâmetro sólidos inorgânicos. O número 2 presente nas variáveis deste balanço indica que o mesmo faz parte do segundo volume de controle e, obviamente, o 1 ao primeiro, e o 3 ao terceiro. As setas verdes representam conexões as quais são utilizadas para indicar à dependência de uma variável em relação a outra. Por exemplo, para computar à concentração (Csi 2) é preciso do volume 2 e da massa de Si 2; logo liga-se, através das setas, o volume 2 e a massa de Si 2 a Csi 2 (veja o canto direito inferior da figura). As taxas (flechas com duas linhas sólidas) representam a massa de Si que entra e sai do volume de controle por unidade de tempo, são elas: adveção de entrada (Ad.E.); dispersão de entrada (D.E.); fontes poluidoras (F.P.); captações superficiais (C.S.); sedimentação; advecção de saída (Ad. S.) e dispersão de saída (D.S.). A variável Cpsi 2 representa a concentração de sólidos inorgânicos de uma possível fonte poluidora

Os balanços de massa para os outros parâmetros do modelo, tanto para a coluna d'água como para o sedimento, são mostrados no Apêndice A. Vale salientar que os balanços para os outros parâmetros de qualidade da água são similares ao apresentado na Figura 7.1, diferenciando-se apenas em relação as fontes e sumidouros.

O rio hipotético, de 2 km de extensão, simulado neste exemplo recebe uma descarga instantânea de 5 kg de sólidos inorgânicos na posição 500 m. Este rio tem uma vazão 3,456 x 10^6 m^3/d, largura de 60 m, profundidade de 1 m, dispersão longitudinal de 3,6 x 10^6 m^2/d, coeficiente de Manning de 0,0456 e declividade de fundo igual a 0,001. Os valores destes parâmetros são constantes em todo o trecho simulado e devem ser adicionados pelos usuários, pois com estes parâmetros o modelo calcula os valores de outros como a área da seção transversal (60 m^2, considerando a seção retangular) e a velocidade média do escoamento (57456 m/d ou 0,665 m/s).

O trecho do rio de 2 km foi dividido em 20 VC's de 0,1 km cada (Δx = 100 m). O valor do incremento de tempo, Δt, escolhido foi de 10^{-5} dias. Com os valores de Δx e Δt escolhidos, o número de Courant (Cr) e a dispersão numérica são calculados (reveja as Equações 3.16 e 3.22 do capítulo balanço de massa e energia térmica para um trecho de rio). Para este rio em estudo Cr é menor do que 1 (Cr = 0,0057), o que significa que há dispersão numérica; entretanto a solução numérica é estável. Para minimizar o efeito da dispersão numérica (D_n = 2,86 x 10^6 m^2/d) a cada passo é subtraído de D_L o correspondente valor de D_n (D_L - D_n = 3,6 x 10^6 - 2,86 x 10^6 = 0,74 x 10^6 m^2/d). O modelo desenvolvido neste estudo reduz este erro automaticamente.

Considerou-se, inicialmente, que o corpo d'água apresentava concentração de sólidos inorgânicos de 0 g/m^3 em todos os VC's do rio exceto, no VC 5, que devido à descarga gerou uma concentração de 0,833 g/m^3.

Nas Figuras 7.2 e 7.3 são mostrados os perfis de concentração de sólidos inorgânicos ao longo dos 2 km do corpo d'água estudado, em dois instantes de tempo (t = 0,007 d e 0,02 d), e os desvios absolutos oriundos da diferença dos valores da solução analítica em relação à numérica, respectivamente. O "S.A" da legenda significa o resultado produzido pela solução analítica e S.N resultado numérico produzido pelo modelo desenvolvido neste estudo.

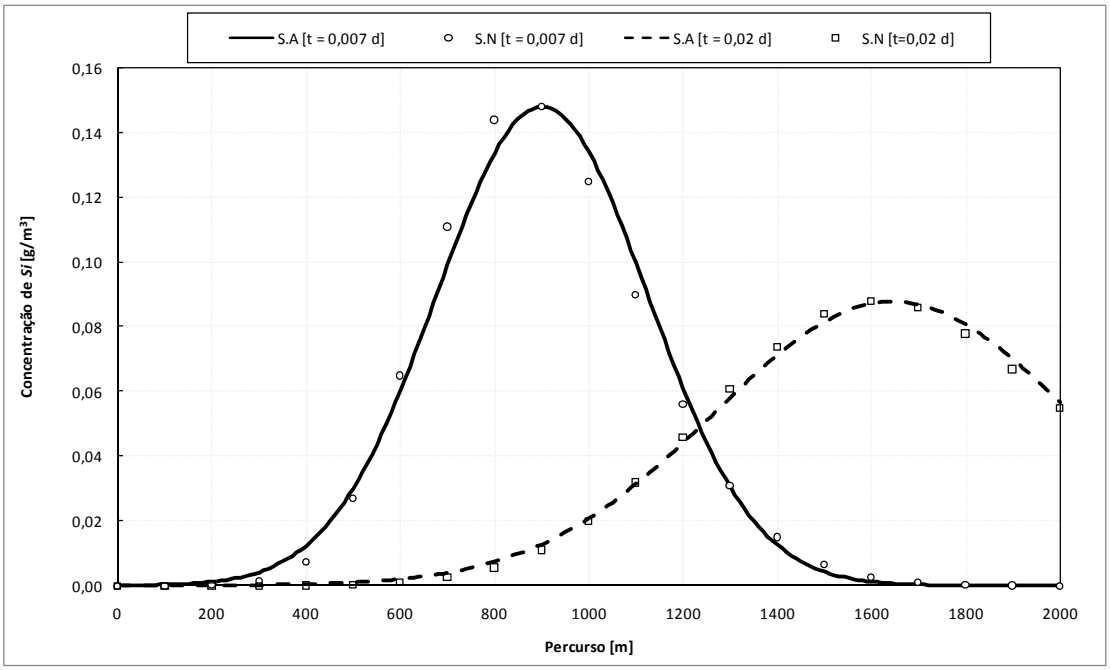

Figura 7.2. Perfis de concentração de sólidos inorgânicos resultantes da solução analítica e da simulação com o modelo desenvolvido neste estudo (dispersão numérica corrigida)

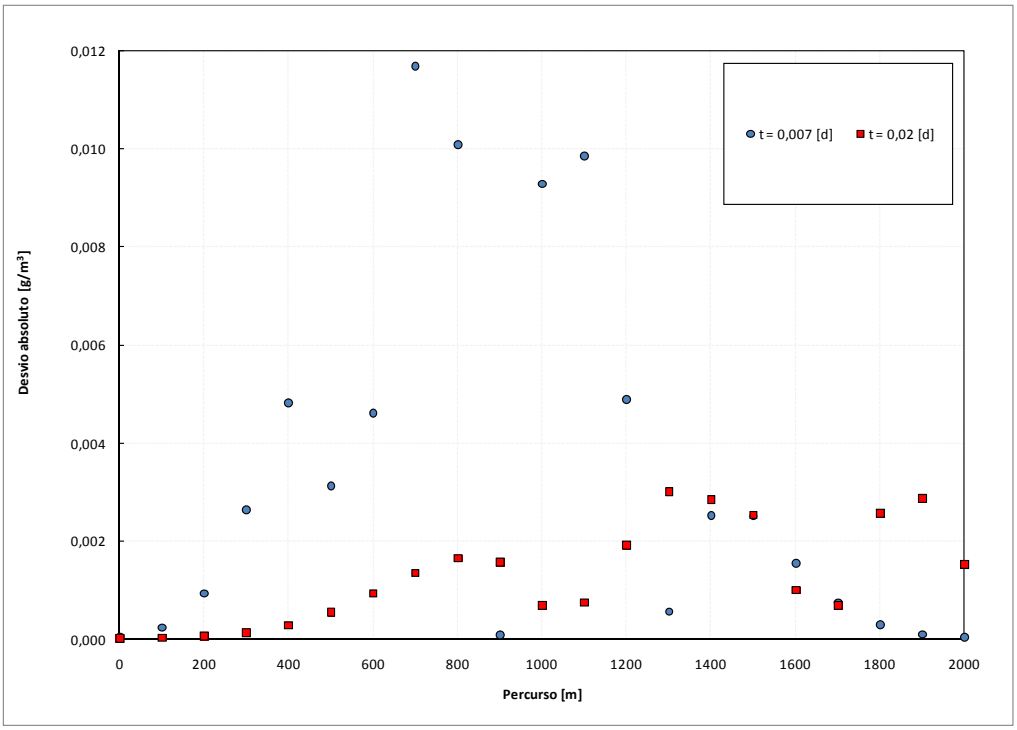

Figura 7.3. Desvios absolutos oriundos da diferença dos valores da solução analítica em relação à numérica, em dois instantes de tempo (dispersão numérica corrigida)

Observa-se através destes dois gráficos que os desvios produzidos pela diferença entre a solução analítica e a numérica não foram grandes, visto que em quase toda a extensão do rio os desvios absolutos são menores do que 0,005 g/m^3. Os maiores desvios ocorrem na faixa de 700 a 1100 m para o instante 0,007 d, sendo da ordem de 0,010 g/m^3.

Vale destacar que os gráficos das Figuras 7.2 e 7.3 foram construídos no software Excel, uma vez que o Vensim PLE® permite que os dados sejam exportados como arquivo de texto (.txt).

Com intuito de mostrar a importância da correção da dispersão numérica para que os resultados do modelo aproximassem da solução analítica, fez-se uma nova simulação para o rio descrito acima; no entanto a dispersão numérica não foi corrigida. Nas Figuras 7.4 e 7.5 são apresentados os resultados dos perfis de concentração e dos desvios absolutos, respectivamente.

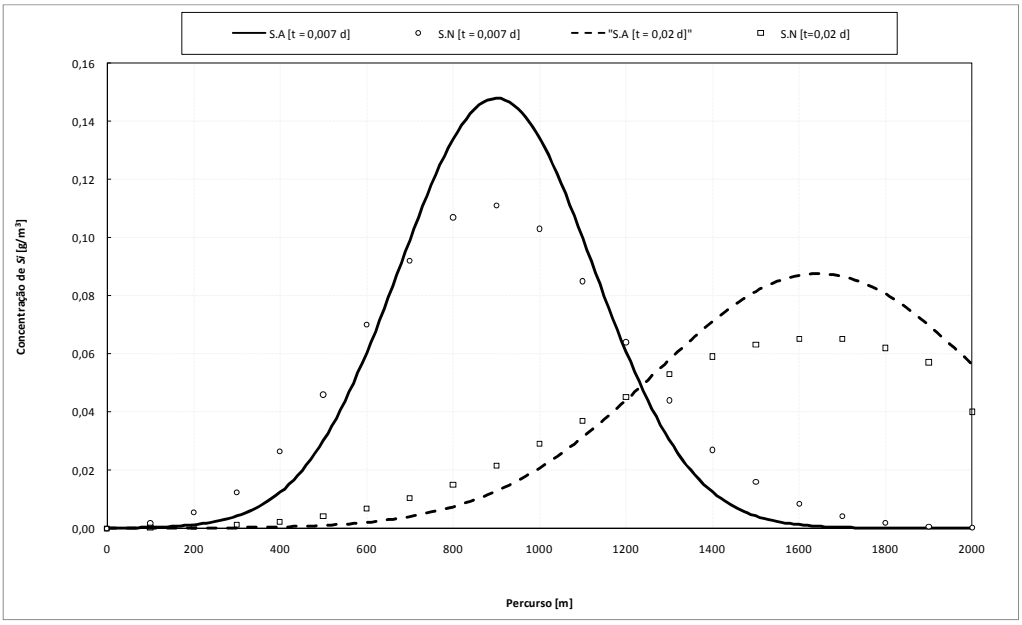

Figura 7.4. Perfis de concentração de sólidos inorgânicos resultantes da solução analítica e da simulação com o modelo desenvolvido neste estudo (dispersão numérica não corrigida)

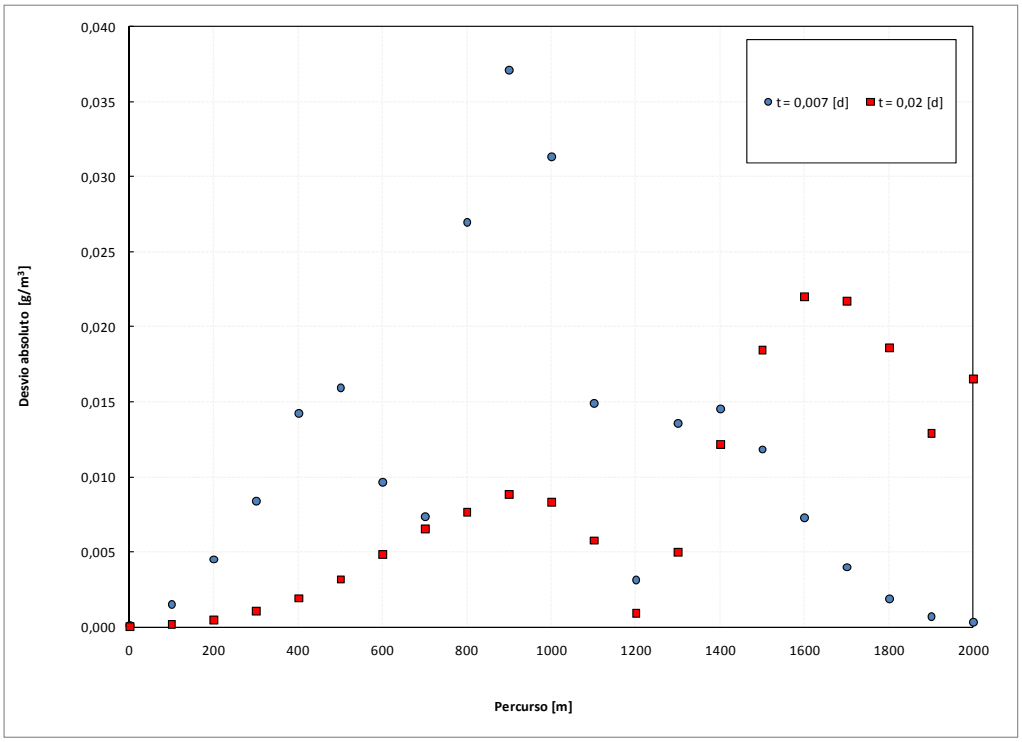

Figura 7.5. Desvios absolutos oriundos da diferença dos valores da solução analítica em relação à numérica, em dois instantes de tempo (dispersão numérica não corrigida)

Observa-se nas Figuras 7.4 e 7.5 que a solução numérica produzida pelo modelo não mais segue a tendência da solução analítica, tornando-se claro que uma dispersão adicional ocorre causando um maior espalhamento da concentração de sólidos inorgânicos ao longo do perfil longitudinal do rio. Deve ser notado também que, os valores dos desvios absolutos são bem maiores do que os oriundos da dispersão numérica corrigida (para o instante 0,02 d são em média 8 vezes maiores e para o instante 0,007 d são em média 5 vezes maiores).

- **Exemplo de aplicação 2**

Este exemplo de aplicação tem o objetivo de verificar o ajuste da solução numérica produzida pelo modelo em relação à solução analítica quando o comprimento dos VC's, Δx, é maior do que 100 m (usado no exemplo de aplicação 1).

O rio hipotético, de 3 km de extensão, simulado neste exemplo recebe uma descarga instantânea de 8 kg de sólidos inorgânicos na posição 600 m. Este rio tem uma vazão de 3,456 x 10^6 m^3/d, largura de 50 m, profundidade de 1 m, dispersão longitudinal de 8,64 x 10^6 m^2/d, coeficiente de Manning de 0,0456, declividade de fundo igual a 0,001, velocidade média do escoamento de 57024 m/d ou 0,66 m/s e área da seção transversal de 50 m^2. Os valores destes parâmetros são constantes em todo o trecho simulado.

O trecho do rio de 3 km foi dividido em 20 VC's de 0,15 km cada (Δx = 150 m). O valor do incremento de tempo, Δt, é o mesmo do exemplo de aplicação 1.

Realizou-se o cálculo do número de Courant para este exemplo e foi encontrado um valor menor do que 1 (Cr = 0,0038), o que significa que há dispersão numérica. Ela foi calculada pelo modelo e resultou em um valor de 4,28 x 10^6 m^2/d. Para minimizar o efeito da dispersão numérica o modelo subtrai o valor de D_n do coeficiente de dispersão longitudinal.

Como foi feito no exemplo de aplicação 1, considerou-se que inicialmente o corpo d'água apresentava concentração de sólidos inorgânicos de 0 g/m^3 em todos os VC's do rio exceto na posição 600 m, que devido à descarga gerou uma concentração de 1,066 g/m^3.

Nas Figuras 7.6 e 7.7 são mostrados os perfis de concentração de sólidos inorgânicos ao longo dos 3 km do corpo d'água estudado em um único instantes de tempo (t = 0,0083 d) e os desvios absolutos oriundos da diferença dos valores da solução analítica em relação à numérica, respectivamente.

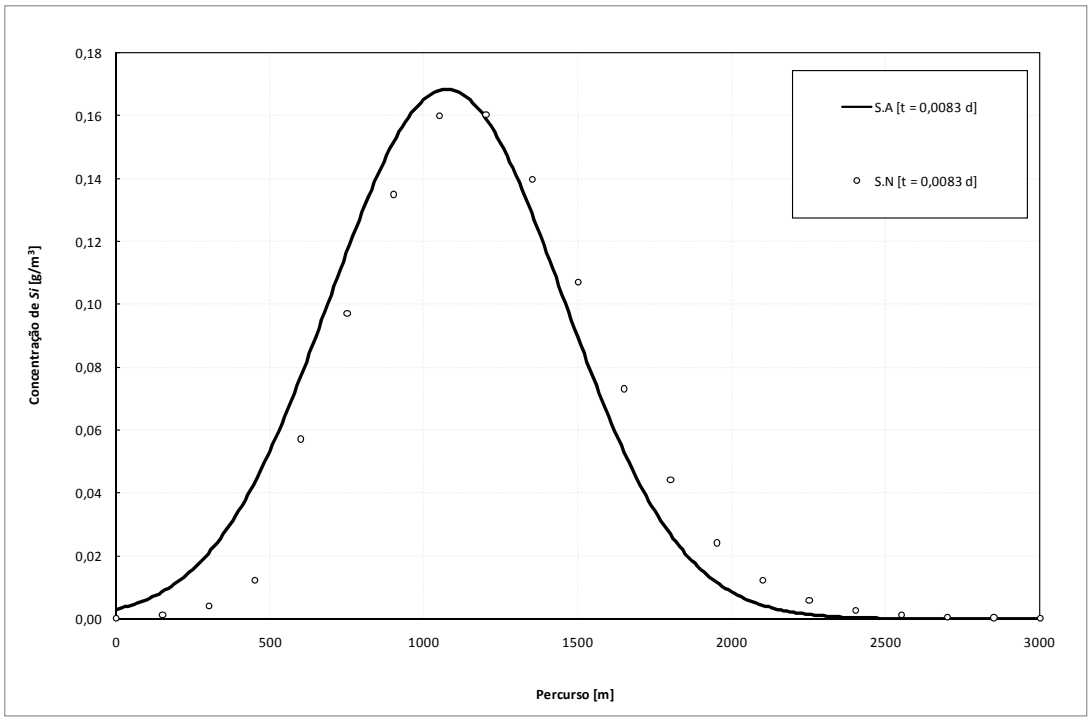

Figura 7.6. Perfis de concentração de sólidos inorgânicos resultantes da solução analítica e da simulação com o modelo desenvolvido neste estudo para o instante 0,083 d

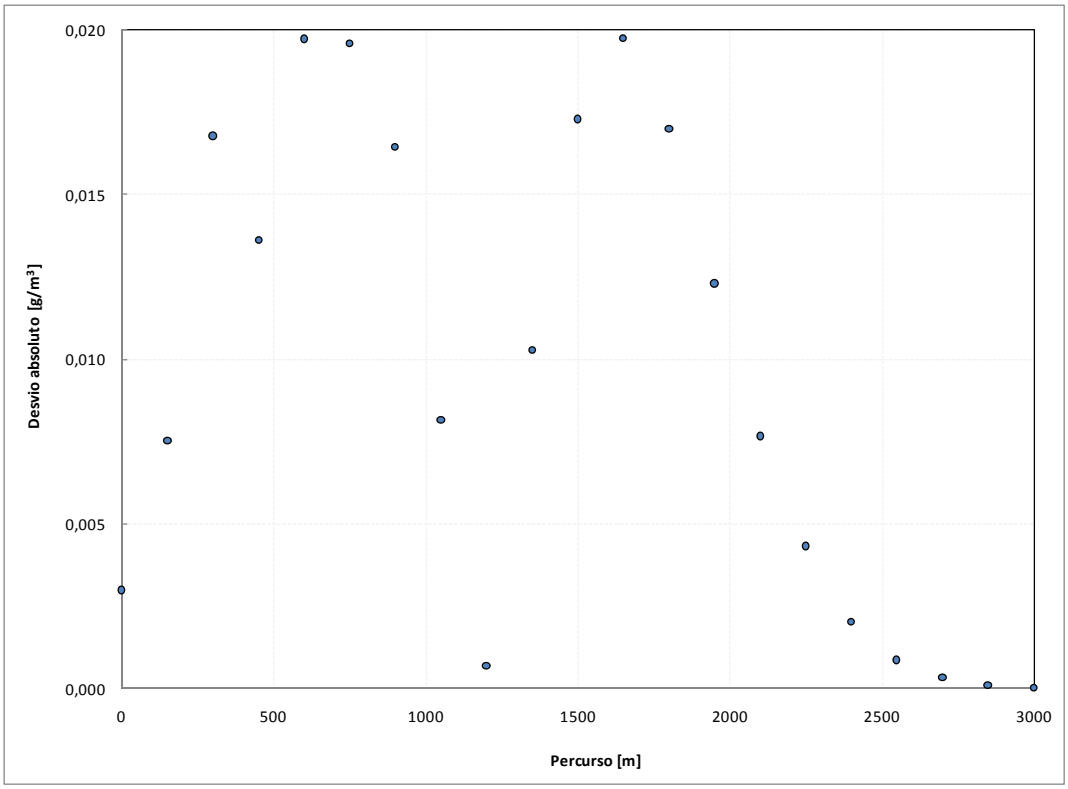

Figura 7.7. Desvios absolutos oriundos da diferença dos valores da solução analítica em relação à numérica no instante 0,083 d

Deve ser observado nos gráficos da Figura 7.6 e 7.7 que, mesmo com a dispersão numérica corrigida o perfil de concentração gerado pelo modelo não ajustou-se tão bem a solução analítica como ocorreu no exemplo de aplicação 1. Pode-se perceber que os desvios são um pouco maiores do que o da Figura 7.3, entretanto o resultado gerado pelo modelo ainda é aceitável.

Atribui-se este aumento dos desvios absolutos ao aumento do comprimento dos VC's (de 100 m, exemplo de aplicação 1, para 150 m exemplo de aplicação 2). Lima (1997) chegou à mesma conclusão depois de ter variado o comprimento dos VC's de 200 a 25 m. O referido autor mostrou que a diminuição do incremento espacial causava uma redução da discrepância dos resultados analíticos em relação aos numéricos.

Exemplo de aplicação 3

Este exemplo de aplicação tem como finalidade verificar a habilidade do modelo desenvolvido para simular a qualidade da água em regime permanente. Para tanto, foram comparadas as simulações realizadas com os modelos da família QUAL (QUAL2E e QUAL2K) com as do modelo desenvolvido neste trabalho, para o parâmetro oxigênio dissolvido. Os resultados da simulação realizada com o QUAL2E foram extraídos do estudo desenvolvido por Lima (1997), já para o modelo QUAL2K simulações foram realizadas utilizando dados do monitoramento qualitativo e quantitativo da bacia do rio Jacaré-Guaçu. Estes dados também foram retirados do estudo realizado por Lima (1997).

O rio Jacaré-Guaçu é um afluente do rio Tietê. É formado pela confluência dos ribeirões do Feijão (São Carlos) e do Lobo (Itirapina). Desemboca no Tietê no lago criado pela barragem de Ibitinga. Entre seus principais afluentes, destacam-se, pela margem direita, o rio Monjolinho, rio Chibarro, ribeirão das Cruzes, rio Itaquerê e rio São João, e pela margem esquerda, o rio Bonito, ribeirão da Onça, córrego Santa Joana e rio Boa Esperança do Sul.

Para realizar a simulação da qualidade da água neste rio, Lima (1997) adotou um segmento fluvial de 120 km, compreendido desde a nascente até a estação de amostragem (C7), ver Figura 7.8. O referido autor dividiu o segmento selecionado em cinco trechos de acordo com as características do escoamento, da cinética dos processos e pela disponibilidade de informações qualitativas e quantitativas. Os trechos foram subdivididos em volumes de controle (elementos computacionais) de comprimento igual a 1 km.

Lima (1997) calibrou o modelo para o período de baixas vazões usando os dados qualitativos e quantitativos da campanha de 19/09/1988. A calibração do *OD* foi obtida a partir do ajuste da curva de resposta do modelo aos dados levantados em campo. Na Tabela 7.1 são

apresentados os valores adotados para os parâmetros de calibração: coeficiente de desoxigenação (K_1), coeficiente de reoxigenação superficial (K_2) e o fluxo de demanda de *OD* do sedimento (K_5). Destaca-se que o trecho 4 foi desmembrado em dois segmentos de onze quilômetros.

Tabela 7.1 - Parâmetros de calibração

TRECHO	K_1 [d^{-1}]	K_2 [d^{-1}]	K_5 [$g/m^2.d$]
1	0,5	3,9	1,0
2	0,5	3,0	3,5
3	0,5	2,4	4,0
4.1	0,7	2,5	9,0
4.2	0,5	2,5	3,5
5	0,5	3,0	3,0

Fonte: Elaboração própria a partir de Lima (1997).

Os valores dos parâmetros de calibração e dos comprimentos dos VC's usados por Lima (1997) foram mantidos para simular a qualidade da água tanto para o QUAL2K quanto para o modelo desenvolvido neste estudo. Desta forma, pôde-se identificar com maior eficácia a causa da variação dos três perfis de *OD* resultantes da simulação dos diferentes modelos.

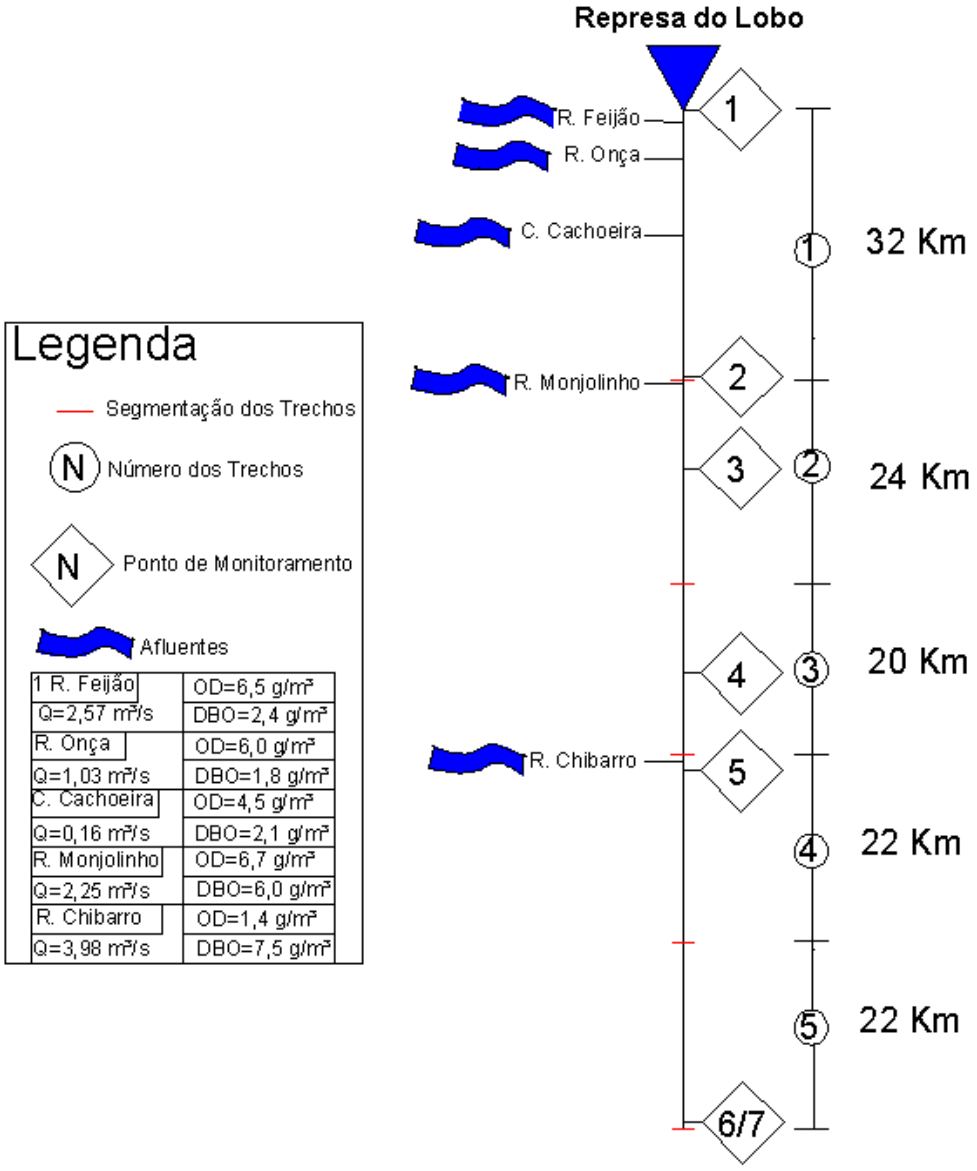

Figura 7.8. Diagrama unifilar do segmento simulado
Fonte: Elaboração própria a partir de Lima (1997).

Na Figura 7.9 são mostradas as simulações para o oxigênio dissolvido. Nota-se que as curvas apresentam comportamentos semelhantes, havendo maior variação entre o perfil de *OD* resultante da simulação com o QUAL2E e os perfis oriundos das simulações realizadas com o QUAL2K e o Vensim PLE®. Esta variação é vista no trecho 1 e nos últimos trinta quilômetros do segmento simulado, onde o rio recupera-se mais rápido para a simulação com o modelo

QUAL2E. Acredita-se que esta variação esteja relacionada ao uso de diferentes valores da concentração de saturação de *OD* entre o modelo QUAL2E e os outros dois modelos, uma vez que o valor de C_s usado por Lima (1997) não é explicitado em seu trabalho; sabe-se apenas que a temperatura média da água é de 21,8°C e que a altitude média é de 715 m. Já o C_s utilizado no Vensim PLE® e no QUAL2K é obtido pelas Equações 4.72 e 4.73, resultando em um valor de 8,1 g/m³.

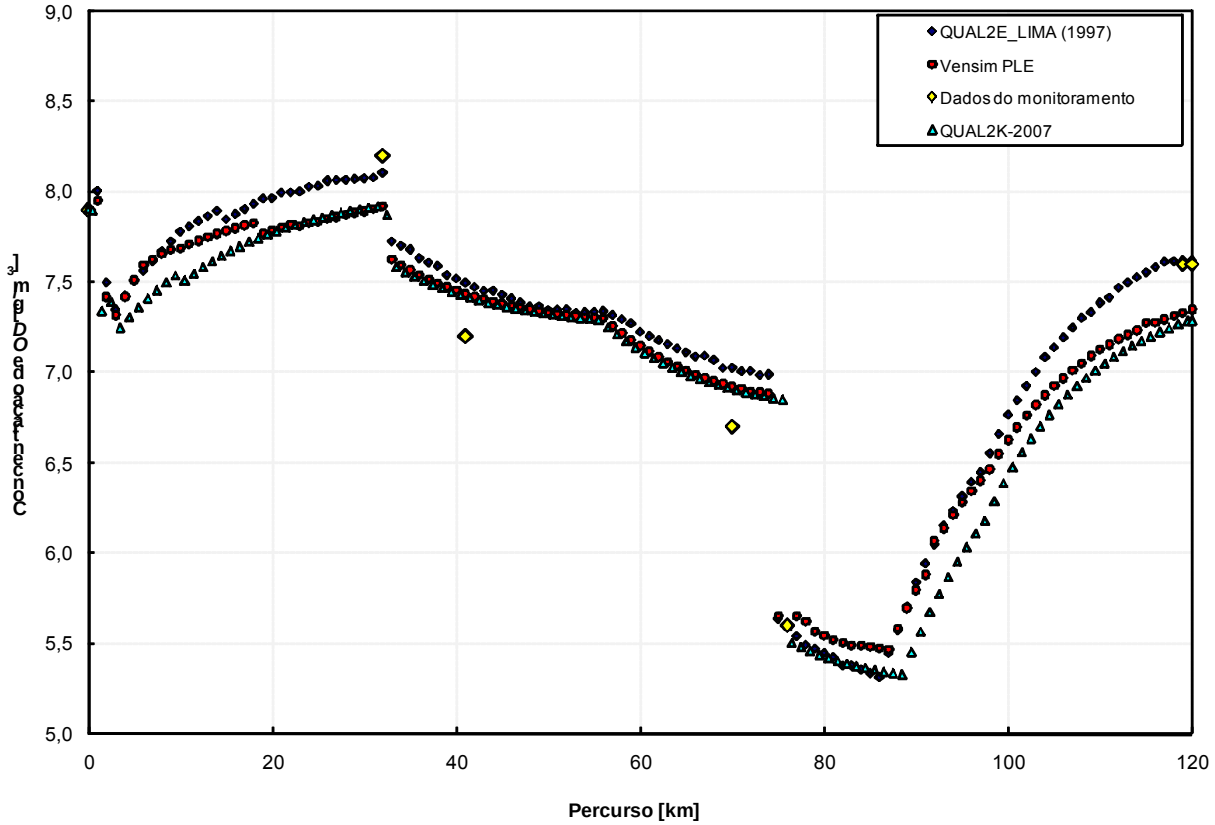

Figura 7.9. Perfis da concentração de *OD* resultantes das simulações realizadas com o QUAL2E, QUAL2K e com o Vensim PLE®

- **Exemplo de aplicação 4**

Neste exemplo de aplicação é realizada uma simulação que demonstra os recursos disponíveis no software Vensim PLE®. Estes recursos podem ser utilizados para representar qualquer condição de variação, em relação ao tempo, para a descarga de poluentes. Para tanto, é

realizada uma simulação considerando-se três parâmetros de qualidade da água: *OD*, DBO_c e temperatura. Destaca-se que a concentração dos outros parâmetros presentes no modelo foram consideradas igual a zero.

O rio hipotético simulado neste exemplo possui 20 km de extensão, vazão de 69120 m^3/d, largura de 1,5 m, profundidade de 0,8 m, dispersão longitudinal de 1,0368 x 10^7 m^2/d, seção retangular, declividade de fundo de 0,001, coeficiente de Manning de 0,0465 e velocidade média do escoamento de 0,36 m/s. A dispersão numérica, como nos exemplos de aplicação anteriores, é corrigida automaticamente pelo modelo.

Na posição 500 m do trecho do rio simulado possui uma indústria que descarrega seu efluente de forma cíclica (a cada 2,4 horas ou 0,1 dia durante 15 minutos). O efluente desta indústria apresenta as seguintes características: vazão igual a 8640 m^3/d, concentração de DBO_c de 2000 g/m^3, concentração de oxigênio dissolvido de 0,5 g/m^3 e temperatura de 60 ^oC.

A vazão do efluente foi inserida no modelo por meio do recurso *pulse train*, presente no Vensim PLE® (Figura 7.10). O "Qfp" significa vazão da fonte poluidora.

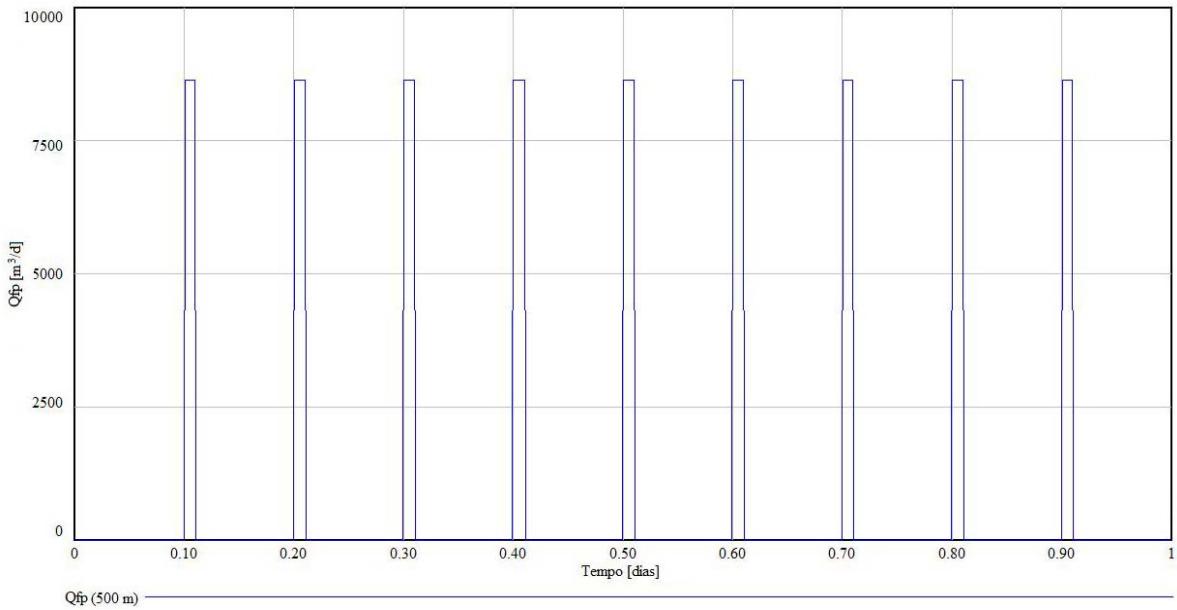

Figura 7.10. Variação da vazão do efluente em relação ao tempo

Nota-se na Figura 7.10 que o tempo de simulação é de 1 dia. O primeiro pulso da descarga poluidora ocorre no instante 0,1 dia e o último no instante 0,9 dia, totalizando 9 pulsos.

Considerou-se, inicialmente, que o corpo d'água apresentava concentração de DBO_c de 0 g/m^3, temperatura de 30°C e concentração de *OD* de 7 g/m^3. Estas condições iniciais, para estes três parâmetros, foram adotadas em todos os VC's. Os mesmos valores adotados para as condições iniciais foram utilizados como condição de contorno, tanto de montante como de jusante.

Nas Figuras 7.11 e 7.12 são apresentados os resultados da simulação para a demanda bioquímica de oxigênio carbonácea através de duas perspectivas. Uma representa as distribuições temporais da concentração em quatro pontos no espaço, já a outra representa as distribuições espaciais em cinco diferentes instantes.

De acordo com os dados da Figura 7.11 (ou da tabela de dados gerada pelo software), conclui-se que a atenuação do pico de DBO_c, entre a posição 500 m e 9000 m, foi de ΔC_{DBOc} = 153 – 24,3 = 128,7 g/m^3. Esta atenuação ao longo do perfil longitudinal do rio é resultado da combinação do efeito dispersivo, da degradação biológica da matéria orgânica e da sedimentação; sendo que os dois últimos processos representam os sumidouros de DBO_c.

Na Figura 7.12 é interessante notar que a configuração produzida no plano tempo- C_{DBOc} é igual às curvas da Figura 7.11, em diferentes posições.

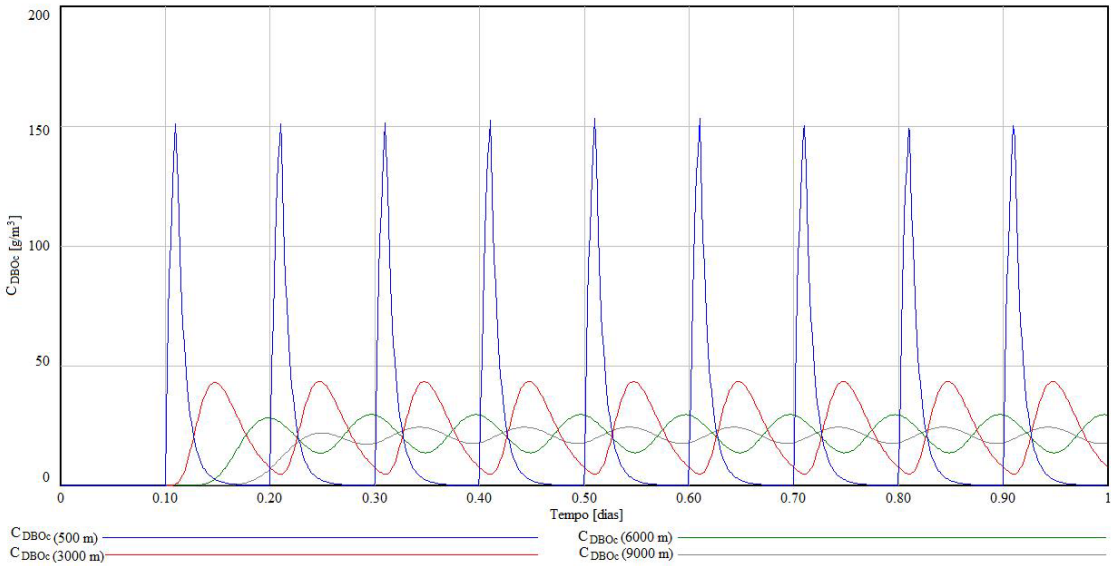

Figura 7.11. Gráfico da relação $C_{DBOc}(x) = f(t)$

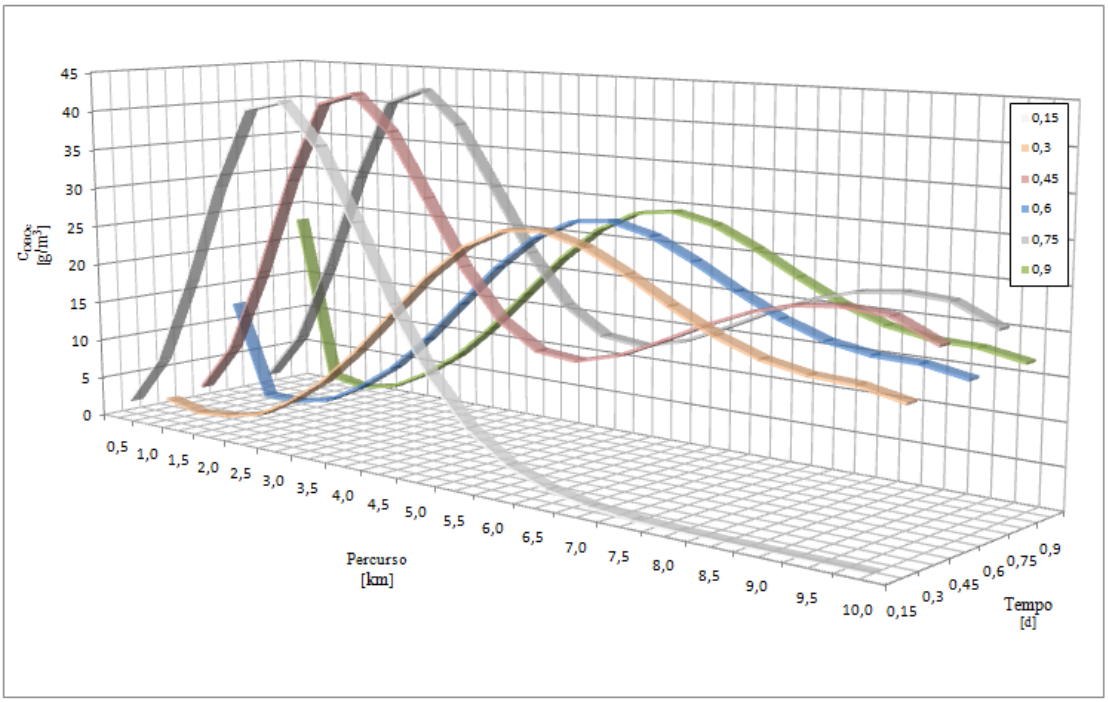

Figura 7.12. Perfis de C_{DBOc} em diferentes instantes

As concentrações de *OD* são apresentadas do mesmo modo que a DBO_c (Figuras 7.13 e 7.14). Nestas figuras pode ser observado que na posição 500 m a concentração de oxigênio dissolvido, no intervalo entre as descargas, atinge a saturação (7,5 g/m^3, calculada pelo modelo

em função das condições de temperatura e pressão). O mesmo não ocorre para jusante, uma vez que o consumo de *OD* devido à degradação passa a ser maior do que a reposição pela reoxigenação superficial (observe a concentração de *OD* nas posições 3000, 6000 e 9000 m). Outro ponto importante que deve ser notado na Figura 7.13 é a transição, em função do tempo, de um estado transiente para um estado regular (ou estável) no qual a oscilação da concentração de *OD* tem amplitude constante. Esta transição também ocorre para os outros parâmetros simulados, porém ela é mais difícil de ser identificada (reveja a Figura 7.11).

Pela Figura 7.14 pode-se visualizar a atenuação da amplitude da concentração de *OD* ao longo do perfil longitudinal do rio simulado. À medida em que se aumenta a distância da fonte poluidora a amplitude da concentração diminui e, por isso, deve-se imaginar que para uma distância muito grande a amplitude atinja o valor zero, fazendo com que C_{OD} não mais varie com o tempo.

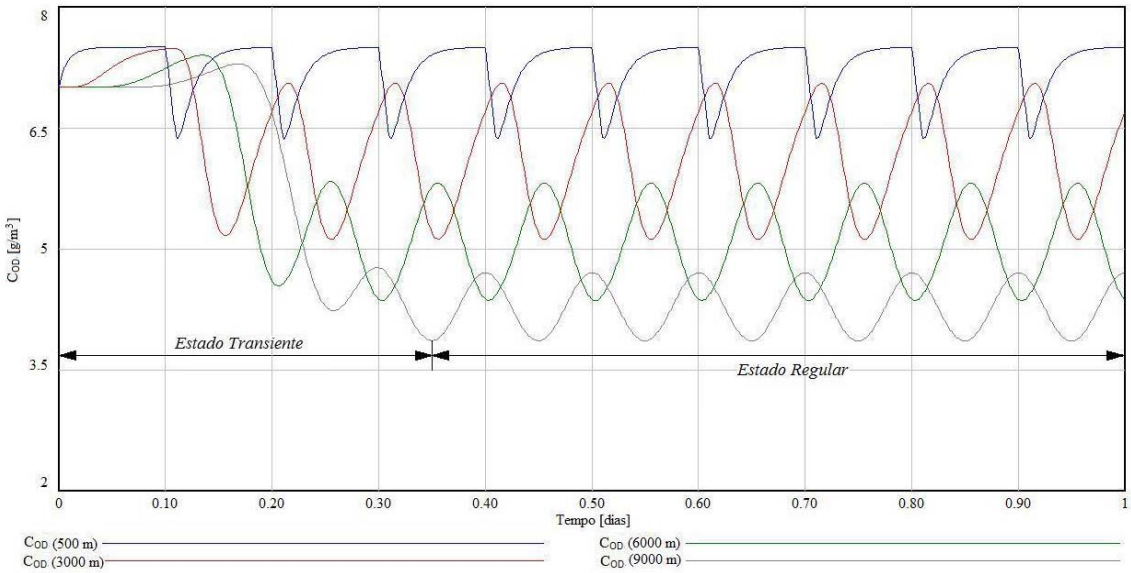

Figura 7.13. Gráfico da relação $C_{OD}(x) = f(t)$

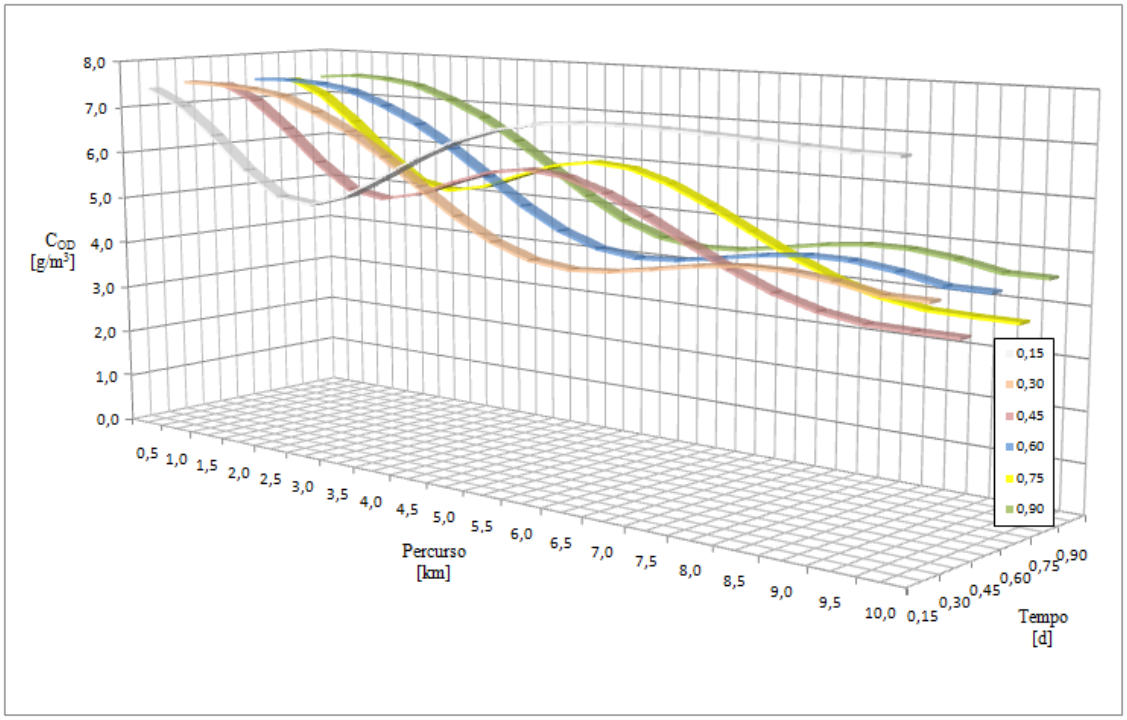

Figura 7.14. Perfis de C_{OD} em diferentes instantes

O conjunto de $OD_{crítico}$ (concentração mínima após o regime torna-se estável) dos VC's forma uma curva típica de *OD* (x) no regime permanente (Figura 7.15), tornando-se possível em alguns casos a identificação de todas as zonas do processo de autodepuração (degradação, decomposição ativa, recuperação e águas limpas). Esta identificação não é possível neste exemplo de aplicação, no entanto percebe-se que a derivada da curva (formada pelos pontos) aproxima-se de zero no final do trecho simulado, indicando que nos quilômetros seguintes a concentração de *OD* poderá aumentar (zona de recuperação) até atingir o valor de C_s (zona de águas limpas).

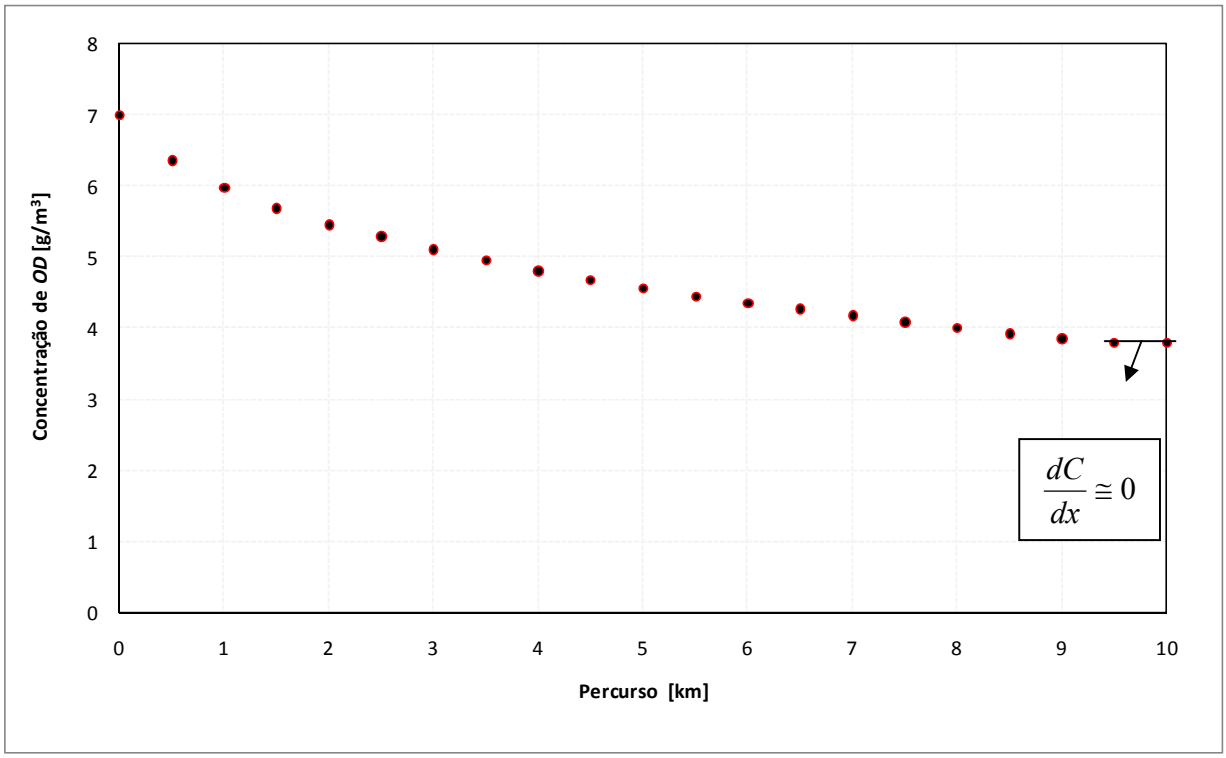

Figura 7.15. Conjunto de $OD_{crítico}$ dos VC's, formando um curva típica de OD (x) no regime permanente

Para entender o comportamento da temperatura em relação ao tempo e ao espaço é preciso primeiro observar às condições atmosféricas em que o corpo d'água está exposto. Como foi visto na seção 4.1 do capítulo fontes e sumidouros, a troca de energia térmica entre a água e a atmosfera pode influenciar significativamente na temperatura da água. Neste exemplo de aplicação considerou-se as seguintes condições atmosféricas: umidade relativa de 0,3, velocidade do vento de 3,2 m/s, temperatura do ar de 30°C e radiação solar de onda curta de 600 cal/(cm^2.d). Estas condições são constantes em todo o trecho do rio simulado e provocaram um fluxo de energia térmica, *J*, da água para a atmosfera da ordem de 330 cal/(cm^2.d). Por isso, como pode ser observado nas Figuras 7.16 e 7.17, a temperatura da água não sofre aumento expressivo mesmo recebendo um efluente com a temperatura de 60°C. Deve ser notado também que, com o amortecimento dos picos a temperatura da água apresenta valores abaixo de 30°C; ou seja, na

posição 9000 m a descarga do efluente não influencia mais na temperatura da água de forma significativa.

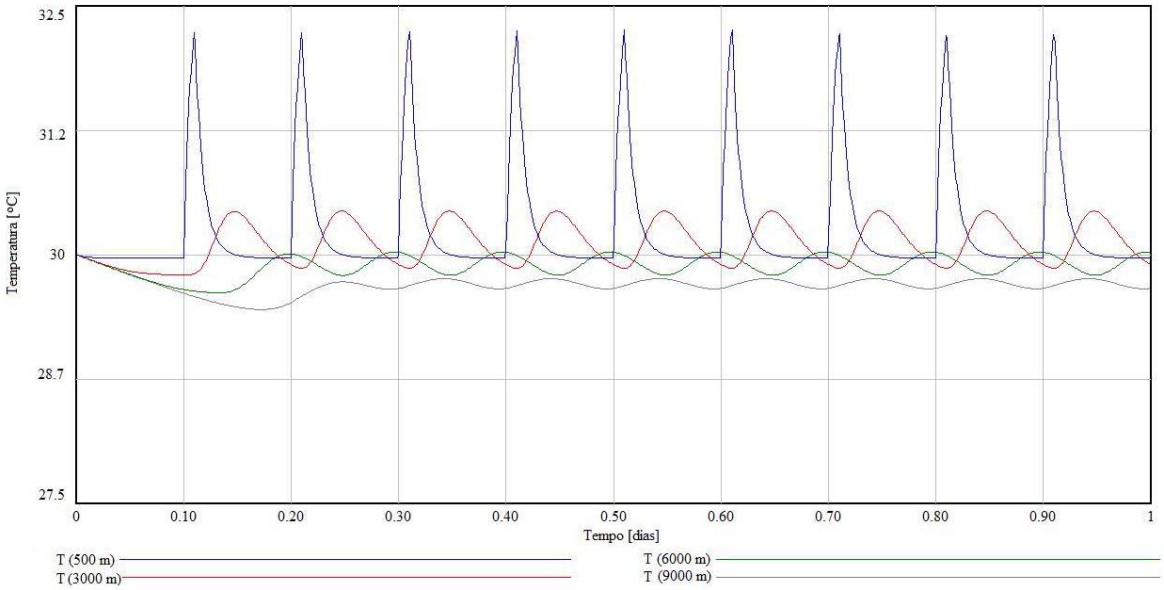

Figura 7.16. Gráfico da relação T(x) = f(t)

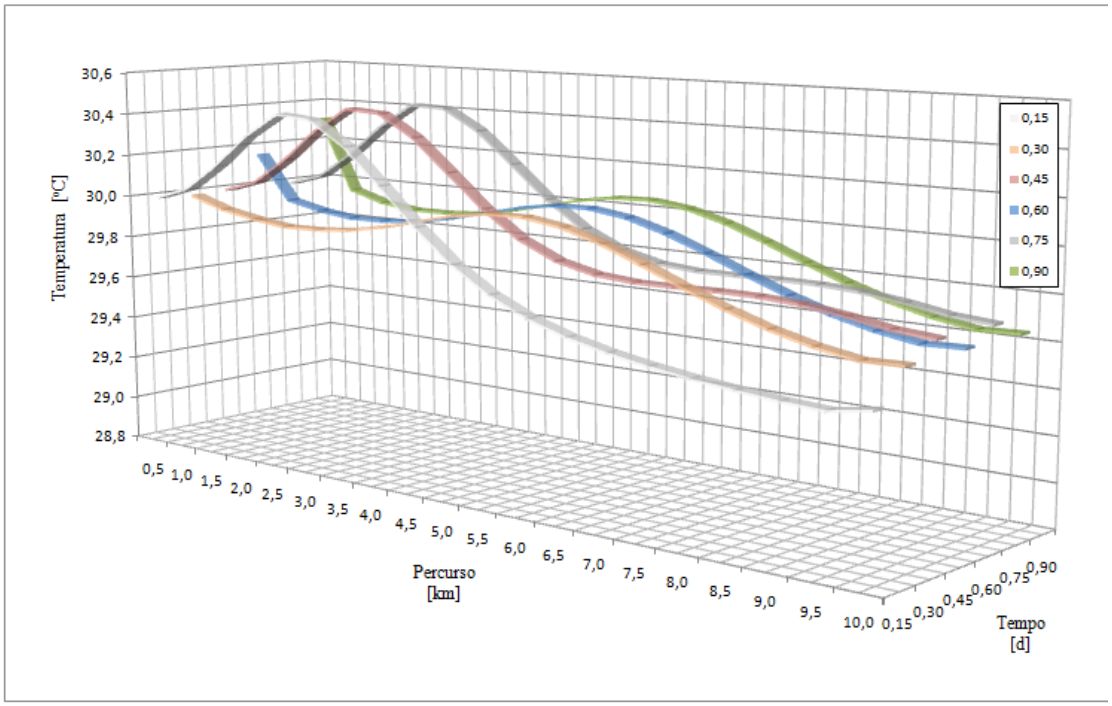

Figura 7.17. Perfis de temperatura em diferentes instantes

- **Exemplo de aplicação 5**

Neste exemplo de aplicação é analisado o comportamento de mais seis parâmetros de qualidade da água (nitrogênio orgânico (N_o), nitrogênio amoniacal (N_a), nitrito (N_i), nitrato (N_n), fósforo orgânico (F_o), fósforo inorgânico (F_i) e coliformes totais (CT)).

O rio simulado neste exemplo possui as seguintes características:

- 160 km de extensão;

- vazão de 25920 m^3/d;

- largura de 2,2 m;

- profundidade de 0,4 m;

- temperatura de 32°C;

- declividade de fundo de 0,0052;

- rugosidade de Manning de 0,05; e

- velocidade do escoamento de 0,66 m/s.

A dispersão longitudinal foi calculada pelo modelo através da Equação 6.11 do capítulo balanço de volume. Como nos exemplos anteriores a dispersão numérica foi corrigida internamente pelo modelo.

Este rio hipotético recebe na posição 1000 m uma descarga contínua que possui vazão de 2000 m^3/d, concentração de nitrogênio orgânico de 15 g/m^3 e de fósforo orgânico de 5 g/m^3. Na posição 140000 m um tanque de uma estação de tratamento de esgoto, localizada as margens deste rio, rompe-se e descarrega de forma descontínua todo seu volume de poluente armazenado (Figura 7.18). A concentração de coliformes totais neste tanque é de 5 x 10^7 Norg/100 mL.

O perfil de vazão da fonte poluidora, Figura 7.18, foi inserido, no modelo, como um conjunto de dados por meio do recurso *lookup*, presente no Vensim PLE®. Este recurso realiza interpolações lineares automaticamente eliminando a necessidade de programá-las ou aproximar o perfil por algum tipo de função.

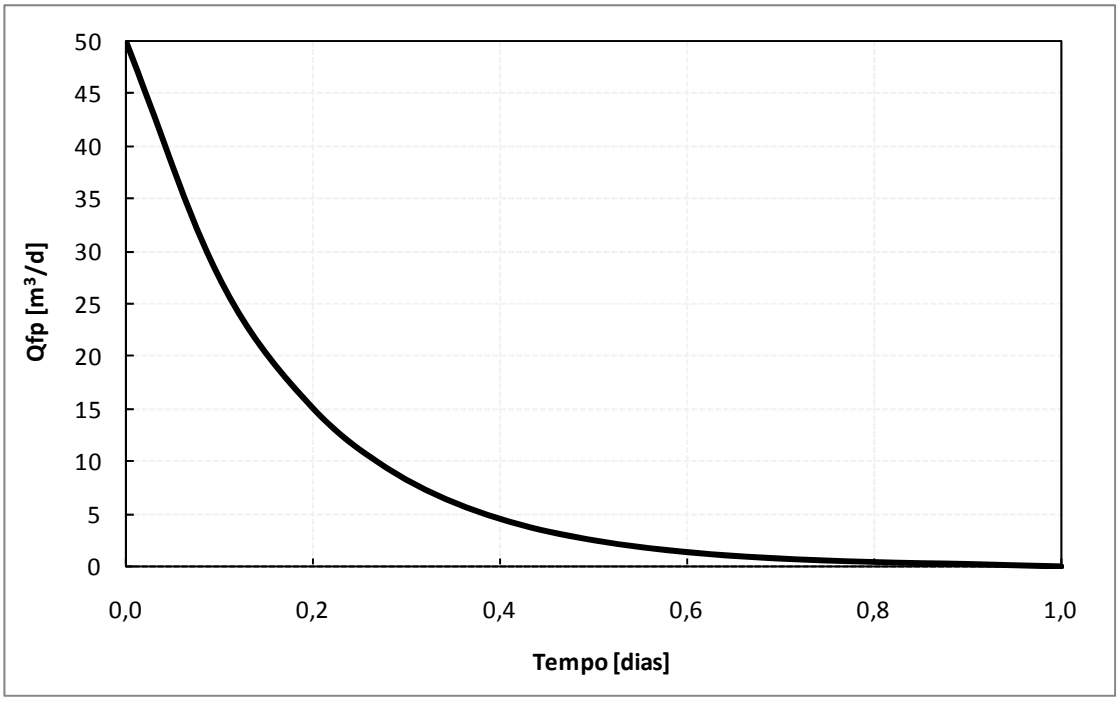

Figura 7.18. Perfil da descarga poluidora na posição 140000 m

Considerou-se, inicialmente, que o rio apresentava para todas as formas de nitrogênio, fósforo e coliformes totais concentrações igual a zero. As concentrações das condições de contorno para as formas de nitrogênio e fósforo também são iguais a zero, já para os coliformes totais utilizou-se uma concentração de 1000 Norg/100 mL.

Vale salientar que as concentrações dos outros parâmetros de qualidade da água – como detritos, fitoplâncton e algas de fundo – que poderiam contribuir para a produção ou consumo das formas de nitrogênio e fósforo foram consideradas iguais a zero. Portanto, a única fonte de nitrogênio orgânico e fósforo orgânico é a descarga poluidora.

Os resultados das simulações, calculados ao longo do percurso do rio, para as formas de nitrogênio são apresentados na Figura 7.19.

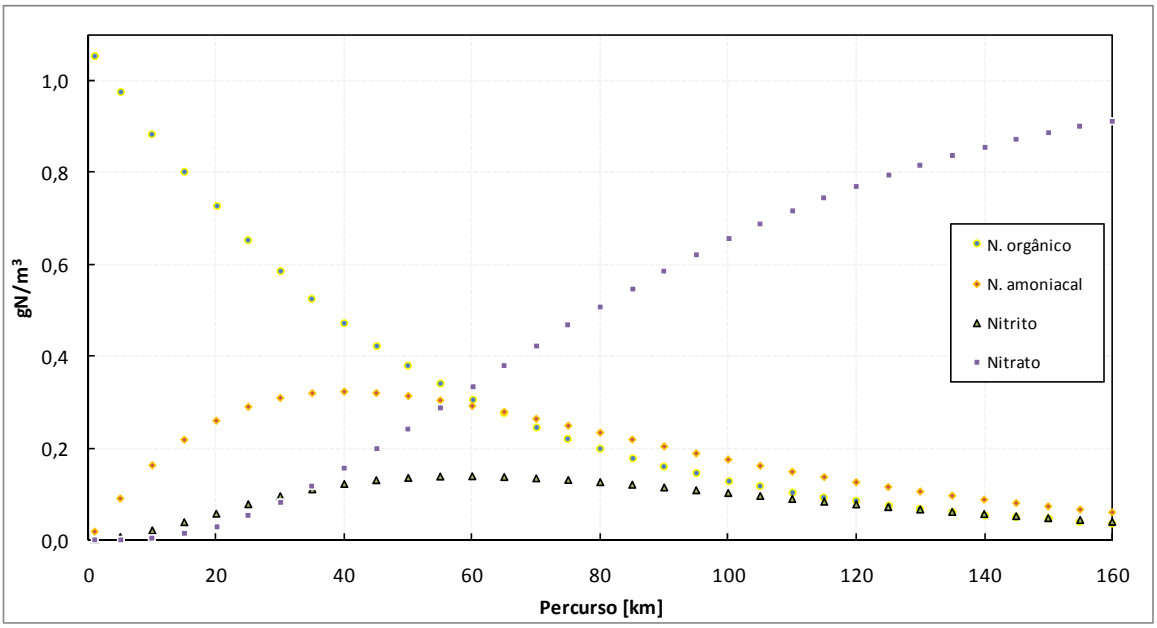

Figura 7.19. Perfis de concentração para as formas de nitrogênio ao longo do percurso simulado

Na Figura 7.19 deve ser notado que a concentração de nitrogênio orgânico diminui ao longo do percurso, já que ele é transformado em nitrogênio amoniacal pelo processo de amonificação (reveja a Equação 4.41 do capítulo fontes e sumidouros). Este processo, obviamente, consome nitrogênio orgânico e produz nitrogênio amoniacal. Entretanto, o nitrogênio amoniacal, na presença de oxigênio dissolvido (neste exemplo os valores de *OD* mantiveram-se na ordem de 7,5 g/m^3) é transformado em nitrito (nitrificação de primeiro estágio) e este em nitrato (nitrificação de segundo estágio). Este último processo ocorre em uma velocidade alta e, por isso, a concentração de nitrito no corpo d'água não atinge valores elevados; ou seja, o coeficiente cinético de conversão de nitrito a nitrato é maior do que o coeficiente cinético de conversão de amônia a nitrito. O nitrato por sua vez pode ser transformado em nitrogênio gasoso quando o ambiente está sobre condições anóxicas, não sendo o caso deste

exemplo. Logo, pode-se imaginar que a somatória das concentrações de N_a, N_i e N_n, na posição 160 km, seja igual a diferença entre N_o na posição 1 km e N_o na posição 160 km; ou seja, todo o nitrogênio orgânico consumido deve ter sido transformado em nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato. De acordo com os dados da Figura 7.19, o valor da somatória de N_a, N_i e N_n e da diferença de *No* entre as duas posições do corpo d'água são iguais a 1,012 e 1,018 gN/m^3, respectivamente. Por conseguinte, como os valores não são iguais e apoiando-se na lei da conservação da massa, conclui-se que uma pequena parcela da massa de nitrato foi transformada em nitrogênio gasoso (1,018 - 1,012 = 0,006 gN/m^3), mesmo que as condições do ambiente não sejam anóxicas (reveja a Equação 4.51 que quantifica o fator de atenuação da desnitrificação em função do *OD*).

Na Figura 7.20 são ilustrados os perfis de concentração do fósforo orgânico e fósforo inorgânico.

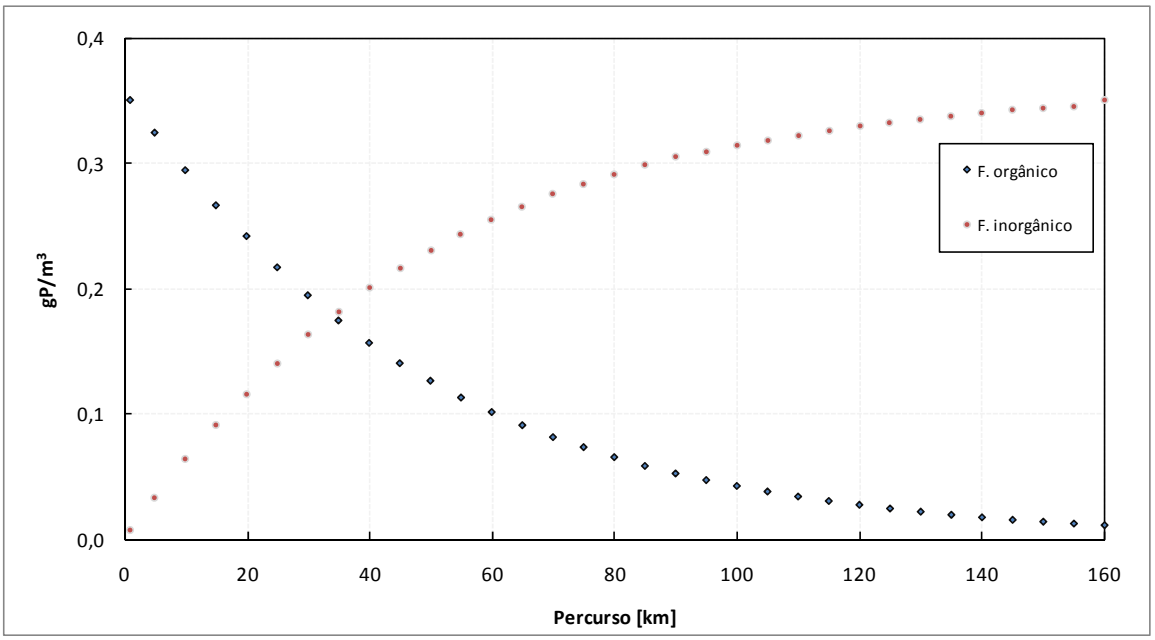

Figura 7.20. Perfis de concentração para as formas de fósforo ao longo do percurso simulado

Pode ser observado no gráfico da Figura 7.20 que, diferentemente do que acontece para os perfis de concentração das formas de nitrogênio, as curvas de decaimento do fósforo orgânico e produção do fósforo inorgânico são simétricas em imagem de espelho; isto significa que todo o fósforo orgânico consumido, ao longo do percurso, é transformado em fósforo inorgânico; ou melhor, o sumidouro de F_o é igual a fonte interna de F_i. Se neste exemplo de aplicação um sumidouro de F_i (ex: assimilação de fósforo inorgânico por fitoplâncton e algas de fundo) fosse considerado, os perfis de concentração deixariam de ser simétricos; pois a velocidade de crescimento de F_i seria menor do que a velocidade de decaimento de F_o.

Na Figura 7.21 são ilustrados os perfis de concentração de coliformes totais, em relação ao tempo e em diferentes posições, após a descarga acidental na posição 140 km do rio simulado.

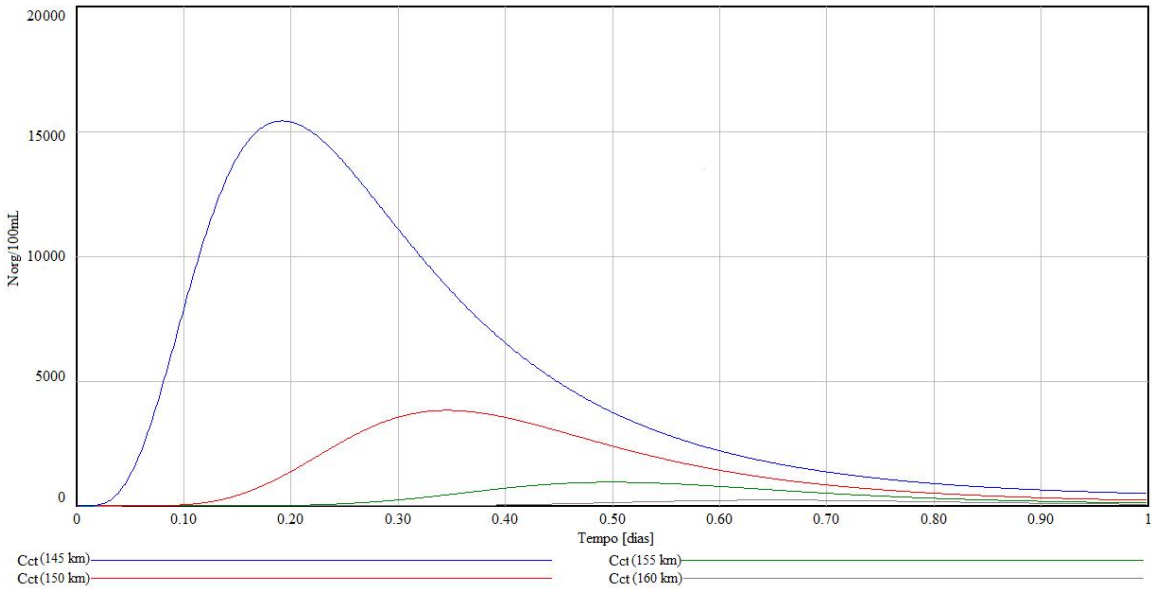

Figura 7.21. Gráfico da relação CT(x) = f(t)

Com o auxílio do gráfico da Figura 7.21 e da tabela de dados que é gerada pelo software, conclui-se que as atenuações dos picos das concentrações de coliformes totais, em diferentes posições do rio, são relativamente elevadas. A atenuação do pico entre a posição 140 km e 160

km foi de ΔC_{CT} = 52000 – 232 = 51768 Norg/100mL. Este valor é muito elevado considerando que o percurso é de apenas de 20 km. No entanto, esta elevada atenuação é justificada, uma vez que o rio simulado apresenta baixa profundidade, fluxo médio de radiação solar de onda curta de 300 cal/(cm^2.d) e baixo valor para o coeficiente de extinção da luz solar (K_e = 5 m^{-1}). Estas condições fazem com que o valor do coeficiente de mortalidade devido à radição solar (reveja a Equação 4.10 do capítulo fontes e sumidouros) seja elevado e, portanto, o decaimento de coliformes totais no corpo d'água ocorre rapidamente. Outros sumidouros que contribuíram para esta atenuação foram a taxa de mortalidade de base e a taxa de sedimentação.

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Na revisão bibliográfica foram identificadas algumas informações importantes que merecem ser destacadas: (1) o grande potencial da ferramenta modelagem matemática da qualidade da água para auxiliar na solução dos problemas referentes à gestão dos recursos hídricos; (2) a necessidade de uma gestão integrada dos recursos hídricos, considerando-se tanto os aspectos quantitativos como os qualitativos da água; (3) a evolução dos modelos da qualidade da água que proporcionou um melhor entendimento do comportamento dos constituintes presentes nos corpos d'água, desde 1925 (apenas dois parâmetros simulados) até 2000 (dezoito parâmetros da qualidade da água simulados); e (4) apresentação do software Vensim PLE®, o qual é uma ferramenta computacional de fácil uso para construção de modelos.

A implementação do modelo da qualidade da água, com tal nível de complexidade, não foi tarefa fácil uma vez que qualquer desatenção na inserção das equações (apresentadas nos capítulos 3, 4, 5 e 6) leva a erros numéricos difíceis de serem encontrados e solucionados. Para a implementação do modelo foi necessário o domínio de conceitos básicos de cálculo numérico, como aqueles brevemente comentados na seção 3.3 (capítulo balanço de massa e energia térmica para um trecho de rio). A tarefa de construir o modelo no ambiente de trabalho Vensim PLE® favoreceu a consolidação dos conceitos básicos mencionados, pois exigiu algum esforço e paciência para entender de que forma seria possível aproveitar os recursos disponíveis e para inserir as equações correspondentes aos nós interiores, que são numerosas, dependendo do refinamento da malha espacial.

Os erros numéricos – preocupação presente desde o início do trabalho – foram corrigidos de forma satisfatória, proporcionando bons resultados quando se utiliza um incremento espacial pequeno. Vale destacar, ainda, que os erros são corrigidos internamente pelo modelo.

O modelo desenvolvido neste trabalho cumpriu plenamente com o objetivo de corrigir as limitações existentes nos modelos atuais, pelas seguintes razões: (1) permite que o usuário modifique sua estrutura interna, introduzindo equações que melhor represente sua realidade; (2) facilidade para a simulação em regime não-permanente, uma vez que o Vensim PLE® possui recursos, como *pulse train* e *lookup*, que permitem que os usuários introduzam qualquer condição de variação, em relação ao tempo, para a descarga de poluentes; e (3) possibilidade em atribuir em qualquer posição do corpo d'água valores diferentes para os coeficientes que compõem o modelo.

O modelo desenvolvido neste trabalho incorporou todos os fenômenos (ou processos), possíveis de serem computados, nos balanços de massa e de energia térmica para os parâmetros de qualidade da água incorporados ao modelo. Por exemplo, no balanço para o oxigênio dissolvido vários processos foram considerados para quantificar a produção e o decaimento da sua concentração: reoxigenação superficial, fotossíntese, degradação da matéria orgânica carbonácea, nitrificação, demanda de oxigênio do sedimento e respiração. O mesmo foi feito para os outros parâmetros, como, por exemplo, a temperatura para a qual até a troca de energia térmica entre a água e a atmosfera foi quantificada.

O resultado da simulação realizada com o modelo desenvolvido neste estudo, para o parâmetro oxigênio dissolvido, em regime permanente, ajustou-se bem aos resultados provenientes das simulações realizadas com os modelos da família QUAL (QUAL2E e QUAL2K).

Os resultados das simulações, em regime não-permanente, para os parâmetros oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio carbonácea, temperatura e coliformes totais apresentaram um comportamento esperado; no entanto são necessários estudos de monitoramento

e avaliação da qualidade da água por meio de ensaios de campo, com descargas instantâneas de poluentes, para a verificação da calibração e o ajuste do modelo em simulações transientes.

As simulações, em regime permanente, para as formas de nitrogênio e fósforo também apresentaram um comportamento esperado. O nitrogênio orgânico foi transformado ao longo do percurso simulado – quase que totalmente – a nitrato (obviamente há formas de nitrogênio intermediárias neste processo de conversão) já que a concentração de oxigênio dissolvido manteve-se em um valor elevado (7,5 g/m^3).

De forma geral o Vensim PLE® revelou-se ser um software adequado para o desenvolvimento de modelos para a área ambiental – mais especificamente modelos da qualidade da água para rios –, tendo produzido resultados coerentes e com significado físico consistente.

Diante do exposto, recomenda-se que mais simulações sejam realizadas para a verificação dos outros parâmetros do modelo como pH, fitoplâncton, algas de fundo, carbono inorgânico total, zooplâncton, formas de nitrogênio e fósforo na camada aeróbia e anaeróbia do sedimento e a demanda de oxigênio dissolvido do sedimento.

Vislumbra-se que o modelo desenvolvido seja divulgado e disponibilizado para pesquisadores que trabalhem em áreas correlatas ao trabalho que foi apresentado, contribuindo com o envio de sugestões que serão utilizadas para o aperfeiçoamento do modelo.

CAPÍTULO 9 – REFERÊNCIAS

BALDOCHI, M.A. **Utilização do modelo QUAL2E como apoio ao gerenciamento da qualidade das águas da bacia do córrego dos Bagres.** 2002. 168p. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

BARBOSA JUNIOR, A. R. **Desenvolvimento de metodologia para a determinação do coeficiente de reaeração dos escoamentos naturais da água com o emprego de traçador gasoso**. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

BARBOSA JUNIOR, A. R. **Uso de traçadores na determinação de parâmetros de qualidade em escoamentos naturais da água**. 1997. 457p. Tese – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

BATISTA, J. F. **Simulação dinâmica de modelos operacionais com enfoque aplicado à engenharia de projetos**. 2001. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis, 2001.

BICUDO, J. R. P. W. **The mensurement of reaeration in streams**. NewCastle, England. Thesis (doctor) – University of New Castle, 1988.

BRAGA, R. A. P. **Avaliação dos instrumentos de políticas públicas na conservação integrada de florestas e águas, com estudo de caso na bacia do Corumbataí (SP)**. 2005. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

BRASIL. Código de Águas de 1934. **Código de Águas: e legislação correlata.** – Brasília: Senado Federal, Subsecretaria de Edições Técnicas, 2003. 234 p.

BRASIL. Constituição de 1988. **Constituição da República Federativa do Brasil: Texto constitucional promulgado em 5 de outubro de 1988.** – Brasília: Senado Federal, Subsecretaria de Edições Técnicas, 2005. 84 p.

CANALE, R. P. **Modeling biochemical processes in aquatic ecosystems**. Michigan, 1976, 389p.

CARREIRA, M. F. **Relação entre o coeficiente de absorção de massa kl e parâmetros de turbulência superficial, obtidos por método óptico**. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

CARVALHO, G. S. de. **Determinação do coeficiente de transferência gasosa de hidrocarbonetos e sua relação com o coeficiente de reaeração**. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

CHAPRA, S. C.; PELLETIER, G. J. **QUAL2K: *A* Modeling Framework for simulating river and stream water quality: documentation and user manual**.Version 2.04, Civil and Environmental Engineering Dept., Tufts University, Medford, 2006.

CHAPRA, S. C.; PELLETIER, G. J. **QUAL2K: *A* Modeling Framework for simulating river and stream water quality: documentation and user manual**. Civil and Environmental Engineering Dept., Tufts University, Medford, 2003.

CHAPRA, S. C.; PELLETIER, G. J.; TAO, H. **QUAL2K: *A* Modeling Framework for simulating river and stream water quality: documentation and user manual**. Version 2.07, Civil and Environmental Engineering Dept., Tufts University, Medford, 2007.

CHAPRA, S.C. **Surface Water-Quality Modeling**. McGraw-Hill. 1997. 844p.

COSTA, O. S. da. **Análise do efeito da umidade atmosférica sobre o coeficiente de reoxigenação**. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

COSTA, O. S. da. **Contribuição à metodologia para determinação indireta do coeficiente de reaeração dos escoamentos naturais de água com emprego do método da sonda solúvel**. Tese – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

DEVENS, A. J. **Quantificação do coeficiente de dispersão longitudinal em pequenos cursos d'água naturais com o uso de traçador ambientalmente neutro**.2006. 121p. Dissertação – Programa de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

DEVENS, J. A.; BARBOSA JUNIOR, A. R,; SILVA, G. Q. da. Modelo de quantificação do coeficiente de dispersão longitudinal de pequenos cursos de água naturais. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 3, p. 269-276, 2006.

DI TORO, D.M. **Sediment Flux Modeling**. New York, NY: Wiley-Interscience, 2001, 624p.

DOWNING, A. L.; TRUESDALE, G. A. Some factors affecting the rate of solution of oxygen in water. **J. Appl. Chem**, 5:p. 570-581, 1955.

EIGER, S. Qualidade da água em rios e estuários. In: Porto, R.L.L. **Hidrologia Ambiental**. São Paulo: EDUSP/ABRH, 1991, ParteII. p.69 – 160.

ELMORE, H. L.; WEST, W. F. (1961). Effect of water temperature on stream reaeration. **J. Sanit. Eng**. *Div., Am. Soc. Civ. Eng*., 87(6): p. 59-71, 1961.

EPA, United States Environmental Protection Agency. **Rates, constants, and kinectics formulations in surface water quality modeling**. 2ª ed. Athens, 1985, 455p.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 1998 575p.

GALLO, Z. **Ethos, a grande morada humana: economia, ecologia e ética.** Itu (SP): Ottoni Editora, 2007. 130 p.

GASTALDINI, M. C. C. **Análise do mecanismo de autodepuração do rio Jacaré-Guaçu através de modelo de qualidade da água.** 1982. 160 p. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1982.

GASTALDINI, M. C. C.; SEFFRIN, G. F. F.; PAZ, M. F. Diagnóstico atual e previsão futura da qualidade das águas do rio ibicuí utilizando o modelo QUAL2E. **Engenharia Sanitária e Ambiental**,v. 7, n. 4, p. 129-138, 2002.

GIORGETTI, M. F. *et al.* (1995). Reoxygenation and Deoxygenation of Industrial Waste Water in a Batch Reactor – Experiments and Modeling. In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AIR-WATER GAS TRANSFER: UNIVERSITY OF HEIDELBERG, 1995.

GIORGETTI, M. F. **Fundamentos de fenômenos de transporte para estudantes de engenharia**. 1ª ed. São Carlos –SP: P^3E, 2008. 500p.

GIORGETTI, M. F. **Introdução aos Métodos Numéricos**. Notas de aula, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.

GONÇALVES, J.C.S.I.; DIBIAZI, A.L.B. **Diagnóstico ambiental, monitoramento e modelagem matemática da qualidade da água do córrego São Simão aplicada à seleção de**

alternativas para o tratamento de esgotos do município de São Simão – SP. Monografia – União de cursos superiores COC, Ribeirão Preto – SP, 2006.

GUALTIERI, C.; GUALTIERI, P.; DORIA, G. P. Dimensional analysis of reaeration rate in streams. **Journal of Environmental Engineering**, 128(1):p. 12-18, 2002.

GULLIVER, J.S.; HALVERSON M.J. Air-water gas transfer in open channels. **Water Resources Research**, 25(8): p. 1783-1793, 1989.

INTRODUÇÃO À DINÂMICA DE SISTEMAS, 2003. Produzido por Corbett, T. Disponível em: www.corbett.pro.br-introds. Acesso em: 22 nov. 2007.

JESUS, J. A. O. **Utilização de modelagem matemática 3D na gestão da qualidade da água em mananciais – aplicação no reservatório Bilings.** 2006. Tese (Doutorado) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

LIMA, C.A. A. **O uso do modelo QUAL2E na simulação da qualidade das águas do Rio Jacaré-Guaçu.** 1997. 179p. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

MAIA, G. N. **Análise dos Parâmetros Cinéticos no Fenômeno da Reoxigenação e Desoxigenação da Água**. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

MARTIN, J.L.; MCCUTCHEON, S.C. **Hydrodynamics and transport for water quality modeling**. Lewis Publishesrs, 1999, 792p.

MCCUTCHEON, S. C. **Water quality modeling:** Transport and surface exchange in rivers. CRC Press, 1989, 334p.

MELLO, E. D. **Sistema óptico para avaliação do coeficiente de reaeração superficial em corpos d'água**. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

MENDES, C. S. B. T.; LORETO, D. F. **Estudo da capacidade de autodepuração de cursos de água naturais da Bacia do Ribeirão do Carmo (Ouro preto-MG) com o uso de modelo de qualidade da água. Ouro Preto**: Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 1997. 67p. Relatório de Iniciação Científica.

MOOG, D. B.; JIRKA, G. H. Air-water gas transfer in uniform channel flow. **Journal of Environmental Engineering**, 125(1): p. 3-10, 1999.

NUCCI, N. L. R. Aproveitamento dos recursos hídricos na região metropolitana de São Paulo**.** In: **Política e gestão de recursos hídricos no Estado de São Paulo**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 1993.

OLIVEIRA, F. C. de. **Estudo da influencia da umidade atmosférica sobre o coeficiente de reaeração superficial**. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

ORLOB, G.T. **Mathematical Modeling of Water Quality: Streams, Lakes, and Reservoirs**. John Wiley & Sons. 1983. 518p.

PIVELI, P. R.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físicos-químicos**. 1ª ed. São Paulo: ABES, 2005, 285p.

PIZELLA, D. G. **Análise da sustentabilidade ambiental do sistema de classificação de águas doces superficiais.** 2006. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

PORTO F.A.; BRANCO S. M.; LUCA S. J. Caracterização da qualidade da água. In: Porto, R.L.L. **Hidrologia Ambiental**. São Paulo: EDUSP/ABRH, 1991, ParteII. p. 27–65.

PORTO, R. M. **Hidráulica básica**. 2ª ed. São Carlos: EESC/USP, 2003, 519p.

RAO, A. R.; LAXMI, B. V. B.; NARASIAH, K. S. Simulation of Oxygen Transfer Rates in Circular Aeration Tanks. **Water Quality Research Journal of Canada**, 39(3): p. 237-244, 2004.

RAUCH, W. *et al.* River water quality modelling: I. State of the art. **Water Science Technology**, v. 38, n. 11, p. 237-244, 1998.

RIGHETTO, A. M. **Hidrologia e recursos hídricos**. 1ª ed. São Carlos: EESC/USP, 1998, 819p.

RODRIGUES, I. C. **Determinação do coeficiente de reaeração superficial de um corpo d'água com o uso de sondas solúveis esféricas**. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

ROMA, W. N. L. **Medida dos parâmetros de turbulência superficial e sua inter-relação com o coeficiente de reaeração**. Tese (Livre Docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1988.

RUTHERFORD, J.C.; SCARSBROOK, M.R.; BROEKHUIZEN, N. Grazer Control of Stream Algae: Modeling Temperature and Flood Effects. **J. Environ. Eng**, 126(4), p. 331-339, 2000.

SAWYER, C.N. **Chemistry for environmental engineering and science**. Boston: McGraw-Hill, 2003, 752 p.

SCHULZ, H. E. **Investigação do mecanismo de reoxigenação da água em escoamento e sua correlação com o nível de turbulência junto a superfície.** 1985. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1985.

SCHULZ, H. E. **Investigação do mecanismo de reoxigenação da água em escoamento e sua correlação com o nível de turbulência junto a superfície**. 1989. Tese – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989

SEFFRIN, G.F.F. **Simulação atual e previsão futura da qualidade das águas do Rio Ibicuí utilizando o modelo QUAL2E.** 2001. 100p. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, UFSM, Santa Maria, 2001.

SHANAHAN, P. *et al.* River water quality modelling: I. Problems of the art. **Water Science Technology**, v. 38, n. 11, p. 245-252. 1998.

SILVA , A. L. **Implementação da plataforma "SAAM for Windows" para a modelagem e simulação do transporte de poluentes em cursos d'água**. 2003. 57p. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SILVEIRA, A. **Influência da Umidade Atmosférica sobre o Mecanismo de Transferência de Gases Através da Interface Água-Atmosfera**. Tese – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**. New York, NY: Wiley-Interscience, 1996, 1022 p.

SZÉLIGA, M. R. **Sistema óptico baseado em visão computacional para obtenção de níveis de turbulência na superfície de escoamentos livres com aplicação na determinação de parâmetros relacionados com a reoxigenação do meio líquido**. Tese – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

THOMANN, R. V.; MÜELLER, J.A. **Principles of Surface Water Quality Modeling and Control**. New York: Harper & Row, Publishers. 1987. 644p.

TUNDISI, J. G. **Água no Século XXI: Enfrentando a escassez**. 2 ed. São Carlos: Rima, 2005. 247p.

VON SPERLING, M. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios**. 1ª ed. Belo Horizonte – MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007, 588p.

APÊNDICE A – Balanço de massa e de energia térmica para os parâmetros de qualidade da água que compõem o modelo, tanto para a coluna d'água como para o sedimento

O número 2 presente nas varáveis destes balanços representa o segundo volume de controle e, obviamente, o 1 ao primeiro, e o 3 ao terceiro. As variáveis Cp seguidas dos sufixos – od (oxigênio dissolvido), ct (coliformes totais), dbo (demanda bioquímica de oxigênio), no (nitrogênio orgânico), etc. – representam a concentração dos parâmetros presentes em uma fonte poluidora. Destaca-se que, os balanços apresentados neste apêndice são similares ao balanço do parâmetro sólidos inorgânicos, mostrado no capítulo exemplos de aplicação. As caixas azuis representam os balanços para a coluna d'água, a caixa vermelha o balanço de volume e as marrons os balanços para o sedimento.

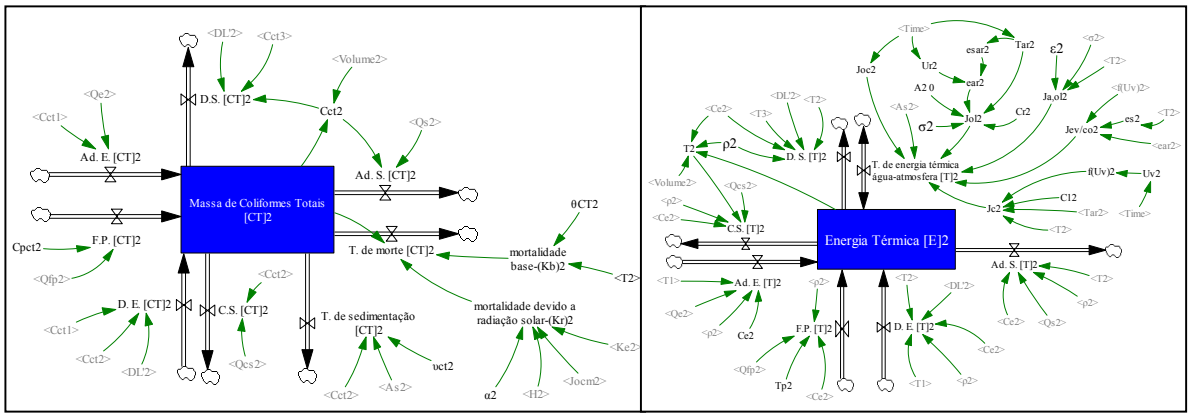

Figura A1. Balanço de massa referente ao parâmetro coliformes totais e de energia térmica referente à temperatura

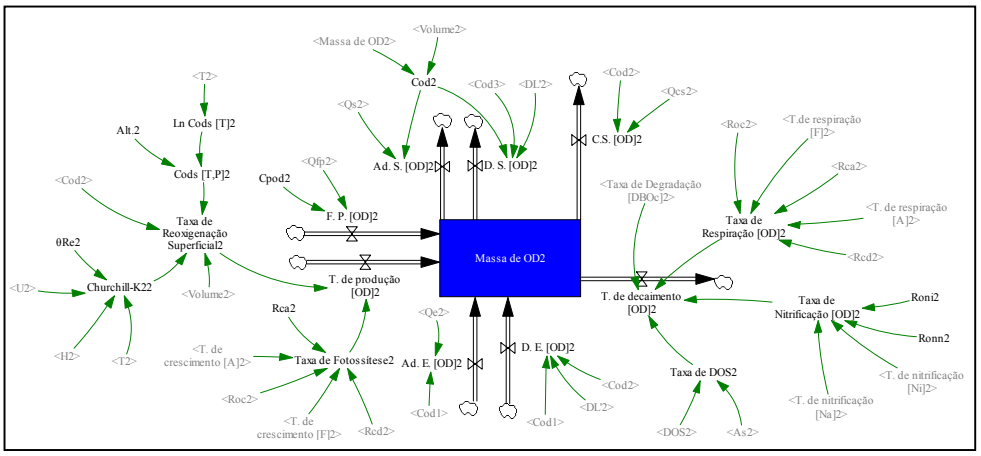

Figura A2. Balanço de massa referente ao parâmetro oxigênio dissolvido

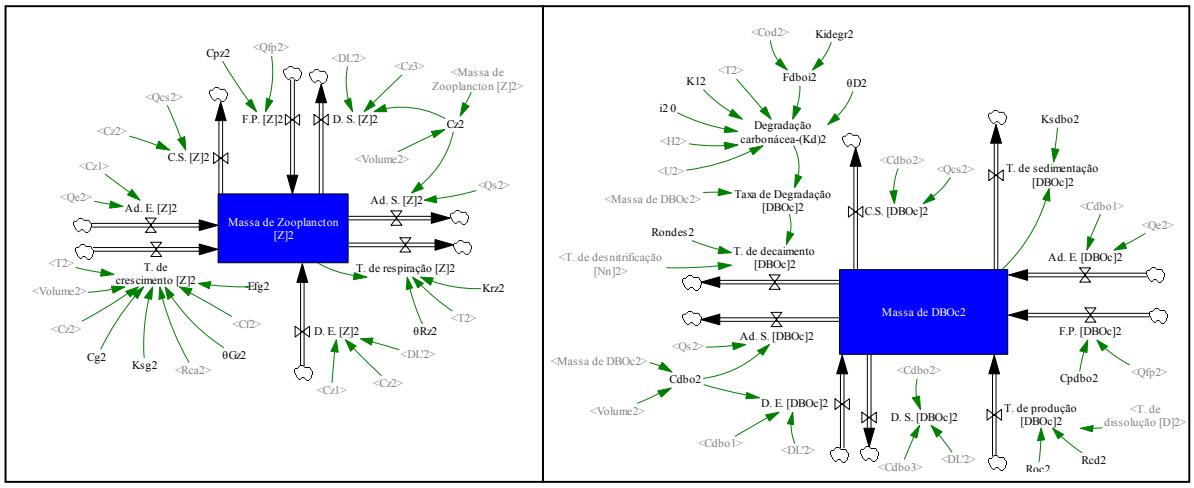

Figura A3. Balanços de massa referentes aos parâmetros zooplâncton e DBO_c

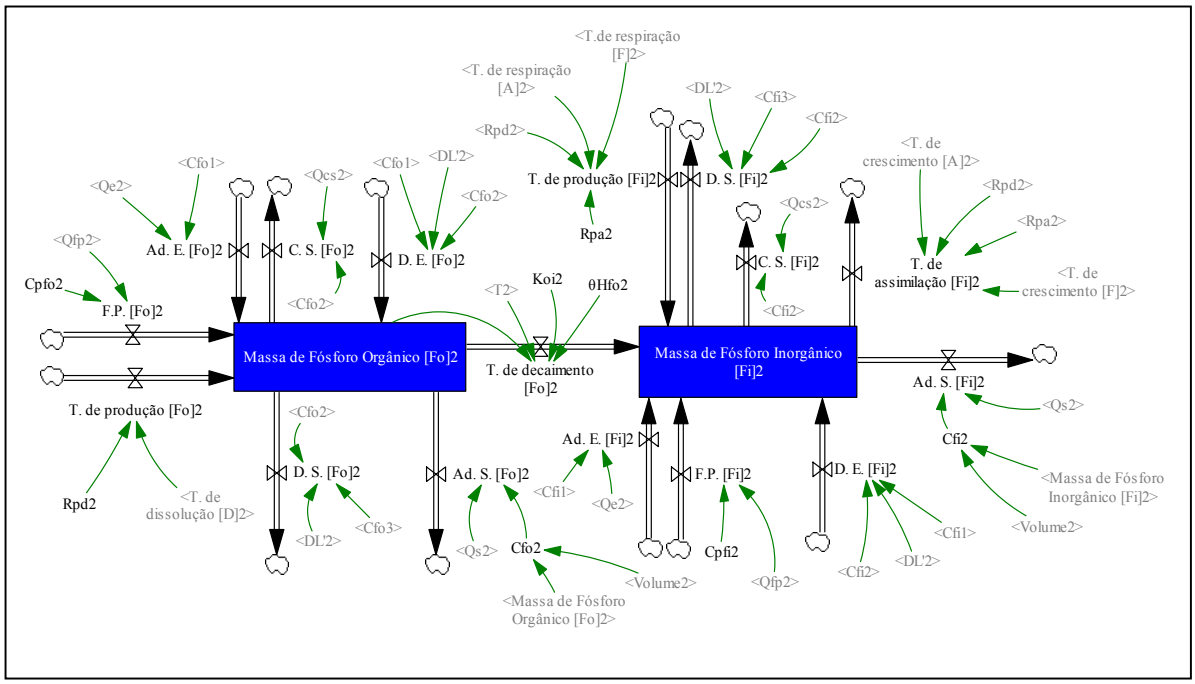

Figura A4. Balanços de massa referentes aos parâmetros fósforo orgânico e inorgânico na coluna d'água

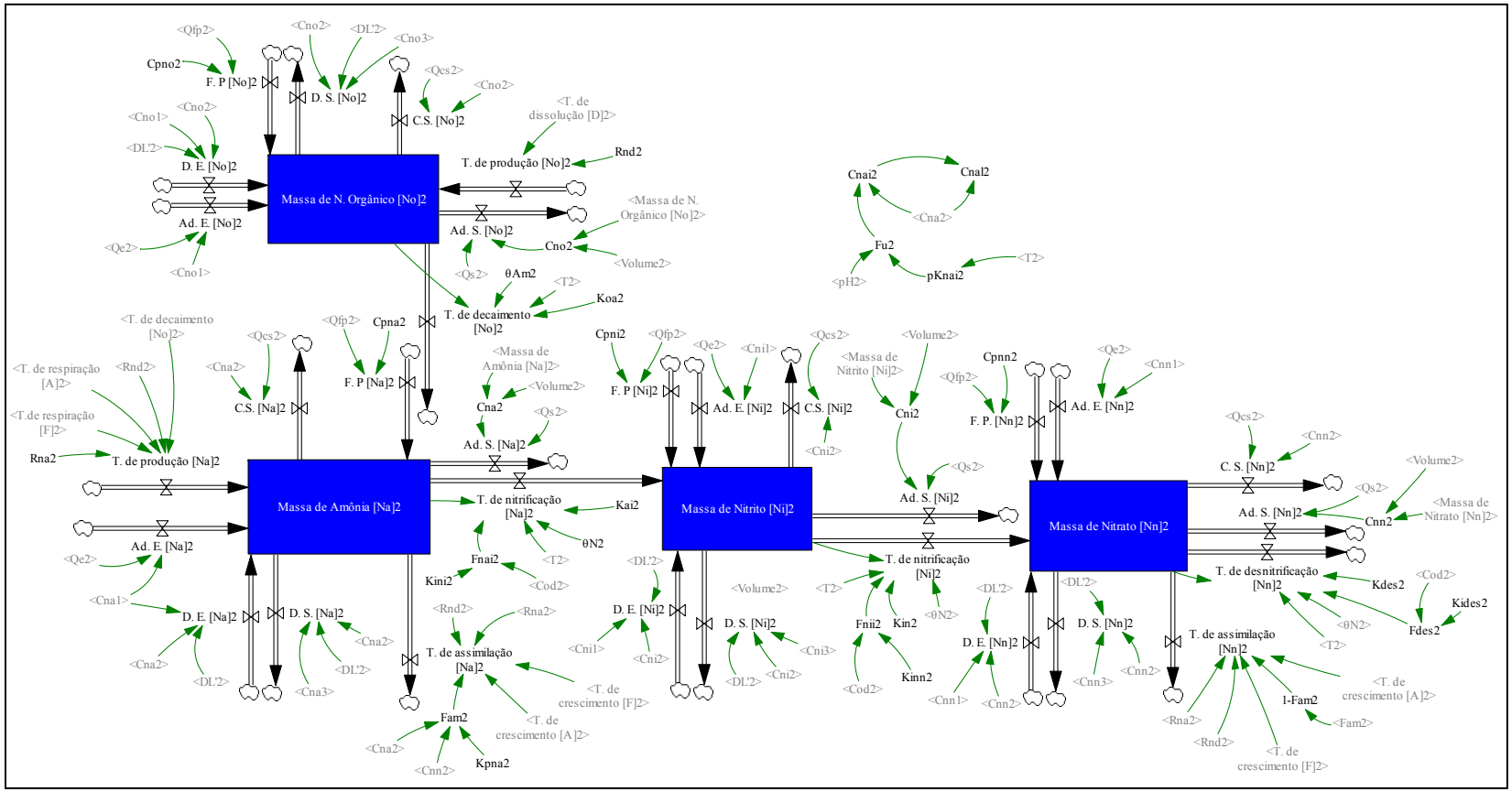

Figura A5. Balanços de massa referentes às formas de nitrogênio na coluna d'água

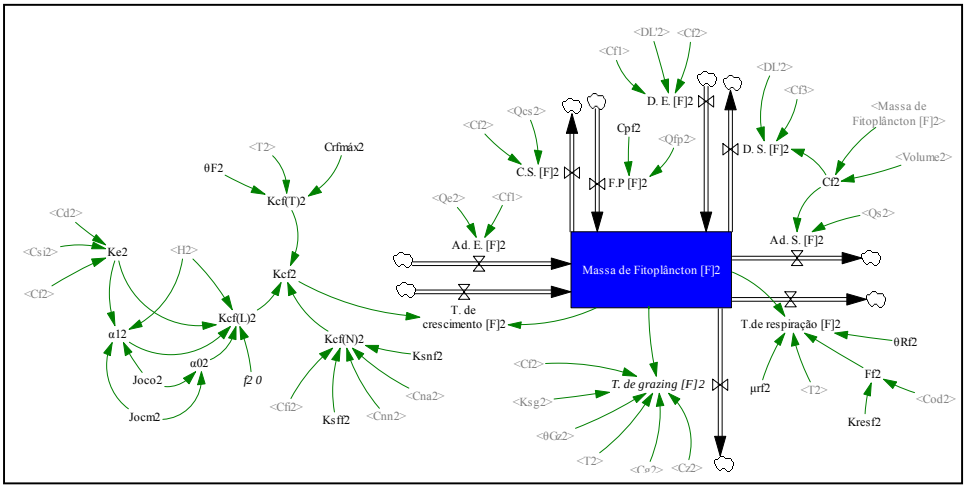

Figura A6. Balanço de massa referente ao parâmetro fitoplâncton

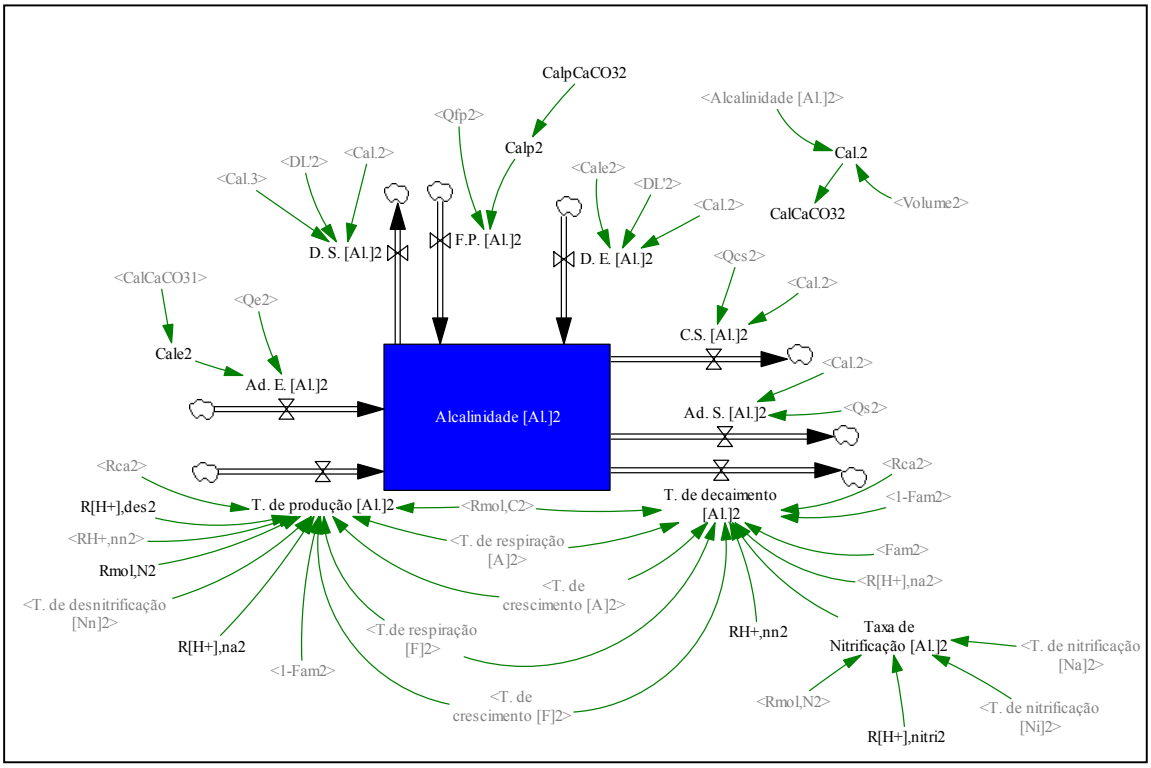

Figura A7. Balanço de massa referente ao parâmetro alcalinidade

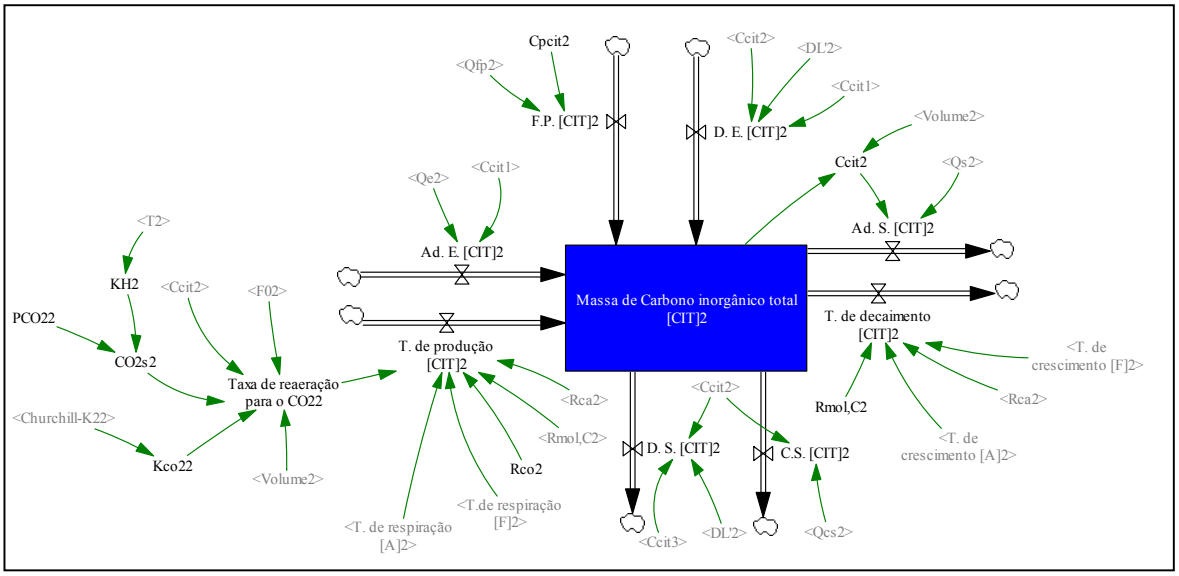

Figura A8. Balanço de massa referente ao parâmetro carbono inorgânico total

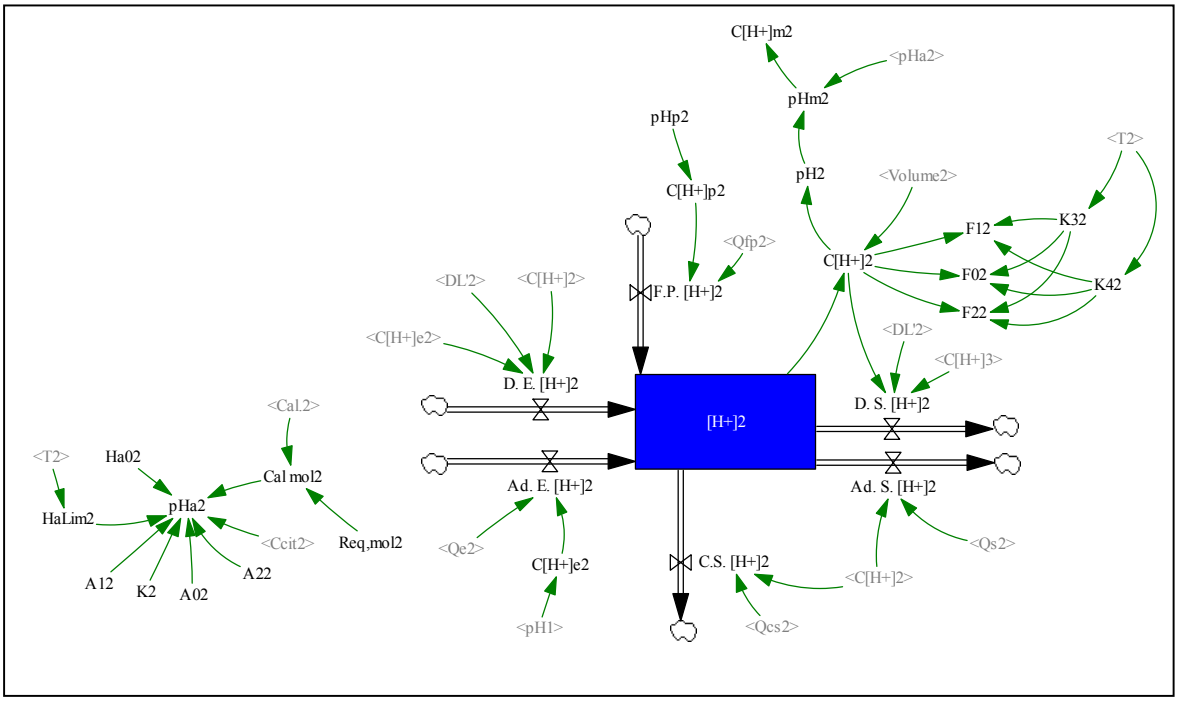

Figura A9. Balanço de massa referente ao parâmetro pH

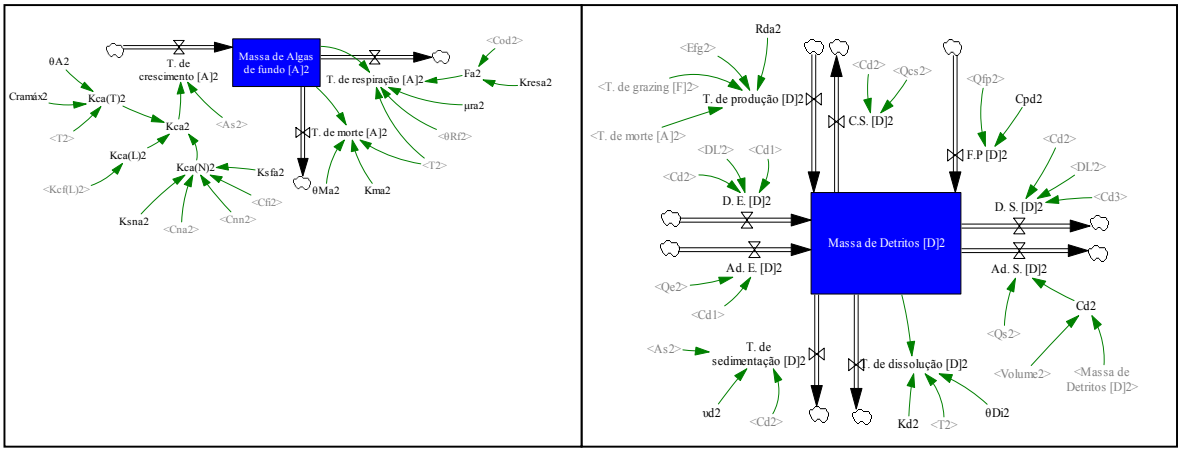

Figura A10. Balanços de massa referentes aos parâmetros algas de fundo e detritos

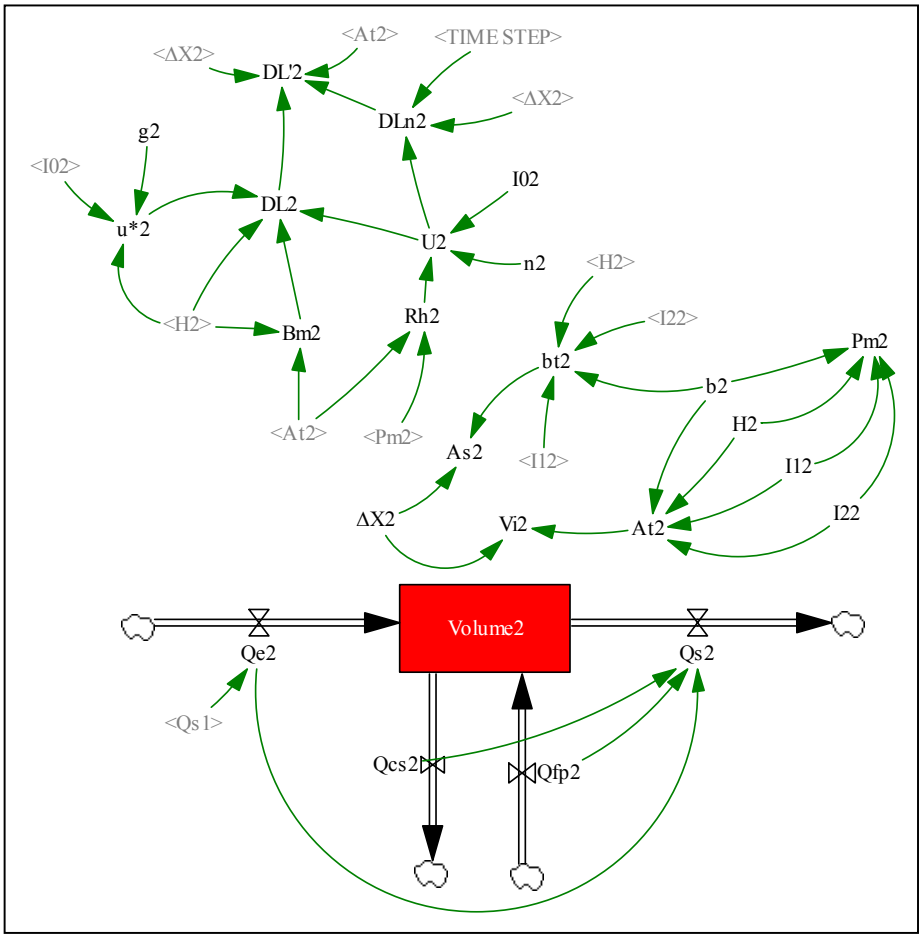

Figura A11. Balanço de volume

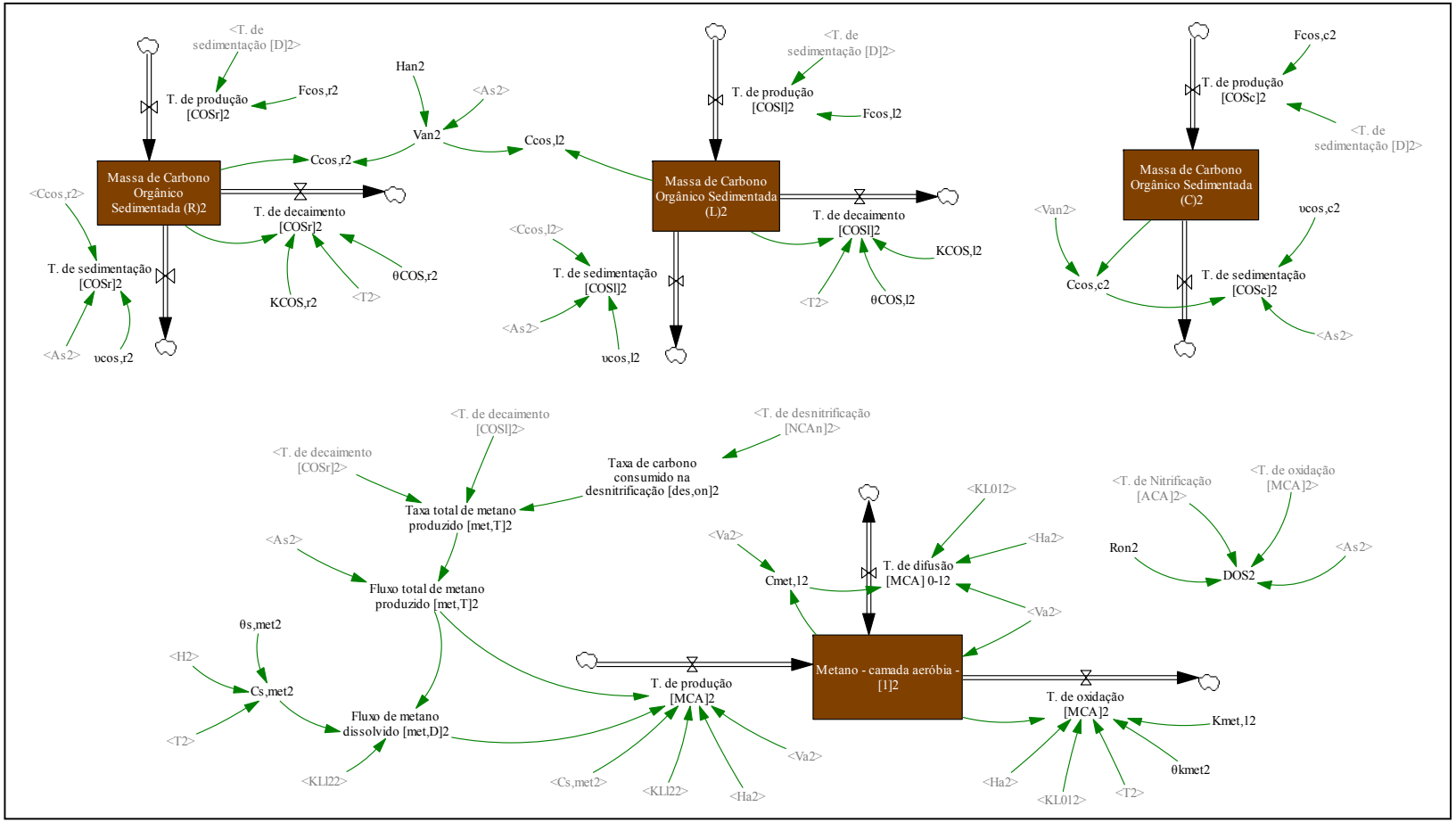

Figura A12. Balanço de massa para o metano na camada aeróbia do sedimento

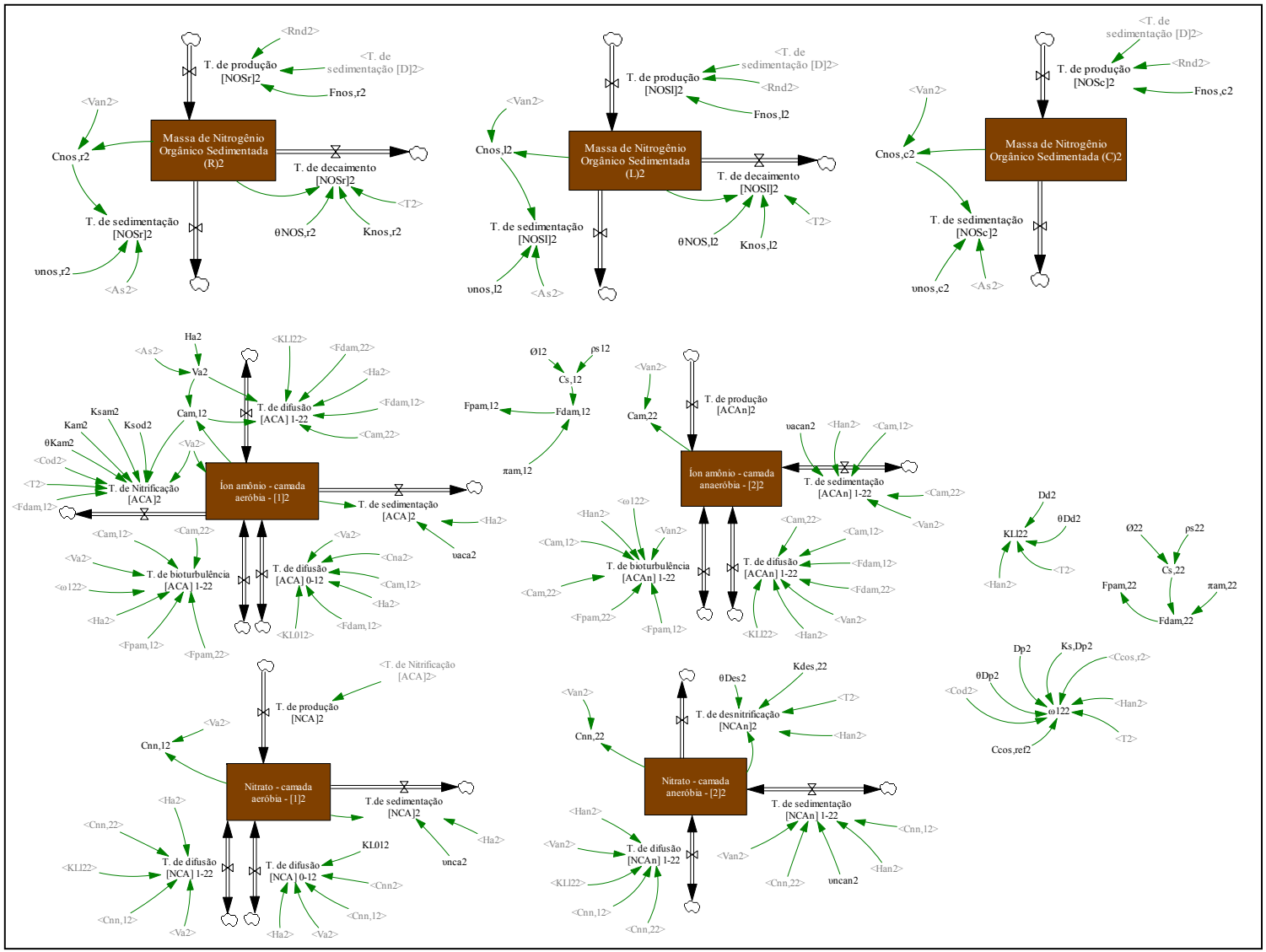

Figura A13. Balanço de massa para as formas de nitrogênio na camada aeróbia e anaeróbia do sedimento

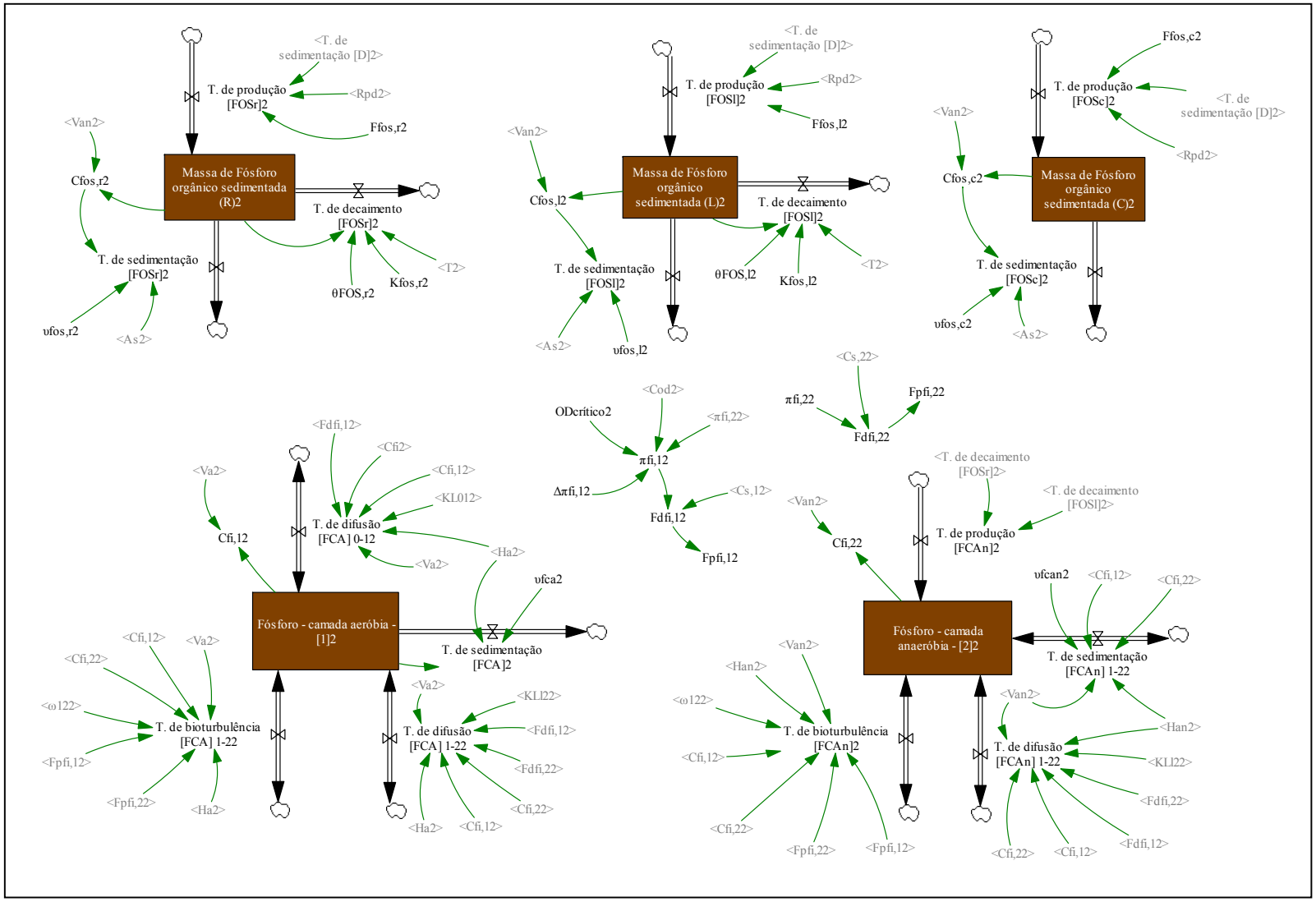

Figura A14. Balanço de massa para o fósforo na camada aeróbia e anaeróbia do sedimento