UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS- CAMPUS CASCAVEL PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO AERÓBIA DA

MATÉRIA ORGÂNICA

LEANDRO FLECK

CASCAVEL-PARANÁ

LEANDRO FLECK

MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO AERÓBIA DA MATÉRIA ORGÂNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Cascavel.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng

CASCAVEL-PARANÁ 2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362

F62m Fleck, Leandro

Modelagem matemática da cinética da decomposição aeróbia da matéria orgânica. / Leandro Fleck — Cascavel, PR: UNIOESTE, 2014. 83 f.; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.

Bibliografia.

1. Autodepuração. 2. Cursos d'água. 3. Efluente sintético. 4. Modelos de qualidade da água. 5. Velocidade de fluxo. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 21. ed. 631

Revisor de normas, de inglês e de português: Dhandara Soares de Lima.

Data das revisões: 15 de março de 2014

LEANDRO FLECK

"Modelagem matemática da cinética da decomposição aeróbia da matéria orgânica"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação "Stricto Sensu" em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, aprovada pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dra. Maria Herminia Ferreira Tavares

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste

Prof. Dr. Rafael Arioli

Secretaria de Bacharelados e Licenciaturas, UTFPR

Prof. Dr. Eduardo Eyng-

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação, UTFPR

Prof. Dr. Divair Christ

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste

Prof. Dr. Eloy Lemos de Mello

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste

BIOGRAFIA RESUMIDA

Brasileiro, nasceu no dia 30 de novembro de 1990, sendo natural da cidade de Missal-PR. No ano de 2012 obteve o título de Tecnólogo Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Medianeira. Foi bolsista de Iniciação Científica pela Fundação Araucária no período de 2010 a 2011, participando do projeto de pesquisa intitulado: Monitoramento da qualidade da água do Rio Alegria – Medianeira/PR: primeira etapa para modelagem via redes neurais artificiais, da potencialidade de autodepuração do corpo hídrico. Em 2012, ingressou no Mestrado em Engenharia Agrícola pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná- UNIOESTE, Campus Cascavel.

"O homem pretende ser imortal e para isso defende princípios efêmeros. Um dia, inexoravelmente, descobrirá que para ser imortal deverá defender princípios absolutos. Nesse dia, morrerá para a carne, efêmera, e viverá para o espírito, eterno. Será imortal"

Dr. Celso Charuri

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais aos meus orientadores, à Profa. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares e ao Prof. Dr. Eduardo Eyng, pela orientação, a amizade, a confiança e o incentivo, independente das dificuldades encontradas;

Às alunas de Iniciação Científica da UTFPR, campus Medianeira, Alessandra Algeri, Pamella Mendes e Andrieli Helmann, pelo auxílio prestado durante a realização dos ensaios experimentais;

À minha família, pelo apoio incondicional;

À UTFPR, pela disponibilização de laboratórios para a realização do experimento;

Ao PGEAGRI, pela oportunidade de cursar uma pós-graduação;

À CAPES, pela concessão de bolsa de estudos;

A Deus, por ter permitido concluir mais uma etapa em minha vida;

A todos que de maneira direta ou indireta colaboraram para que esse trabalho fosse realizado;

Muito Obrigado.

MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO AERÓBIA DA MATÉRIA ORGÂNICA

O desenvolvimento das atividades humanas teve como consequência direta a geração de elevada quantidade de efluentes industriais, altamente impactantes aos cursos hídricos receptores, devido principalmente à carga orgânica constituinte. Dentre os métodos utilizados para o controle da poluição hídrica, destaca-se a modelagem matemática, a qual, sendo uma ferramenta de simulação, possibilita a geração de cenários futuros. O presente estudo propõe a geração de um modelo matemático de qualidade da água que possibilite simular o processo de autodepuração aeróbia da matéria orgânica de um corpo hídrico. Para a realização do estudo utilizou-se um banho-maria acoplado a um jar test, possibilitando o controle da temperatura na faixa de 20 a 28 °C e velocidade de fluxo na faixa de 0,29 a 0,87 m s⁻¹, valores típicos encontrados em condições naturais. Os ensaios foram conduzidos utilizando-se efluente sintético a partir de uma concentração inicial de DQO de 50 mg L⁻¹, com base em um Delineamento Composto Central (DCC), composto por 7 ensaios. Todos os ensaios tiveram duração de 15 dias, com coletas diárias de amostras de efluente para análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Oxigênio Dissolvido (OD). Gerou-se uma equação matemática para cada dia de autodepuração. O modelo matemático final reúne 15 equações de autodepuração. A significância das equações foi avaliada utilizando-se a Análise de Variância a 10%. Realizou-se a validação do modelo proposto, com base em um ensaio de autodepuração conduzido nas condições de 26 °C e 0,38 m s⁻¹ a partir de uma concentração inicial de DQO de 30 mg L⁻¹. Realizou-se a análise de variância para o modelo matemático proposto, assim como análise de normalidade e homoscedasticidade para os resíduos, com um nível de significância de 5%. Há indícios de que a temperatura influenciou significativamente na cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica no primeiro e do sexto ao décimo quinto dia autodepuração. A velocidade de fluxo influenciou significativamente no oitavo e do décimo segundo ao décimo quinto dia de autodepuração e a interação entre os fatores, no oitavo e no décimo quinto dia de autodepuração, apresentando p-valores menores que o nível de significância adotado. Com um intervalo de confiança de 90%, as equações representativas do primeiro e do sétimo ao décimo quinto dia de autodepuração, são estatisticamente significativas, apresentando coeficientes de determinação (R2) superiores a 84%. O modelo proposto descreveu satisfatoriamente os dados experimentais obtidos no ensaio de validação, apresentado pvalor de 2,49E-17, menor que o nível de significância adotado, de 5%. Assim, considera-se o modelo proposto como sendo estatisticamente significativo, descrevendo a variação total das respostas, com uma proporção de 99,46%. O modelo matemático proposto descreve satisfatoriamente o processo natural de autodepuração em cursos hídricos, dentro dos limites de temperatura e velocidade de fluxo em que foi gerado.

Palavras-chave: autodepuração; cursos d'água; efluente sintético; modelos de qualidade da água; velocidade de fluxo.

MATHEMATICAL MODELING OF ORGANIC MATTER AEROBIC DECOMPOSITION KINETICS

The development of human activities generates high amounts of industrial effluent, which has a high impact on watercourses, mainly due to organic load constituents. Among the methods used to control water pollution, the method of mathematical modeling stands out, a simulation tool that allows the generation of future scenarios. This study proposes to generate a mathematical model of water quality that simulates the process of aerobic selfdepuration of organic matter from watercourses. For this purpose, it was used a water bath coupled to a jar test, providing temperature control from 20 to 28 °C, and flow velocity from 0.29 to 0.87 m s⁻¹, similarly to natural conditions. The trials were conducted using a synthetic effluent with an initial COD concentration of 50 mg L⁻¹, based on a Central Composite Design (DCC), composed of seven trials. All trials lasted 15 days, with effluent samples collected daily for the analysis of Chemical Oxygen Demand (COD) and Dissolved Oxygen (OD). A mathematical equation was developed for each day of self-depuration. The final mathematical model gathers 15 equations of self-depuration. The significance of the equations was measured using the analysis of variance to 10%. To validate the proposed model, a self-depuration trial was carried out under the conditions of 26 °C and 0.38 m s⁻¹ with an initial COD concentration of 30 mg L⁻¹. The analysis of variance was performed for the proposed mathematical model as well as the analysis of normality and homoscedasticity for waste, with a significance level of 5%. There are indications that the temperature significantly had an influence in the kinetics of aerobic decomposition of organic matter in the first and from the sixth to the fifteenth day self-depuration. The flow velocity significantly influenced in the eighth and from the twelfth to the fifteenth day of self-depuration, and the interaction between the factors in the eighth and fifteenth day of self-depuration, with pvalues lower than the significance level adopted. With a confidence interval of 90%, the equations representing the first and from the seventh to the fifteenth day of self-depuration are statistically significant, with coefficients of determination (R2) greater than 84%. The proposed model adequately described the experimental data obtained in the validation trial, presented p-value of 2.49 E-17, lower than the level of significance adopted, of 5%. Thus, the model proposed can be considered statistically significant, describing the total variation of responses, with a ratio of 99.46%. The proposed mathematical model described the process of self-depuration in watercourses within the temperature and flow velocity intervals in which it was generated.

Keywords: self-depuration; watercourses; synthetic sewage; models of water quality; flow velocity.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Legislação e índices	4
3.1.1 Demanda bioquímica de oxigênio	5
3.1.2 Demanda química de oxigênio	6
3.1.3 Oxigênio dissolvido	7
3.1.4 Temperatura	8
3.1.5 Potencial de Hidrogênio Iônico	9
3.1.6 Autodepuração	10
3.1.7 Índices de qualidade da água	11
3.2 Modelagem matemática de qualidade da água	12
3.2.1 Principais modelos matemáticos de qualidade da água e sua evolução	14
3.2.2 Modelo de Streeter-Phelps	15
3.2.3 Coeficiente de desoxigenação (K_1) e coeficiente de reaeração (K_2)	17
3.2.4 Cinética de reações	19
3.2.5 Modelo QUAL2E	21
3.2.6 Modelo CE-QUAL-W2	22
3.2.7 Modelo Mike11	24
3.2.8 Modelo WASP	25
3.2.9 Modelo QUAL-UFMG	26
3.3 Calibração de modelos de qualidade da água	27
3.4 Análise de incerteza e validação de modelos matemáticos	28
3.5 Utilização de modelos matemáticos como ferramenta de apoio a gestão púbica	29
3.6 Delineamento composto central (DCC)	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 Módulo experimental	32
4.2 Efluente sintético	32
4.3 Métodos analíticos	33
4.4 Delineamento de tratamentos	34

4.5 Ajuste estatístico dos dados experimentais	35
4.6 Validação do modelo matemático proposto	36
4.7 Análise de desempenho	37
4.8 Aplicação do modelo (DQO relativa)	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Caracterização do efluente sintético bruto	39
5.2 Comportamento dos parâmetros demanda química de oxigênio e oxigênio dissolvic	lo39
5.3 Ajuste dos dados experimentais a cinética de primeira ordem	46
5.4 DQO remanescente e DQO exercida	48
5.5 Comportamento do oxigênio dissolvido em diferentes condições de temperat	ura e
velocidade de fluxo	50
5.6 Análise de Variância para os quinze dias de autodepuração	52
5.7 Teste F para as quinze equações de autodepuração	54
5.8 Modelo matemático proposto	56
5.9 Validação do modelo matemático proposto	57
5.10 Análise de resíduos	60
5.11 Análise de desempenho	61
6 CONCLUSÕES	62
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
8 REFERÊNCIAS	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Concentrações mínimas de oxigênio dissolvido de acordo com a classe do rio
Tabela 2 Índice de qualidade da água superficial (CETESB)1
Tabela 3 Modelos para predizer a qualidade da água mais utilizados e suas característica
1
Tabela 4 Evolução dos modelos matemáticos para predizer a qualidade da água1
Tabela 5 Equações de O'Connor e Dobbins, Churchill e Owens com respectiva faixa d
aplicação1
Tabela 6 Composição do efluente sintético utilizado nos ensaios de autodepuração3
Tabela7 Matriz do delineamento dos tratamentos3-
Tabela 8 Parâmetros utilizados para a conversão de velocidade de fluxo (m s ⁻¹) er
velocidade de rotação(rpm)3
Tabela 9 Critério de interpretação do desempenho de modelos pelo índice "c"3
Tabela 10 Caracterização do efluente sintético3
Tabela 11 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 28 °C e 0,29 m s ⁻¹ 40
Tabela 12 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 20 °C e 0,29 m s ⁻¹ 4
Tabela 13 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 28 °C e 0,87 m s ⁻¹ 42
Tabela 14 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 20 °C e 0,87 m s ⁻¹ 42
Tabela 15 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 24 °C e 0,58 m s ⁻¹ 4
Tabela 16 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 24 °C e 0,58 m s ⁻¹ 4
Tabela 17 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 24 °C e 0,58 m s ⁻¹ 4
Tabela 18 Análise de Variância para os quinze dias de autodepuração5
Tabela 19 Teste F para os quinze dias de autodepuração5
Tabela 20 Valores de DQO observados e previstos nas condições de 26° C e 0,38 m s ⁻¹ 5
Tabela 21 Análise de variância para os valores simulados pelo modelo matemático propost
Tabela 22 Testes de normalidade6
Tabela 23 Desembenho do modelo proposto.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Valores de DQO e DBO indicativos das alternativas de tratamento de um efluente	7
Figura 2 Zonas do processo de autodepuração	11
Figura 3 Cinética de ordem zero e primeira ordem	20
Figura 4 Módulo experimental	32
Figura 5 Modelo matemático proposto codificado	36
Figura 6 Ajuste dos dados experimentais para cinética de primeira ordem em diferent	tes
condições de temperatura e velocidade de fluxo	47
Figura 7 DQO remanescente e exercida em diferentes condições de temperatura	е
velocidade de fluxo	49
Figura 8 Comportamento do oxigênio dissolvido em diferentes condições de temperatura	а е
velocidade de fluxo	51
Figura 9 Valores de DQO observados e previstos pelo modelo proposto	58
Figura 10 Valores de DQO simulados x observados	59
Figura 11 Gráfico de resíduos para os dados experimentais	60

LISTA DE ABREVIATURAS

AA Auditoria Ambiental

ANA Agência Nacional das Águas

CETESB Companhia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CNRH Conselho Nacional dos Recursos Hídricos

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCCR Delineamento Composto Central Rotacional

DCC Delineamento Composto Central

DHI Danish Hydraulic Institute

DQO Demanda Química de Oxigênio

EA Environment Agency

EIA Estudo de Impacto Ambiental IQA Índice de Qualidade de Água K₁ Coeficiente de Desoxigenação

K₂ Coeficiente de Reaeração

NSF National Sanitation Foundation

OD Oxigênio Dissolvido

pH Potencial de Hidrogênio Iônico

PNRH Política Nacional dos Recursos Hídricos

RIMA Relatório de Impacto Ambiental

SINGREH Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos

SISNAMA Sistema Nacional de Meio Ambiente

USEPA United States Environmental Protection Agency

1 INTRODUÇÃO

A ação antrópica afeta diretamente o equilíbrio ecológico do planeta, devido ao uso intensivo do solo para o desenvolvimento de atividades agrícolas e dos cursos hídricos para o despejo de efluentes industriais e domésticos. O lançamento de cargas poluentes altera consideravelmente a qualidade da água de diferentes bacias hidrográficas, principalmente pela alta demanda de oxigênio dissolvido, necessário para a oxidação da matéria orgânica.

Diante disso, nos últimos anos a preocupação com a manutenção da integridade física, química e biológica do ambiente intensificou-se, por meio de congressos e encontros entre governantes de todo o mundo, com o objetivo de discutir e levantar ações a serem tomadas em busca do desenvolvimento sustentável. Assim, todos os empreendimentos considerados potencialmente poluidores passaram a ser fiscalizados por órgãos ambientais competentes. Os principais métodos utilizados no controle da poluição ambiental, como forma de atender as legislações ambientais vigentes, são: (i) Auditorias Ambientais (AA); (ii) Estudos de Impactos Ambientais (EIA); e (iii) Relatórios de Impactos Ambientais (RIMA).

Dentre os métodos de controle de impactos ambientais disponíveis atualmente, os modelos matemáticos de qualidade da água merecem especial destaque, o que se justifica por serem ferramentas que possibilitam uma representação da realidade, de maneira simplificada e generalizada, reduzindo a variedade e a complexidade do mundo real a um nível que se pode entender e representar. O desenvolvimento e a utilização de modelos matemáticos de qualidade da água existem há mais de 80 anos, sendo o modelo clássico de Streeter-Phelps o primeiro e mais expressivo, criado no ano de 1925, a partir de um estudo realizado no Rio Ohio, receptor de uma grande quantidade de efluente industrial, nos Estados Unidos.

A partir do modelo de Streeter-Phelps, vários outros modelos matemáticos de qualidade da água foram criados ao longo dos anos. Todos os novos modelos estão embasados nos mesmos objetivos que o modelo tradicional de Streeter-Phelps, contudo características importantes que o modelo tradicional não considera são melhoradas. Por serem ferramentas de simulação, os modelos matemáticos de qualidade da água assumem um importante papel no desenvolvimento de Estudos de Impactos Ambientais, justificando sua importância nos dias atuais.

A modelagem matemática de qualidade da água possibilita a simulação de cenários futuros, retratando as perturbações causadas aos sistemas aquáticos, como consequência da ação antrópica e natural. Dessa forma, a modelagem matemática será cada vez mais utilizada na identificação e na resolução de problemas complexos envolvidos em programas de monitoramento de qualidade da água, possibilitando o levantamento de informações necessárias à correta gestão e ao manejo das bacias hidrográficas.

Diante disso, o presente estudo propõe a geração de um modelo matemático de qualidade da água que possibilite simular o processo natural de autodepuração aeróbia da matéria orgânica de um corpo hídrico. A geração do modelo matemático ocorrerá a partir da realização de ensaios de autodepuração, conduzidos utilizando-se efluente sintético (constituído por proteínas, carboidratos, lipídios e sais minerais), com o controle dos fatores temperatura e velocidade de fluxo, os quais têm relação direta com a concentração de oxigênio dissolvido em cursos hídricos, sendo este o fator limitante para o processo de autodepuração.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Gerar um modelo matemático para predizer a decomposição aeróbia da matéria orgânica, visando simular o processo natural de autodepuração de um corpo hídrico.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência de parâmetros físicos, tais como temperatura e velocidade de fluxo, sobre a cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica;
- -Validar o modelo matemático proposto em condições de temperatura e velocidade de fluxo dentro dos limites em que foi gerado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Legislação e índices

A adequada gestão dos recursos hídricos através de legislações eficientes no controle aos impactos ambientais está presente na pauta principal dos governos do mundo inteiro. É possível acompanhar na legislação brasileira a evolução dos dispositivos legais voltados exclusivamente para os recursos hídricos, onde Buss; Baptista e Nessimian (2003) citam o Código das Águas (Decreto nº 24.643 de 10 de julho de 1934), a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 20 de 1986 e a Lei das Águas (Lei 9.433/97), ambos com resoluções complementares posteriormente sancionadas.

A partir do ano de 1990, o governo brasileiro, principalmente devido à realização da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (conhecida também como ECO-92) e aos alertas sobre a iminente crise de disponibilidade de água, equacionou medidas com o objetivo de amenizar os problemas já existentes. Em 1996, o Congresso Nacional aprovou o Projeto de Lei Nacional de Recursos Hídricos, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH). Em 8 de janeiro de 1997, o Presidente da República, ao sancionar a Lei nº 9.433, dotou o Brasil dos instrumentos legais e institucionais necessários ao ordenamento das questões referentes à disponibilidade e ao uso sustentável de suas águas (MACHADO, 2003). Segundo Oliveira (2010), a questão da qualidade das águas ganhou forte evidência com a sanção da Lei Federal nº 9.433/97 por garantir às gerações futuras a disponibilidade de água para os mais diferentes usos.

Os principais instrumentos da PNRH são: os Planos de Recursos Hídricos, elaborados por bacia hidrográfica e por Estado; o enquadramento dos corpos hídricos em classes, segundo os usos preponderantes da água; a outorga de direito de uso e a cobrança pelo uso dos recursos hídricos (MACHADO, 2003). A partir da implementação desses instrumentos foi criada, através da Lei nº 9.984 de 17 de julho de 2000, a Agência Nacional das Águas (ANA), entidade federal de implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e de coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

Um dos objetivos da Lei 9.433/97 é assegurar às gerações futuras a disponibilidade de água em quantidade e qualidade adequadas, estabelecendo o enquadramento dos cursos hídricos em classes como um dos instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos. A partir da edição da presente lei, o enquadramento dos cursos hídricos passou a ser responsabilidade do Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA) e do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, concomitantemente. As principais regulamentações para o enquadramento são as resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH): Resolução

CONAMA nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e dá diretrizes para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências; Resolução CONAMA nº 397/2008, que altera o art. 34 da Resolução CONAMA 357/2005; Resolução CNRH nº 91/2008, que estabelece os procedimentos gerais para o enquadramento dos corpos d'água superficiais e subterrâneos; Resolução CONAMA nº 396/2008, que estabelece o enquadramento das águas subterrâneas.

3.1.1 Demanda bioquímica de oxigênio

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é um dos parâmetros mais importantes para caracterizar a poluição orgânica de águas naturais e residuais, por determinar a quantidade de oxigênio necessária para microorganismos aeróbios degradarem o material orgânico. Convencionalmente utiliza-se o método DBO_{5,20} (APHA, 2005) para determinar a concentração de DBO do meio aquático, o qual necessita de 5 dias de incubação a 20° C em condições limitadas de luz (LIU et al., 2011). Apesar deste método ser utilizado desde 1936, tem uma precisão questionável, é muito trabalhoso e leva 5 dias para se completar (MORRIS et al., 2001).

Historicamente, dados relativos à DBO têm sido aplicados para determinar a qualidade de águas naturais e continuam sendo muito utilizados (MASON; McLACHLAN; GERAD, 2006): sendo assim, é uma variável que quantifica a poluição orgânica pela depleção do oxigênio que pode causar anaerobiose no sistema aquático (LIMA; IZARO FILHO; CHAVES, 2006). O consumo de oxigênio dissolvido ao longo do tempo tem comportamentos distintos, apresentando um consumo inicial rápido, aproximando-se em seguida de um valor assintótico (DBO final) (GREEN; WARD, 2011).

As águas residuais provenientes de diferentes fontes constituem-se no maior componente da poluição aquática, contribuindo diretamente para o aumento da DBO e, por consequência, provocando impactos negativos ao ambiente através da desestabilização dos ecossistemas aquáticos (MORRISON et al., 2001).

A DBO_{5,20} mede somente a quantidade de oxigênio consumido num teste padronizado, não indicando a presença de matéria não biodegradável e desconsiderando o efeito tóxico ou inibidor de materiais sobre a atividade microbiana. Um elevado valor da DBO pode indicar um incremento na microflora presente no meio, o que interfere no equilíbrio da vida aquática, além de produzir sabores e odores desagradáveis na água. No estado de São Paulo, a emissão de esgotos diretamente em corpos d' água é permitido somente com uma DBO máxima de 60 mg L⁻¹ ou eficiência mínima do processo de tratamento igual a 80% (CETESB, 2005).

3.1.2 Demanda química de oxigênio

De acordo com a NBR 9896/1993 (Glossário de Poluição das Águas) (ABNT, 1993), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) corresponde à quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica presente na água, medida em teste específico. Usada geralmente como indicadora do grau de poluição de um corpo hídrico, é a medida da quantidade de oxidante químico energético necessário para oxidar a matéria orgânica de uma amostra.

Segundo Vyrides e Stuckey (2009), a DQO é o principal parâmetro utilizado para estimar a quantidade de matéria orgânica presente na água, a partir do qual é possível determinar a quantidade equivalente de oxigênio dissolvido necessário para oxidar o material orgânico, utilizando como oxidante dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), com sulfato de prata (Ag₂SO₄) como catalisador, sob condições ácidas (H₂SO₄).

A DBO e a DQO retratam, de forma indireta, o teor de matéria orgânica presente nos cursos hídricos, sendo, portanto, indicadores da demanda de oxigênio necessário para a oxidação biológica ou química da matéria orgânica presente na água (VON SPERLING, 2007).

A DQO não apresenta necessariamente correlação com a DBO. Normalmente os valores da DQO são maiores que os da DBO, sendo o teste realizado num prazo menor. A DQO torna-se muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos orgânicos em cursos hídricos. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável; quanto mais esse valor se aproximar da DQO, significa que mais biodegradável será o efluente. É comum aplicar-se tratamentos biológicos para efluentes com relações DQO/DBO_{5,20} de 3/1, por exemplo. No entanto, deve-se observar que as relações DQO/DBO_{5,20} diferenciam entre efluentes distintos. Desta forma, um efluente bruto que apresente relação DQO/DBO_{5,20} igual a 3/1, poderá, por exemplo, apresentar relação da ordem de 10/1 após tratamento biológico, que atua em maior extensão sobre a DBO_{5,20} (CETESB, 2005).

Se a relação DQO/DBO de um efluente é < 2,5, o mesmo é facilmente biodegradável. Se a relação é 5,0 > DQO/DBO > 2,5, é necessário a escolha correta do processo biológico para que se tenha a redução desejável da matéria orgânica, e se DQO/DBO > 5, o processo biológico será ineficiente, e a oxidação química surge como um processo alternativo (JARDIM; CANELA, 2004), como pode ser observado na Figura 1.

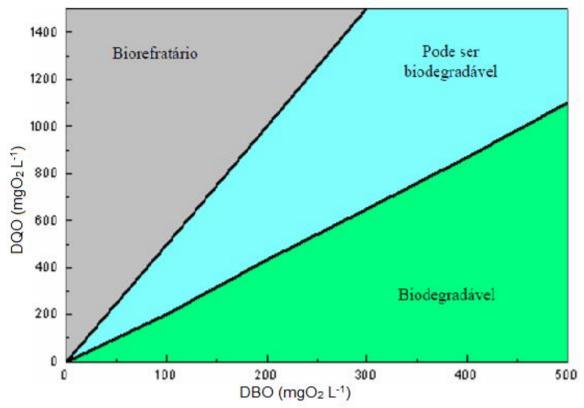


Figura 1 Valores de DQO e DBO indicativos das alternativas de tratamento de um efluente. Fonte: Jardim e Canela (2004).

3.1.3 Oxigênio dissolvido

O oxigênio proveniente da atmosfera dissolve-se nas águas naturais, devido à diferença de pressão parcial. A taxa de reintrodução de Oxigênio Dissolvido (OD) nos cursos hídricos através da superfície depende das características hidráulicas e é proporcional à velocidade das águas. Outra fonte importante de OD para o meio aquático são as algas, por meio do processo de fotossíntese (CETESB, 2005).

A concentração de OD nos cursos hídricos é resultado do equilíbrio entre a reaeração na superfície da água e a perda de oxigênio para satisfazer as necessidades químicas e microbianas na coluna da água (WILLIAMS; BOORMAN, 2012).

A concentração de OD em cursos hídricos diminui quando são adicionados resíduos orgânicos, uma vez que a velocidade de consumo de oxigênio é maior que a velocidade de produção. A concentração de oxigênio diminui atingindo níveis mínimos, denominado ponto crítico de OD, sendo o tempo necessário para a concentração passar do ponto inicial ao ponto crítico de oxigênio denominado de período crítico (NAS et al., 2008).

De acordo com Chen; Liu e Yu (2007), a concentração de OD em águas naturais envolve uma variedade de processos químicos, físicos e biológicos, sendo dependente de fatores como nível de poluição da água, salinidade, temperatura e altitude. Assim, o OD presente nos cursos hídricos é um importante indicador da poluição ambiental. Neste

mesmo sentido, Boyle; McDermott e Wilkes (2009) afirmam que a presença de OD no ambiente aquático tem sido um indicador chave da qualidade da água. Baixos níveis de OD podem causar efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, como taxas de crescimentos mais lentas, níveis de estresse e mortandade elevados e capacidade reprodutiva diminuída.

Por ser um importante indicador da qualidade da água de rios, o OD tem sido constantemente utilizado como fator de classificação da qualidade da água. Contudo, existem poucos trabalhos publicados sobre a modelagem em curto prazo das variações de OD em cursos hídricos (WILLIAMS; BOORMAN, 2012).

Na Tabela 1 pode ser observado, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, os teores mínimos de OD necessários nos cursos hídricos de acordo com suas diferentes classes.

Tabela 1 Concentrações mínimas de oxigênio dissolvido de acordo com a classe do rio

Classe	OD mínimo (mg L ⁻¹)
1	6,0
2	5,0
3	4,0
4	2,0

Fonte: Resolução CONAMA 357/05.

A concentração de OD nos cursos hídricos está diretamente relacionada à carga orgânica presente no meio, ou seja, a quantidade de matéria orgânica a ser oxidada. Sendo assim, a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 complementa e altera a Resolução CONAMA 357/05, vedando o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos mesmo previamente tratados, em águas de classe especial.

3.1.4 Temperatura

Em ecossistemas aquáticos continentais, a propagação de calor ocorre em maior parte por transporte de massa d'água, sendo a eficiência deste em função da ausência ou presença de camadas de diferentes densidades. As variações de temperatura são parte do regime climático normal, e corpos de água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical. A temperatura superficial é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (GONÇALVES, 2009).

A temperatura é de extrema importância para o meio aquático, condicionando uma série de variáveis físico-químicas. À medida que a temperatura aumenta de 0 a 30 °C, viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor especifico, constante de ionização e calor latente de vaporização diminuem, enquanto a condutividade térmica e a pressão de

vapor aumentam (CETESB, 2005). Elevações de temperatura nos cursos hídricos aumentam a taxa das reações químicas e biológicas, aumentando a taxa de transferência de gases, o que pode em casos específicos gerar mau cheiro (GONÇALVES, 2009).

A temperatura influencia em todos os processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem nos cursos hídricos, afetando a DBO e o OD. Todos os seres vivos que habitam o meio aquático são adaptados para uma determinada faixa de temperatura; sendo assim, eles conseguem suportar oscilações de temperatura até determinado limite, podendo ocorrer morte ou inativação de suas funções quando ultrapassado (WILLIAMS; BOORMAN, 2012). Segundo Bueno; Galbiatti e Borges (2005), a radiação solar é a principal variável que controla a temperatura em pequenos rios.

3.1.5 Potencial de hidrogênio iônico

O potencial hidrogeniônico (pH) representa a concentração de íons de hidrogênio H⁺ (em escala antilogaritma), dando uma indicação sobre a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. Valores de pH afastados da neutralidade podem afetar a vida aquática e os microorganismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos (VON SPERLING, 2007). A maioria das espécies de peixes são intolerantes a valores baixos de pH (pH ácido). A taxa de crescimento é afetada em valores de pH inferiores a 6,0 ou superiores a 9,0 (COPATTI et al., 2011).

Segundo CETESB (2005), o pH influencia em diversos equilíbrios que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamentos de águas, sendo, de tal forma, um importante parâmetro para estudos relacionados à saneamento ambiental. A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos ocorre devido aos seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies, podendo, em determinadas condições, contribuir para a precipitação de elementos tóxicos químicos ou exercer influência sobre a solubilidade dos nutrientes.

A variação do pH da água depende das relações entre matéria orgânica, seres vivos, rochas, ar e água. A acidez da água pode estar diretamente relacionada à decomposição da matéria orgânica durante o processo natural de autodepuração do curso hídrico. Segundo Von Sperling (2007), a utilização mais frequente do parâmetro pH é para: (i) caracterização de águas de abastecimento brutas e tratadas; (ii) caracterização de águas residuárias brutas; (iii) controle da operação de estações de tratamento de esgotos; e (iv) caracterização de corpos hídricos. Neste mesmo sentido, Gonçalves (2009) afirma que a importância deste parâmetro está relacionada às várias etapas do tratamento da água (coagulação, desinfecção, controle da corrosividade e remoção da dureza).

3.1.6 Autodepuração

O crescimento das zonas urbanizadas tem afetado diretamente a qualidade da água dos cursos hídricos. O aumento do uso da água tem como consequência a diminuição da vazão dos rios, causando uma menor capacidade de autodepuração. Tradicionalmente, a avaliação da qualidade da água de cursos hídricos poluídos tem sido feita com o uso da modelagem matemática, em que o principal parâmetro considerado é o OD, por ser um dos principais parâmetros relacionados ao poder de autodepuração dos mesmos (PAREDES; ANDREU; SOLERA, 2010).

A autodepuração corresponde à capacidade natural que um curso hídrico tem de voltar às condições anteriores a algum tipo de influência externa, principalmente no que condiz ao lançamento de efluentes resultantes das atividades humanas. A autodepuração é realizada por microorganismos presentes na água que degradam a matéria orgânica lançada, consumindo o OD presente no curso hídrico. Após a total degradação da matéria orgânica, o curso hídrico tende a se recuperar naturalmente, voltando às condições anteriores ao lançamento da carga poluente (TELES; SILVEIRA, 2006).

Por ser a autodepuração um processo desenvolvido ao longo do tempo, tem-se, como pode ser observado na Figura 2, que os estágios da sucessão ecológica podem ser associados a quatro zonas fisicamente identificáveis no curso hídrico: zona de degradação, zona de decomposição ativa, zona de recuperação e zona de águas limpas. A jusante do lançamento de um despejo orgânico tem-se as características de cada zona, sendo localizada a montante do ponto de lançamento da carga poluente a zona de águas limpas, caracterizada pelo equilíbrio ecológico e pela elevada qualidade da água (VON SPERLING, 2007).

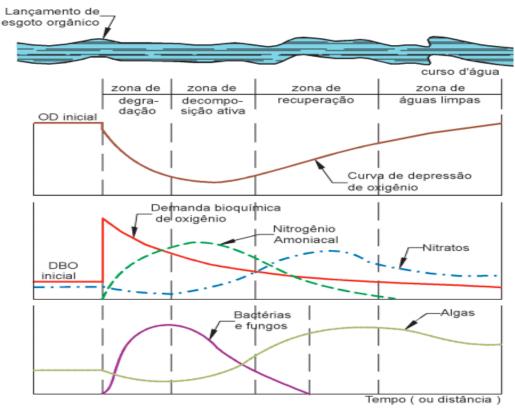


Figura 2 Zonas do processo de autodepuração.

Fonte: Adaptado de Mota (1995).

Diante das condições de desenvolvimento industrial atual, um grande número de rios que margeiam as cidades brasileiras vem recebendo elevada quantidade de material orgânico e mineral, superando muitas vezes a capacidade de autodepuração dos mesmos. Para atenuar esse problema, tornam-se necessárias ações que possam nortear de forma sistemática o potencial hídrico nacional (LEITE, 2005).

3.1.7 Índices de qualidade de água

Como forma de atender às legislações ambientais vigentes, os Índices de Qualidade de Água (IQA) passaram a ser utilizados em programas de monitoramento de águas superficiais, buscando acompanhar, através de informações resumidas, a possível deterioração dos recursos hídricos em função do tempo. Várias técnicas para elaboração de índices de qualidade de água têm sido usadas, como, por exemplo, os índices de Liebmann e Harkins, baseados em características físico-químicas; além de índices baseados em características biológicas, comumente associados ao estado trófico dos rios (TOLEDO; NICOLELLA, 2002).

Segundo Andrade et al. (2005), as informações obtidas pelas técnicas de IQA são transformadas em uma forma mais acessível e de fácil entendimento pelas pessoas envolvidas no gerenciamento dos recursos hídricos, pois várias informações são convertidas

num único resultado numérico. O IQA, mais conhecido e aceito, é proposto pela National Sanitation Foundation (NSF), sendo no Brasil adaptado pela Companhia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (IQA_{CETESB}). A equação do IQA_{CETESB} é descrita como:

$$IQA_{CETESB} = \prod_{i=1}^{i=n} Q_i^{w_i}$$
 Eq. (1)

Onde,

W - peso do parâmetro i;

Q - qualidade do parâmetro i;

i - número do parâmetro.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros que são utilizados para calcular o IQA, o peso relativo de cada um deles e a escala de valores para classificação da água. Para o novo índice, a única modificação introduzida pela CETESB foi a substituição do parâmetro nitrato pelo nitrogênio total, sendo mantidos os pesos e as curvas.

Tabela 2 Índice de qualidade de água superficial (CETESB)

Parâmetros	Pesos Relativos	Classificação da qualidade da água
Temperatura da amostra	0,10	80 - 100= Ótima
рH	0,12	52 - 79= Boa
Oxigênio Dissolvido	0,17	37 – 51= Regular
DBO	0,10	20 -36= Ruim
Coliformes termotolerantes	0,15	0 – 19= Péssima
Nitrogênio total	0,10	
Fósforo total	0,10	
Sólidos totais	0,08	
Turbidez	0,08	

Fonte: CETESB (2004).

Silva e Jardim (2006) afirmam que o objetivo de um IQA é comunicar a qualidade da água de um determinado corpo hídrico aos atores institucionais de uma bacia hidrográfica, sejam eles a população, as prefeituras, os órgãos de controle ambiental, os comitês das bacias hidrográficas ou organizações não-governamentais.

3.2 Modelagem matemática de qualidade da água

A modelagem matemática consiste na representação de um processo físico, químico ou biológico, mediante um conjunto de equações, muitas vezes diferenciais, capazes de descrever adequadamente tais processos. De acordo com Gaudio e Zandonade (2001), em vários ramos da ciência são desenvolvidos modelos matemáticos capazes de explicar fenômenos observados e que proporcionem previsões dentro e fora dos limites investigados.

A obtenção de um modelo matemático inicia-se com a construção de um conjunto de dados contendo uma amostra de *n* observações, ou objetos e *m* variáveis explicativas.

Modelos matemáticos prevêem situações reais, em que os componentes mais importantes de um sistema são identificados levando em consideração suas interações, por meio do qual se torna possível a resolução de problemas. Constituem-se por uma estrutura teórica representada por equações matemáticas, valores numéricos dos parâmetros das equações e dados de entrada e saída obtidos através de medições em campo ou laboratório (VON SPERLING, 2007).

Ao longo dos anos, modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para diferentes tipos de cursos hídricos (rios, lagos, reservatórios). Alguns desses modelos têm incluído índices básicos de qualidade da água, como OD e DBO; contudo, outros modelos mais sofisticados incluem critérios mais elaborados de qualidade da água, como níveis de eutrofização e impactos de toxicidade (FAN; KO; WANG, 2009).

Segundo Nunes (2008), um dos principais objetivos na modelagem é determinar, baseado em dados conhecidos previamente, as variações da concentração de determinada carga poluente em função do espaço e do tempo, fundamentando-se em conhecimentos básicos sobre a cinética das reações biológicas envolvidas no processo.

Existem vários modelos matemáticos utilizados para simular os impactos antrópicos sobre a qualidade da água dos cursos hídricos. Contudo, o precursor dos modelos numéricos de qualidade da água foi o modelo de Streeter-Phelps, aplicado pela primeira vez em 1925, em um estudo no Rio Ohio, localizado nos Estados Unidos, visando controlar os efeitos da poluição hídrica. O modelo de Streeter-Phelps é restrito à modelagem de oxigênio dissolvido, não incluindo a modelagem de nitrogênio, fósforo e coliformes. Vários outros modelos numéricos utilizados em aplicativos computacionais foram surgindo, com o objetivo de controlar a qualidade das águas e também de prognosticar danos decorrentes da implantação de empreendimentos (BEZERRA; MENDONÇA; FRISCHKORN, 2008).

O modelo mais conhecido e utilizado recentemente é o modelo QUAL2E, desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), o qual representa os ciclos de O, N e P na água. Há ainda outra classe de modelos, os modelos de ecossistemas, que representam sólidos em suspensão, vários grupos de algas, zooplâncton, invertebrados, plantas e peixes (VON SPERLING, 2007).

Os modelos matemáticos de qualidade da água mais convencionais, como, por exemplo, os modelos QUAL2E, WASP5 e Mike11, consideram a desnitrificação como um processo de primeira ordem, sem considerar a desnitrificação explícita do material orgânico. Assim, esses modelos não são capazes de quantificar a variabilidade espacial da desnitrificação, devido às alterações morfológicas do curso hídrico (WAGENSCHEIN; RODE, 2008). Para além desse problema, Marsili-Libelli e Giusti (2008) afirmam que em pequenos rios alguns problemas dificultam a aplicação de modelos simples, principalmente

pela pequena quantidade de dados disponíveis ao processo de calibração e pela elevada quantidade de entradas, especialmente em rios situados em áreas muito povoadas.

Para garantir a confiabilidade do modelo utilizado é necessário que os dados de saída sejam vistos sob pressupostos subjacentes e, portanto, a aceitação do mesmo em uma ou mais definições não é evidência para sua aplicabilidade geral, mas sim o início de testes para confirmação de sua confiabilidade. Quanto maior o número de casos em que o modelo foi testado, maior é a probabilidade de que a sua estrutura e sua concepção sejam adequadas à variável observada (RAMIN et al., 2012).

3.2.1 Principais modelos matemáticos de qualidade da água e sua evolução

Os modelos matemáticos de qualidade da água começaram a ser desenvolvidos no início do século XX, devido à preocupação com a saúde pública e com questões relacionadas ao saneamento ambiental. As técnicas de modelagem matemática de qualidade da água vêm sendo aprimoradas desde a sua origem (OPPA, 2007). Na Tabela 3 são apresentados os principais modelos para predizer a qualidade da água e suas características.

Tabela 3 Modelos para predizer a qualidade da água mais utilizados e suas características

		<u> </u>					
Modelo		Corpo hídrico				Variáveis de estado	
	Lago	Reservatório	Rio	Estuário	Patogênicos	Eutrofização	DBO
EFDC	Χ	Χ	Х	Х		X	
CE-QUAL-W2	Χ	X	Χ	Χ	X	Χ	X
QUAL2E			Χ			Χ	
MIKE 11-WQ		Χ	Χ	Χ	Χ	Χ	Χ
WASP	Χ	X	Χ	Χ	X	Χ	X
AESOP	Χ	Χ	Χ	Χ	Χ	Χ	Χ
AQUASEA	Χ	Χ		Χ	Χ		Χ
C3	Χ	Χ	Χ	X	X	Χ	X
SOBEK		Χ	Χ		X	X	Χ

Fonte: Adaptado de Reis (2009).

A evolução dos modelos matemáticos para predizer a qualidade da água pode ser dividida em quatro fases principais, relacionadas com as capacidades computacionais disponíveis em cada período. De acordo com Silva (2003), a primeira fase considera todos os trabalhos publicados entre 1925 e 1960, com destaque para o modelo clássico de Streeter-Phelps. A partir da década de 60, a disponibilidade de programas computacionais possibilitou um grande avanço no desenvolvimento da modelagem matemática. O primeiro modelo avançado envolvia expressões numéricas com estruturas analíticas, possibilitando análises com geometrias complexas, cinéticas e simulações com variações temporais. No ano de 1970 observou-se o nascimento de um movimento ecológico, com foco na disponibilidade limitada dos recursos naturais. Isso fez com que problemas como a

eutrofização dos cursos hídricos passassem a ser considerados na modelagem matemática. A mais recente fase da modelagem matemática da qualidade da água de rios tem como foco o estudo dos impactos causados por substâncias tóxicas no meio aquático. Na Tabela 4 é apresentada a evolução dos modelos matemáticos.

Tabela 4 Evolução dos modelos matemáticos para predizer a qualidade da água

Ano	Evolução dos Modelos
Década de 90	Novas ferramentas matemáticas
Década de 80	Conhecimentos mais específicos de Ecossistemas
Década de 70	Modelos para simular eutrofização e Modelos para rios mais complexos
Década de 60	Fundamentação e direção de trabalhos para desenvolvimento de uma ampla classe de modelos
Década de 50	Modelos para rios
Década de 40	Modelos empíricos de nutrientes
Década de 20	Streeter-Phelps

Fonte: Adaptado de Romeiro (2003).

A escolha de um determinado modelo matemático de qualidade da água deve atender às necessidades de toda a bacia hidrográfica e não apenas contemplar trechos isolados do curso hídrico em evidência. A seguir são citados alguns importantes modelos de simulação da qualidade da água de cursos hídricos.

3.2.2 Modelo de Streeter-Phelps

No ano de 1925, os engenheiros americanos Streeter e Phelps apresentaram um modelo simplificado do processo de autodepuração de um curso hídrico poluído, levando em consideração o processo de reaeração atmosférica (McCARTIN; FORRESTER JR., 2002). Dentre os modelos básicos de qualidade da água testados e citados na literatura, a equação de Streeter-Phelps é a mais popular de todas devido à sua aplicação simples (FAN et al., 2012). Desde a publicação das equações do modelo de Streeter-Phelps, representativas do balanço de oxigênio dissolvido em cursos hídricos, muitos pesquisadores têm feito adaptações dessas equações, com o objetivo de expandir seu campo de aplicação. Mesmo com o surgimento de modelos muito mais complexos, as equações do modelo de Streeter-Phelps, formam a base dos modelos modernos (GOTOVTSEV, 2010).

De acordo com o modelo de Streeter-Phelps a concentração de oxigênio dissolvido num curso hídrico é dependente basicamente de dois fatores: consumo do oxigênio dissolvido pelos microorganismos aeróbios responsáveis pela oxidação da matéria orgânica presente no curso hídrico e entrada de oxigênio no meio aquático pelo processo de reaeração atmosférica. Tem-se que a taxa de redução da matéria orgânica presente na

água é diretamente proporcional à concentração da matéria orgânica existente num dado instante de tempo (GOTOVTSEV, 2010).

A principal característica do modelo de Streeter-Phelps se deve ao fato de considerar todos os poluentes presentes num curso hídrico, com base num único parâmetro, a demanda bioquímica de oxigênio, e considerar a velocidade de fluxo do curso hídrico como constante em toda sua extensão (McCARTIN; FORRESTER JR., 2002). Em condições de anaerobiose o modelo não é válido, pois prevê níveis de oxigênio dissolvido negativos (BEZERRA; MENDONÇA; FRISCHKORN, 2008).

O modelo de Streeter-Phelps é constituído por duas equações diferenciais ordinárias, sendo que uma modela a oxidação da parte biodegradável da matéria orgânica e a outra modela o oxigênio que está se solubilizando no meio aquático pelo processo de reaeração atmosférica (BEZERRA; MENDONÇA; FRISCHKORN, 2008). Essas equações são nomeadas, respectivamente, de equações de demanda bioquímica de oxigênio e de reaeração. Matematicamente, a cinética do déficit é representada como:

$$\frac{dL}{dt} = -K_1 L$$
 Eq. (2)

$$\frac{dD}{dt} = -K_1 L + K_2 D \tag{3}$$

E a concentração de oxigênio no tempo é dada por:

$$C(t) = C_s - D(t)$$
 Eq. (4)

Onde,

L - DBO última (mg L⁻¹);

D - déficit de oxigênio (mg L⁻¹);

t - tempo (dia);

K₁ e K₂ - coeficiente de desoxigenação e reaeração, respectivamente (dia⁻¹);

C(t) - concentração de OD no tempo (mg L⁻¹);

Cs - concentração de saturação de OD (mg L⁻¹);

D(t) - déficit de OD no tempo (mg L⁻¹).

Segundo Teles e Silveira (2006), o modelo clássico de Streeter-Phelps visa analisar, teoricamente, como o consumo de oxigênio dissolvido varia ao longo do espaço e do tempo, após o lançamento de determinada carga poluente. Sendo assim, para que se possa aplicar corretamente o modelo, torna-se necessário o conhecimento de alguns aspectos importantes, tais como a vazão do sistema estudado e da carga poluente, DBO e OD do

sistema estudado, DBO do efluente, K_1 (coeficiente de desoxigenação) e o K_2 (coeficiente de reaeração), características do sistema estudado e temperatura da água.

Considerando t=x/v, onde x é a posição em relação ao ponto de descarga do efluente (m) e v a velocidade média do fluxo da água (m s⁻¹), as soluções das Equações 2 e 3, introduzidas na Equação 4, resultam em:

$$C(t) = C_s - \left[\frac{K_1 L_0}{K_2 - K_1} \left(e^{\frac{-K_1}{v} x} - e^{\frac{-K_2}{v} x} \right) + \left(C_s - C_0 \right) e^{\frac{-K_2}{v} x} \right]$$
 Eq.(5)

Onde.

C₀ - concentração inicial de OD do rio (mg L⁻¹);

L₀ - DBO última inicial (mg L⁻¹);

D - Déficit de oxigênio (mg L⁻¹).

3.2.3 Coeficiente de desoxigenação (K₁) e coeficiente de reaeração (K₂)

O consumo de OD pode ser medido utilizando-se o teste de DBO, o qual é, basicamente, governado pelo K₁, que, por sua vez, varia de acordo com a composição e a concentração do material orgânico oriundo das fontes de poluição. O K₁ depende do tipo da matéria orgânica e do grau de tratamento, além da temperatura e da presença de substâncias inibidoras (VON SPERLING, 1996). A cinética de desoxigenação é descrita pela equação:

$$y = L_0 - (1 - e^{-K_1 - t})$$
 Eq. (6)

Onde,

t - tempo (dias);

K₁ - Coeficiente de desoxigenação (d⁻¹);

y - DBO exercida em um tempo t (mg L⁻¹).

Para Von Sperling (1996), a reaeração atmosférica corresponde à absorção de oxigênio atmosférico, cuja taxa de absorção é expressa por K₂ (coeficiente de reaeração), ou seja, ocorre à exposição da água ao oxigênio, provocando um intercâmbio de moléculas da fase líquida para a gasosa e vice-versa. K₂ pode ser estimado, numa faixa restrita de aplicação, pelas equações de O'Connor e Dobbins, Churchill e Owens, que são funções da velocidade média do fluxo na seção transversal do rio e da profundidade média do mesmo.

As equações de O'Connor e Dobbins, Churchill e Owens com a respectiva faixa de aplicação podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5 Equações de O'Connor e Dobbins, Churchill e Owens com a respectiva faixa de aplicação

aphoagao		
Pesquisador	Equação	Faixa de Aplicação
O'Connor e Dobbins (1958)	3,73 v ^{0,5} H ^{-1,5}	$0.6 \text{ m} \leq \text{H} < 4.0 \text{ m}$
		$0.05 \text{ m s}^{-1} \le v < 0.8 \text{ m s}^{-1}$
Churchiil (1962)	5,0 v ^{0,97} H ^{-1,67}	$0.6 \text{ m} \leq \text{H} < 4.0 \text{ m}$
		$0.8 \text{ m s}^{-1} \le v < 1.5 \text{ m s}^{-1}$
Owens (1976)	$5,3 \text{ v}^{0,67} \text{ H}^{-1,85}$	$0.1 \text{ m} \leq H < 0.6 \text{ m}$
		$0.05 \text{ m s}^{-1} \le v < 1.5 \text{ m s}^{-1}$

Notas: v: velocidade de fluxo do curso d'água (m s⁻¹); H: altura da lâmina d'água (m).

Fonte: Barros et al. (2011).

K₂ varia em função da temperatura, da velocidade e da profundidade do canal; contudo, fontes não pontuais de poluição interferem nas variações de fluxo do curso hídrico e, por consequência, no valor de K₂. Sendo assim, o valor de K₂ não é constante no trecho de um rio (REIS, 2009).

A turbulência de determinado curso hídrico, diretamente relacionada à sua vazão, desempenha um importante papel no processo de reaeração por ampliar a superfície de contato entre a água e a atmosfera. O estudo da intensidade turbulenta pode levar à consecução de modelos que auxiliem no processo de gerenciamento e monitoramento das bacias hidrográficas, determinando o potencial de autodepuração dos cursos hídricos. Após a determinação de K₂, é possível estimar o tempo necessário para que determinada carga poluidora seja reduzida a níveis aceitáveis para o meio em estudo (SZELIGA; ROMA, 2009).

Segundo Von Sperling (2007), K₁ é um parâmetro importante na modelagem do OD, sendo dependente das características da matéria orgânica, além da temperatura e da presença de substâncias inibidoras. O modelo matemático de Streeter-Phelps é mais sensível aos valores de K₂, pois seu valor tem forte influência nos resultados do balanço de OD no curso hídrico.

Segundo Barros et al. (2011), uma das consequências da poluição dos cursos hídricos por matéria orgânica é o decréscimo na concentração de OD oriunda da respiração dos microorganismos responsáveis pela degradação do material orgânico. A cinética de reaeração (K₂), a exemplo da cinética de desoxigenação (K₁), pode ser caracterizada como uma reação de primeira ordem, na qual a taxa de absorção de oxigênio é diretamente proporcional ao déficit existente deste gás, segundo a seguinte equação:

$$\frac{dD}{dt} = -K_2 * D$$
 Eq. (7)

Onde,

```
D - déficit de OD (mg L<sup>-1</sup>);
t - tempo (dias);
K<sub>2</sub> - coeficiente de reaeração.
```

Na modelagem matemática, a escolha de K_1 e K_2 remete à seleção da curva integral que melhor representa a realidade do sistema, ou seja, aos valores de K_1 e K_2 que forneçam o melhor ajuste possível do modelo matemático ao curso hídrico em análise. Entretanto, não existe nenhum método de determinação que forneça valores que se ajustem perfeitamente à realidade de um corpo hídrico qualquer (BEZERRA; MENDONÇA; FRISCHKORN, 2008).

3.2.4 Cinética de reações

Grande parte das reações que ocorrem em um curso hídrico é lenta, e a consideração de sua cinética é importante. As reações de ordem zero e de primeira ordem são frequentemente encontradas na modelagem da qualidade da água de rios. A ordem de reação não necessita ser um número inteiro, sendo que a determinação em laboratório das taxas de degradação de certos compostos industriais pode conduzir a ordens fracionárias (VON SPERLING, 2007).

As reações de ordem zero são aquelas em que a concentração de dada espécie é mudada numa taxa constante no tempo, decaindo linearmente. As reações de primeira ordem são aquelas nas quais a taxa de mudança da concentração da substância é proporcional à primeira potência da concentração. No caso da degradação, a concentração decai exponencialmente. A reação de segunda ordem possui uma taxa de reação proporcional ao quadrado da concentração do reagente. Nas reações de segunda ordem pequenas mudanças na concentração da substância podem afetar consideravelmente a taxa de reação (PATZA, 2006). A Figura 3 ilustra o decaimento da concentração de matéria orgânica pelo tempo de reação para as reações de ordem zero e primeira ordem.

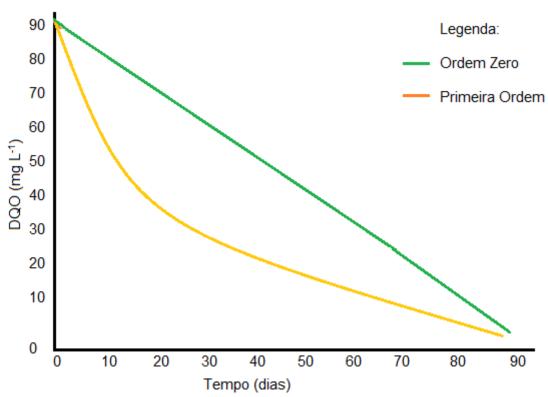


Figura 3 Cinética de ordem zero e primeira ordem.

Fonte: Adaptado de PATZA (2006).

Segundo Gotovtsev (2010), as reações de primeira ordem são aquelas nas quais a taxa de reação é dependente da concentração do reagente em um dado instante de tempo. Assim, ao longo do percurso de um curso hídrico, a taxa de redução da concentração da matéria orgânica é diretamente proporcional a sua concentração no tempo. Para uma reação de primeira ordem, tem-se:

$$-\frac{dC_{DQO}}{dt} = kC_{DQO}$$
 Eq. (8)

Trata-se de uma reação de primeira ordem, pois a concentração de DQO encontrase elevada ao expoente 1. Nesta equação, $\frac{dC_{DQO}}{dt}$ representa a taxa temporal de decomposição da matéria orgânica. A constante de velocidade k para as reações de primeira ordem tem dimensional de $[T]^{-1}$. Separando as variáveis, a equação anterior pode ser integrada entre limites:

$$\int_{C_{DQO}}^{C_{DQO}} - \frac{dC_{DQO}}{C_{DQO}} = \int_{0}^{t} kdt$$
 Eq. (9)

$$-\ln C_{DQO} + \ln C_{DQO_0} = k(t-0)$$
 Eq. (10)

$$\ln(\frac{C_{DQO_0}}{C_{DQO}}) = -kt$$
 Eq. (11)

A partir desta equação, fazendo um gráfico de $\ln \frac{C_{DQO_0}}{C_{DOO}}$, em função do tempo, o

coeficiente angular é o termo k, o que permite determinar experimentalmente a constante de velocidade de reação. Se o coeficiente de determinação (R²) for elevado (próximo a 1), conclui-se que a cinética de decomposição da matéria orgânica é explicada por uma reação de primeira ordem.

A representação da reação de primeira ordem para a modelagem da cinética de decomposição da matéria orgânica ocorre mais por conveniência do que propriamente por ser a mais adequada. Como a oxidação da matéria orgânica ocorre em condições naturais, sendo uma interação complexa entre a diversidade de bactérias e um substrato orgânico heterogêneo, não existe controle das condições ambientais para a ocorrência da reação. Assim, o modelo de primeira ordem pode subestimar o impacto do consumo do oxigênio total por um efluente. Contudo, de acordo com Fia et al. (2007), o modelo de primeira ordem tem sido amplamente empregado, com bons resultados, por gestores de qualidade da água, para descrever a desoxigenação proporcionada pelos resíduos orgânicos lançados em corpos hídricos receptores.

3.2.5 Modelo QUAL2E

Dentre os modelos matemáticos de qualidade da água existentes, o modelo QUAL2E, desenvolvido e lançado pela USEPA (United States Environmental Protection Agency) em 1985, é um dos mais citados na literatura, devido a sua elevada popularidade e aplicabilidade (SONG; KIM, 2009). O modelo QUAL2E é um modelo utilizado em estado estacionário ou dinâmico, sendo este uma versão mais recente do modelo QUAL-II (COX, 2003). Em estado estacionário, o modelo é utilizado para avaliar o impacto do lançamento de uma carga poluente no corpo receptor. Dinamicamente, o modelo permite determinar os efeitos das variações dos dados meteorológicos e das mudanças da concentração de oxigênio dissolvido, sobre a qualidade da água do curso hídrico em análise (PALMIERI; CARVALHO, 2006).

Segundo Oppa (2007), o modelo QUAL2E é um modelo de qualidade da água abrangente e versátil, podendo simular até 15 constituintes de qualidade da água: oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, temperatura, algas, amônia, nitrito, nitrato, nitrogênio orgânico, fósforo orgânico, fósforo dissolvido, coliformes, três substâncias conservativas e uma arbitrária não conservativa.

O QUAL2E é um modelo matemático unidimensional, disponível como software de uso livre, utilizado para determinar a qualidade da água de cursos hídricos. A aplicabilidade do modelo é restrita para valores constantes de velocidade de fluxo do curso hídrico e vazão de lançamento da carga poluente (PALMIERI; CARVALHO, 2006). Além disso, o modelo desconsidera a morte de algas como um fator de incremento da concentração da demanda bioquímica de oxigênio no corpo receptor, o que limita sua aplicabilidade para grandes cursos hídricos (PARK; LEE, 2002).

Segundo Kanapik et al. (2008), a modelagem utilizando o modelo QUAL2E é realizada com base em dois componentes básicos: equações representativas do processo de escoamento e equações representativas de transporte de massa, que retratam a variação da concentração da variável de qualidade da água em evidência. O modelo utiliza dois mecanismos para o transporte de poluentes: advecção e dispersão. O balanço de massa que o modelo utiliza para calcular as concentrações das variáveis de qualidade de água simuladas é apresentado na Equação 12:

$$V\frac{\partial c}{\partial t} = \partial \left(\underbrace{AxD_L \frac{\partial c}{\partial x}}_{Qx}\right) dx - \partial \underbrace{\left(Ax\overline{U}c\right)}_{Qx} dx + V\frac{dc}{dt} \pm Fe$$
 Eq. (12)

Em que:

V refere-se ao volume, C é a concentração da variável, A_x é a área da seção transversal de cada elemento computacional, D_L é coeficiente de dispersão longitudinal, U é a velocidade média de escoamento e F_e refere-se às fontes externas (entradas ou retiradas).

3.2.6 Modelo CE-QUAL-W2

O modelo CE-QUAL-W2 é bidimensional e hidrodinâmico, sendo utilizado para a modelagem da qualidade da água de rios, lagos, reservatórios e estuários (OSTFELD; SALOMONS, 2005). Novos aperfeiçoamentos originaram versões mais atualizadas. A mais recente é a versão 3.2 (V 3.2), com capacidade de modelar bacias hidrográficas inteiras, interligando rios a lagos, reservatórios e/ou estuários. Esse modelo simula 21 componentes, além da temperatura que está incluída nos cálculos hidrodinâmicos devido a sua influência na densidade da água (OPPA, 2007).

CE-QUAL-W2 é um modelo básico para simular o processo de eutrofização dos cursos hídricos, levando em consideração parâmetros como nutrientes, algas, temperatura, oxigênio dissolvido e matéria orgânica. Cálculos hidrodinâmicos permitem previsões da elevação da superfície da água, da velocidade e da temperatura (OSTFELD; SALOMONS, 2005). A qualidade da água de vários cursos hídricos receptores de cargas poluentes foi

modelada utilizando o modelo CE-QUAL-W2 (ZHANG et al., 2008). Existem mais de 1000 aplicações desse modelo em todo o mundo (XU; GODREJ; GRIZZARD, 2007).

O modelo CE-QUAL-W2 (V 3.2) utiliza as equações derivadas dos princípios de conservação de massa e quantidade de movimento necessário para descrever os fenômenos de transportes (SOUZA, 2006). Para o módulo hidrodinâmico tem-se a equação do movimento:

$$\frac{\partial ub}{\partial t} = \frac{\partial uub}{\partial x} + \frac{\partial wub}{\partial z} = 1 \frac{1}{\rho} \frac{\partial bp}{\partial x} + \frac{\partial \left(bA_x \frac{\partial u}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(bA_z \frac{\partial u}{\partial z}\right)}{\partial z}$$
Eq. (13)

Onde:

u - velocidade média longitudinal (m s⁻¹);

x - coordenadas cartesianas longitudinais (m);

w - velocidade média vertical (m s⁻¹);

z - coordenadas cartesianas verticais (m);

t - tempo (dia);

b - largura do curso hídrico (m);

ρ - densidade (kg m⁻³);

p - pressão (Pa);

A_x - viscosidade turbulenta na direção longitudinal (m² s⁻¹);

A_z - viscosidade turbulenta na direção vertical (m² s⁻¹).

Para a Equação de Transporte das variáveis de qualidade da água, tem-se:

$$\frac{\partial b\phi}{\partial t} = \frac{\partial ub\phi}{\partial x} + \frac{\partial wb\phi}{\partial z} - \frac{\partial \left(bD_x \frac{\partial \phi}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(bD_z \frac{\partial \phi}{\partial z}\right)}{\partial z} = q_\phi b + S_\phi b$$
 Eq. (14)

Onde:

Φ - concentração média transversal do elemento (kg m⁻³);

u - velocidade média longitudinal (m s⁻¹);

x - coordenadas cartesianas longitudinais (m);

w - velocidade média vertical (m s⁻¹);

z - coordenadas cartesianas verticais (m);

t - tempo (dia);

b - largura do corpo hídrico (m);

D_x - coeficiente longitudinal de dispersão do constituinte e temperatura (m² s⁻¹);

D_z - coeficiente vertical de dispersão do constituinte e temperatura (m² s⁻¹);

 q_{Φ} - taxa de carga de entrada e saída lateral do constituinte (kg m⁻³ s⁻¹); S_{Φ} - taxa de perdas ou ganhos das médias laterais do constituinte (kg m⁻³ s⁻¹).

O modelo CE-QUAL-W2 (V 3.2) baseia-se na solução numérica de diferenças finitas das equações que norteiam os processos de transporte, temperatura e constituintes dissolvidos. O esquema numérico de diferenças finitas é mapeado numa grade computacional que permite ao modelador descrever o curso hídrico em camadas, em relação à profundidade e trechos ao longo da direção longitudinal. Os dados de entrada do modelo são: declividades, orientação e largura das seções do curso hídrico, condições de contorno não permanentes (vazão, concentração de substâncias dissolvidas e temperatura dos tributários pontuais e distribuídos), dados meteorológicos e parâmetros cinéticos e hidráulicos (SOUZA, 2006).

3.2.7 Modelo Mike11

O modelo Mike11 foi desenvolvido pelo Danish Hydraulic Institute (DHI), sendo amplamente comercializado nos países da Europa. É bastante utilizado por profissionais da Agência Ambiental da Inglaterra e Gales (EA, Environment Agency) que trabalham com prevenções de enchentes, sendo também usado como modelo de qualidade da água, como parte da metodologia do Gerenciamento da Poluição Urbana, onde é empregado para avaliar o impacto de descartes intermitentes em rios e estuários (LEITE, 2004).

Esse modelo fornece uma aproximação versátil e abrangente em hidrodinâmica e modelagem de rio, com amplo campo de aplicabilidade. Os principais usos desse modelo são: (i) análise de risco de inundação; (ii) previsão de inundação em tempo real; (iii) avaliação da qualidade da água em rios, reservatórios e áreas alagadas; (iv) previsão de qualidade de água e rastreamento de poluentes; (vi) transporte de sedimentos e morfologia de rios; (vii) integração da água superficial e subterrânea para análise de água (OPPA, 2007).

Diante dessas aplicações, Lucas et al. (2010) afirmam que o modelo Mike11 foi desenvolvido para simular as variações nas descargas e no nível da água em rios como resultado da precipitação ocorrida na bacia hidrográfica, e as entradas e saídas das condições de contorno (fronteiras) do rio. Todos os cálculos que o modelo exige para simular uma previsão são feitos automaticamente, utilizando-se um número individual de módulos.

O módulo chuva-vazão é um modelo determinístico, conceitual e simples, representando a fase terrestre do ciclo hidrológico. O módulo hidrodinâmico contém cálculos da diferença finita implícita de fluxos dinâmicos nos rios baseado nas equações de Saint Venant (LUCAS et al., 2010), descritas a seguir:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} + h \frac{\partial u}{\partial x} = 0$$
 Eq. (15)

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + g \frac{\partial h}{\partial y} = g(S_0 - S_f)$$
 Eq. (16)

Onde:

t - variável independente relativa ao tempo (dia);

x - variável independente relativa à direção do escoamento (m);

u - velocidade média de escoamento (m s⁻¹);

g - aceleração da gravidade (m s⁻²);

h - espessura da lâmina líquida (m);

S₀ - declividade média da calha fluvial ou do fundo do canal (m m⁻¹);

S_f - declividade da linha de energia (m m⁻¹).

O modelo MIKE11 é unidimensional e permite a simulação de fluxos dinâmicos em redes ramificadas e em circuitos fechados. Embora o seu esquema considere as condições de fluxo homogêneas dentro do canal, ele possibilita a simulação de fluxo sobre estruturas como represas (LEITE, 2004).

3.2.8 Modelo WASP

O modelo WASP (Water Analysis Simulation Program – Programa de Simulação de Análise de Água), foi desenvolvido para simular os processos de hidrodinâmica e qualidade da água em uma, duas ou três dimensões, objetivando avaliar o destino e transporte de contaminantes convencionais e tóxicos. O modelo WASP tem sido constantemente utilizado em conjunto com o modelo SWMM, principalmente nos Estados Unidos e na América Latina (KANNEL et al., 2011).

O modelo WASP7 é uma versão atualizada do modelo WASP, desenvolvido no ano de 1970. É um modelo hidrodinâmico de sistemas aquáticos. Permite que o usuário estude o impacto de diferentes poluentes sobre a qualidade da água de diferentes meios aquáticos. Os processos de advecção, dispersão e carga difusa e pontual são modelados. Os constituintes modelados são: nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, algas, produtos químicos orgânicos, metais, mercúrio, agentes patogênicos e temperatura (OPPA, 2007). A aplicabilidade do modelo WASP7 é ampla. Pode ser utilizado para avaliar inúmeros impactos causados a rios, córregos, lagos, lagoas, estuários e águas costeiras (KANNEL et al., 2011).

3.2.9 Modelo QUAL-UFMG

O modelo QUAL-UFMG, desenvolvido para o ambiente computacional da planilha Excel®, possibilita a modelagem da qualidade da água de rios, baseando-se nas características do modelo QUAL2E, desenvolvido pela USEPA. Esse modelo possibilita a simulação rápida e simples do oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio total e suas frações, e coliformes (PASSOS, 2012).

Segundo Costa e Teixeira (2010), o modelo QUAL-UFMG é unidimensional, adequado para rios com vazões baixas e escoamentos em regime permanente, pois essas condições não favorecem o fenômeno de dispersão longitudinal. De acordo com Von Sperling (2007), o modelo QUAL-UFMG é mais simples que o modelo QUAL2E. As principais simplificações se devem à integração numérica pelo método de Euler, a desconsideração da dispersão longitudinal e a não inclusão da modelagem de algas e todas as suas inter-relações com os demais constituintes.

A aplicação do modelo QUAL-UFMG, ocorre com base em quatro planilhas básicas (MOURÃO JÚNIOR, 2010), sendo:

- 1ª FórmulasCoefic: planilha que contém todas as equações utilizadas e os valores usuais dos coeficientes das equações utilizadas na modelagem;
- 2ª DiagramaUnifilar: planilha destinada ao usuário para detalhar o diagrama unifilar do rio que está sendo modelado;
- 3ª RioPrincipal: contém a modelagem do rio principal, onde os cálculos são processados e os resultados apresentados;
- 4ª Tributário1: Caso algum tributário do rio principal seja modelado, esta planilha correspondente é utilizada, e os resultados são transportados para a planilha RioPrincipal.

De acordo com Mourão Júnior (2010), o modelo QUAL-UFMG assume o escoamento uniforme em condutos livres, com base nestes pressupostos e na utilização do Coeficiente de Rugosidade, dado por:

$$U = 1/n(R_h^{2/3}i^{1/2})$$
 Eq. (17)

combinado com a Equação da Continuidade:

$$U = Q/A$$
 Eq.(18)

Obtém-se a equação de Manning, uma das bases do modelo:

$$Q = 1/n \left(A R_h^{2/3} i^{1/2} \right)$$
 Eq.(19)

Onde:

```
Q - vazão (m³ s⁻¹);
A - área da seção transversal (m²);
R<sub>h</sub> - Raio hidráulico (m);
i - declividade (m m⁻¹);
n - Coeficiente de Rugosidade de Manning.
```

O modelo QUAL-UFMG incorpora os fenômenos envolvidos no balanço de oxigênio dissolvido, modelando-os em condições de anaerobiose, considerando a sedimentação da matéria orgânica, o consumo de oxigênio dissolvido pela nitrificação, as cargas internas sem vazão e as cargas externas. Os resultados fornecidos pela simulação do modelo são apresentados na forma de tabelas e gráficos (PAULA, 2011).

3.3 Calibração de modelos de qualidade da água

A confiabilidade dos resultados apresentados por um modelo matemático de qualidade da água depende diretamente da forma como o mesmo foi calibrado (HUANG; LIU, 2010). Segundo Fitzpatrick (2009), a calibração é um processo pelo qual um modelo e seus coeficientes associados são ajustados para reproduzir da melhor forma possível os dados observados. Diante disso, Freni; Mannina e Viviani (2011) afirmam que, ao trabalhar com modelos complexos, abordagens clássicas de calibração podem se tornar um problema para a confiabilidade dos resultados obtidos.

Durante muito tempo, procedimentos de tentativa e erro foram utilizados no processo de calibração de modelos matemáticos de qualidade da água; contudo, este método pode resultar em estimativas pouco confiáveis dos valores dos parâmetros analisados. Além disso, poucos estudos têm sido relatados na literatura sobre a estimativa de parâmetros específicos (MUNAVALLI; KUMAR, 2005).

Nos últimos anos, vários protocolos têm sido propostos para a calibração de modelos matemáticos. Todos estes protocolos salientam a necessidade prévia de definir o objetivo da calibração e verificar a qualidade dos dados para que os resultados sejam satisfatórios (MARTIN; AYESA, 2010).

Em cursos hídricos de baixa vazão, o processo de calibração de modelos simples é limitado pela escassez de dados disponíveis, o que se deve principalmente à dificuldade de medir os parâmetros de entrada do modelo, sem que ocorram erros de medição. Além disso, o modelo torna-se mais sensível a pequenas variações nos parâmetros de entrada, o que é acentuado em áreas urbanizadas, devido à elevada quantidade de entradas ao longo do curso hídrico.

Ao lidar com técnicas complexas de modelagem no contexto de dados limitados, abordagens clássicas de calibração podem levar a vários conjuntos de parâmetros igualmente consistentes, tornando difícil a previsão de resultados com elevado grau de confiabilidade (MANNINA; VIVIANI, 2010).

3.4 Análise de incerteza e validação de modelos matemáticos

A robustez dos modelos matemáticos, associada à incerteza relacionada aos resultados modelados, é pouco evidenciada na literatura atual (GUO; MURPHY, 2012). A modelagem de fenômenos naturais apresenta variabilidade em seus resultados, dando uma insegurança sobre a qualidade do ajuste do modelo a um sistema real. Diante disso, a correta análise estatística dos resultados obtidos fornece ao usuário uma segurança da qualidade de ajuste do modelo.

De acordo com Costa e Teixeira (2011) e Larentis (2004), existem restrições que devem ser consideradas quando se faz o uso de modelos matemáticos, onde os valores das variáveis de entrada do modelo devem ser ajustados para que os resultados observados representem corretamente a concentração de poluentes existentes no curso hídrico analisado. Assim, diante das imprecisões relacionadas aos resultados obtidos, existe a necessidade de inserir métodos que permitam a avaliação das incertezas nos parâmetros e variáveis de entrada.

Os principais componentes responsáveis pela incerteza nos dados de entrada de um modelo são erros relacionados a estimativa de um dado de entrada, amostragem, medição, calibração ou análise de laboratório, transcrição ou transferência de resultados de análises ou medições, e estimativa de dados de entrada futuros (VON SPERLING, 2007).

O processo de validação de um modelo matemático é realizado para comprovar que os coeficientes adotados nas etapas anteriores apresentam uma precisão satisfatória. Neste sentido Abaurrea et al. (2011) afirmam que o processo de validação tem como principal objetivo verificar se os pressupostos do modelo estão corretos, pois do contrário, as conclusões obtidas não seriam aceitas.

Neste sentido Fitzpatrick (2009) afirma que a validação é um processo pelo qual um código de computador e seus algoritmos associados são verificados para garantir que matematicamente estejam corretos e, além disso, é um meio de observar se os balanços de massas são mantidos ao longo do tempo.

No processo de construção de modelos matemáticos é necessário que ocorra também a análise de sensibilidade do modelo, em que é possível verificar o quanto as variáveis principais variam de comportamento, considerando uma variação em seus parâmetros (SAUZEN; SAUZEN, 2010).

Segundo Vanni et al. (2009), os parâmetros utilizados em um modelo variam no mundo real, logo, se faz necessário avaliar o impacto destas variações nos resultados encontrados. Existem três tipos principais de análise de sensibilidade: univariada, multivariada e análise de Monte Carlo. No primeiro caso, varia-se somente um parâmetro por vez, já no segundo, a variação de mais de um parâmetro é feita simultaneamente. A análise de Monte Carlo varia todos os parâmetros ao mesmo tempo, realizando centenas de simulações com as possíveis combinações de valores. Enquanto as primeiras análises citadas nos mostram a sensibilidade do modelo a parâmetros específicos, a última nos mostra a robustez global do modelo, ou seja, mostra a influência da variação de todos os parâmetros de entrada do modelo na capacidade preditora do mesmo.

3.5 Utilização de modelos matemáticos como ferramenta de apoio a gestão pública

Para auxiliar na gestão, no controle e na proteção dos recursos hídricos é importante a utilização de ferramentas que possibilitem a análise e o prognóstico da qualidade da água. Os modelos matemáticos de qualidade da água são utilizados para estes fins, possibilitando a simulação do processo de autodepuração e, por consequência, auxiliando na tomada de decisões referente ao gerenciamento dos recursos hídricos (OPPA, 2007). Nesse sentido, Campolongo; Cariboni e Saltelli (2007) afirmam que, na atualidade, o uso de modelos matemáticos de qualidade da água como instrumento de apoio informativo tornou-se essencial no processo de tomada de decisões.

A gestão dos recursos hídricos é regulada por considerações de segurança pública, econômica e ambiental. Assim, de acordo com Lima (2001), é necessário ter uma base sólida de dados para a correta gestão dos recursos hídricos, evitando o gerenciamento de algo que não se conhece.

Segundo Larentis (2004), a modelagem matemática de qualidade da água pode auxiliar na gestão dos recursos hídricos de uma bacia hidrográfica. Para isso, é necessário que o modelo seja capaz de simular diferentes cenários de desenvolvimento na bacia, considerando tanto fontes pontuais quanto difusas de poluição. Assim, o modelo utilizado tem o potencial de indicar onde é necessário concentrar esforços no planejamento e na tomada de decisões, tendo em vista os cenários futuros gerados.

Lindim, Pinho e Vieira (2008) afirmam que a utilização de modelos numéricos para a avaliação e a previsão de diferentes cenários tornou-se indispensável para os gestores gerirem o uso da água em bacias hidrográficas, em função da sua quantidade e da sua qualidade. Assim, a gestão otimizada dos recursos hídricos implica na aplicação de diferentes tipos de modelos matemáticos capazes de simular cenários futuros.

A aplicação de modelos matemáticos de qualidade da água na gestão dos recursos hídricos é amplamente encontrada na literatura nacional: modelo QUAL2E na bacia

hidrográfica do Rio Vacacaí Mirim- RS (OPPA, 2007), e bacia hidrográfica do Rio Monjolinho- SP (REZENDE, 2011); modelos unidimensional e bidimensional na bacia hidrográfica do Rio Jucu- ES (RODRIGUES; REIS, 2010); e modelo QUAL-UFMG na bacia hidrográfica do Rio Piracicaba- MG (MOURÃO JÚNIOR, 2010).

3.6 Delineamento composto central (DCC)

O número de planejamentos experimentais fatoriais necessários para a realização de uma pesquisa científica depende principalmente do número de variáveis independentes a serem estudadas. A escolha do planejamento adequado é função direta do número de variáveis independentes envolvidas no estudo, da disponibilidade de matéria-prima, da viabilidade do número de ensaios a serem realizados e do custo envolvido no processo. Entretanto, existe um número mínimo de ensaios que devem ser realizados conforme o número de fatores que se deseja estudar, para que a análise estatística e a interpretação dos resultados não fiquem comprometidas (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Na maioria dos estudos por superfície de resposta, a relação entre a variável resposta e os fatores é desconhecida. A qualidade de estimativa dos parâmetros depende basicamente do método de estimação utilizado (mínimos quadrados ou máxima verossimilhança) e da correta coleta de dados. Dentre os delineamentos mais econômicos, os compostos centrais (DCCs) destacam-se, dada a economia das combinações planejadas (MENDONÇA, 2012).

Diante disso, tem-se desenvolvido várias técnicas que permitem a redução do número de pontos experimentais no decorrer de estudos, nos quais a técnica que utiliza os delineamentos compostos merece especial destaque (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001). O DCCR (Delineamento Composto central Rotacional) foi descrito por Box e Wilson no ano de 1951, sendo atualmente o método mais empregado para a montagem de modelos de segunda-ordem. O número total de ensaios necessários para o DCCR é 2^k + 2k + n, sendo que 2^k corresponde aos ensaios fatoriais, 2k aos pontos axiais e n as réplicas do ponto central, com k sendo o número de variáveis independentes (YI et al., 2010). Normalmente os pontos centrais são repetidos para calcular o erro puro da experiência, o qual possibilita verificar a qualidade da repetibilidade do processo (SHEN; ZHANG; BJERG, 2012). Diferentemente do DCCR, os pontos axiais não estão inclusos no delineamento de tratamentos quando se utiliza um DCC, o que diminui os ensaios experimentais.

Dentre os delineamentos padrões, os delineamentos compostos mostram grande eficiência por possuírem características interessantes para a busca do ponto que dê a resposta ótima (DCCR), aplicando experimentos fatoriais 2^k ou fração-experimento de primeira ordem (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001).

Nesse mesmo sentido, de acordo com Perázio (2010), os DCCs pertencem a uma classe de delineamentos eficientes, os quais requerem poucos ensaios para sua realização e possuem características desejáveis, como: (i) utilização de um menor número de combinações em relação aos fatoriais completos; (ii) flexibilidade e disponibilidade de diversas variedades de DCCs que permitem sua utilização em diferentes regiões de interesse experimental; e (iii) os pontos fatoriais são os únicos pontos que contribuem para a estimativa da interação dos fatores.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Módulo experimental

Para a realização do estudo utilizou-se um banho-maria, fabricado em aço inoxidável, com medidas de 800 mm de comprimento, 400 mm de altura e 200 mm de largura, com controle de aquecimento na faixa de 28 a 120 °C, acoplado a um jar test (Floc Control III, Poli Control). Para o controle de temperaturas inferiores a 28 °C, realizou-se a recirculação da água contida no interior do banho-maria por um sistema de refrigeração, o qual possuía um termostato regulável para atingir a temperatura desejada.

Para diminuir a transferência de calor por convecção, da água para o ambiente, foram adicionados flocos de isopor no interior do banho-maria. Dessa forma, o banho-maria possibilitou o controle da temperatura, de modo a obter temperaturas semelhantes às encontradas em condições naturais e o jar test possibilitou a simulação da velocidade de fluxo encontrada em condições naturais por intermédio da velocidade de rotação (agitação), conforme pode ser observado na Figura 4.



Figura 4 Módulo experimental.

4.2 Efluente sintético

Os ensaios foram realizados utilizando-se um efluente sintético preparado com concentrações definidas de macro e micronutrientes, conforme pode ser observado na Tabela 6. O efluente sintético era constituído de proteínas, carboidratos, lipídeos e sais minerais. As proteínas representavam 50% da DQO, sendo obtidas pela adição de extrato de carne. Os carboidratos representavam 40% da DQO, sendo subdivididos em sacarose, amido comercial e celulose, contribuindo respectivamente em 20, 60 e 20% para a fração de

carboidratos. Os lipídeos representavam 10% da DQO, sendo obtidos exclusivamente pela adição de óleo de soja.

Tabela 6 Composição do efluente sintético utilizado nos ensaios de autodepuração

rabcia o Comp	osição u	o chacille similetico atilizado nos crisale	o de adiodeparação
Composto	% da	Fonte	Concentração para DQO de
	DQO		500 mg L ⁻¹
Proteínas	50%	Extrato de carne, 100%	1,17 mL L ⁻¹
Carboidratos	40%	Sacarose, 20%	36,0 mg L ⁻¹
		Amido Comercial, 60%	112,0 mg L ⁻¹
		Celulose, 20%	41,0 mg L ⁻¹
Lipídios	10%	Óleo de soja, 100% (emulsionado com 3 gotas de detergente).	0,056 mL L ⁻¹
Sais minerais	-	Solução de NaCl com 50,0 g L ⁻¹ Solução de MgCl ₂ .6H ₂ O com 1,4 g L ⁻¹ Solução de CaCl ₂ .2H ₂ O com 0,9 g L ⁻¹	5,0 mL L ⁻¹ 5,0 mL L ⁻¹ 5,0 mL L ⁻¹

Fonte: Torres (1992).

A simulação da alcalinidade foi obtida através da adição de 200 mg L⁻¹ de bicarbonato de sódio (NaHCO₃). O substrato foi enriquecido também com soluções de sais minerais (NaCl, MgCl₂.6H₂O e CaCl₂.2H₂O). Torres (1992) pesquisou as concentrações aproximadas destes constituintes no esgoto sanitário real, com o intuito de sintetizar um substrato com características semelhantes.

Visando simular concentrações de matéria orgânica encontrada em condições naturais, considerando o ponto de diluição de um efluente líquido em um curso hídrico receptor, para um lançamento pontual único, o efluente sintético foi diluído na proporção de 1:10. Dessa forma, todos os ensaios cinéticos foram conduzidos a partir de uma concentração inicial de DQO de 50 mg L⁻¹. Para manter as mesmas condições na condução de todos os ensaios, a cada novo ensaio preparou-se um novo efluente sintético, com a mesma composição. Todos os ensaios foram realizados em triplicata, com um volume inicial de 2 L.

4.3 Métodos analíticos

Realizou-se a caracterização do efluente sintético bruto através da análise dos parâmetros DQO (Método 5220D; APHA, 2005), DBO (Método 5210B; APHA, 2005), pH (pHmetro de bancada, marca Hanna, modelo DM-23), e turbidez (turbidímetro, marca Tecnopon).

Através do controle das variáveis velocidade de fluxo e temperatura, avaliou-se a cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica, com a análise dos parâmetros OD e DQO, a partir de uma concentração inicial de DQO de 50 mg L⁻¹. O parâmetro OD foi

medido utilizando-se uma sonda multiparâmetros (marca Hanna, modelo HI 769828). O processo de calibração da sonda para determinação da concentração de OD ocorre em ar saturado com a solução de calibração (HI 9828-25). Para a determinação do parâmetro DQO utilizou-se o Método Colorimétrico (Método 5220D), preconizado por APHA (2005). Como as análises de DBO e DQO quantificam indiretamente a quantidade de matéria orgânica presente em uma amostra, optou-se pela análise de DQO para descrever a cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica, devido à praticidade e à redução do tempo gasto na análise química.

4.4 Delineamento de tratamentos

Os efeitos da velocidade de fluxo e da temperatura sobre a cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica foram avaliados utilizando-se um DCC, ou seja, um esquema fatorial de tratamentos 2^2 , incluindo 4 ensaios fatoriais e 3 repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios. Na Tabela 7 observa-se a matriz do delineamento de tratamentos com os valores codificados e reais dos fatores em estudo, sendo os valores reais definidos a partir de análises preliminares.

Tabela 7 Matriz do delineamento dos tratamentos

Ensaio	Fator 1	Fator 2	Temperatura (°C)	Velocidade de fluxo (m s ⁻¹)
1	+1	-1	28	0,29 (90 rpm)
2	-1	-1	20	0,29 (90 rpm)
3	+1	+1	28	0,87 (280 rpm)
4	-1	+1	20	0,87 (280 rpm)
5	0	0	24	0,58 (185 rpm)
6	0	0	24	0,58 (185 rpm)
7	0	0	24	0,58 (185 rpm)

Os valores de temperatura e velocidade de fluxo foram definidos com base em análises realizadas nas águas do Rio Alegria, localizado no perímetro urbano do município de Medianeira-PR. Para determinar os valores de temperatura, mediu-se a temperatura da água do curso hídrico em diferentes pontos e horários do dia, utilizando-se termômetro graduado na escala Celsius. As medições de temperatura ocorreram no mês de janeiro. O clima na cidade de Medianeira é subtropical úmido, com verões quentes e média anual de temperatura de 21 °C.

A velocidade de fluxo observada em condições naturais (m s⁻¹) foi simulada por intermédio da velocidade de rotação (rpm) obtida com a utilização do jar test. Para determinar os valores de velocidade de rotação, mediu-se a velocidade de fluxo em dois pontos distintos do Rio Alegria (alta e baixa velocidade de fluxo), utilizando-se flutuadores postos no eixo central do canal, com uma distância pré-fixada de 50 m. Assim, determinou-se a velocidade de fluxo do curso hídrico pela distância percorrida pelo flutuador no tempo

(m s⁻¹), sendo o procedimento realizado em triplicata. Fez-se a conversão da velocidade de fluxo em velocidade de rotação, possibilitando obter a turbulência observada em campo, com a utilização do jar test em laboratório, pela equação:

$$d = 2\pi . r$$
 Eq. (20)

Onde,

d - distância percorrida (m);

r - raio da haste do jar test (m).

Na Tabela 8 apresenta-se o cálculo detalhado da conversão realizada entre a velocidade de fluxo observada em condições naturais e a velocidade de rotação obtida em laboratório, com a utilização do jar test. Com base nesses valores de velocidade de fluxo, foram definidos os limites de velocidade de rotação empregados no estudo da cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica.

Tabela 8 Parâmetros utilizados para a conversão de velocidade de fluxo (m s⁻¹) em velocidade de rotação (rpm)

Características do curso hídrico/jar test	Valores específicos
Raio da haste do jar test (m)	0,03
Distância percorrida em uma rotação (m)	0,19
Fator de conversão (rpm/velocidade de fluxo)	0,0032
Velocidade de fluxo (m s ⁻¹) no ponto 1 (Rio Alegria)	0,83
Velocidade de fluxo (m s ⁻¹) no ponto 2 (Rio Alegria)	0,33
Velocidade de rotação (rpm) equivalente ao ponto 1	260
Velocidade de rotação (rpm) equivalente ao ponto 2	104

4.5 Ajuste estatístico dos dados experimentais

Todos os ensaios de autodepuração realizados tiveram uma duração de 15 dias, definidos com base em ensaios preliminares. Respeitando a cinética do processo, para cada ensaio do DCC foram retiradas alíquotas diárias em volume suficiente para análise do parâmetro DQO (2,5 mL). Antes da retirada das amostras, diariamente o volume de cada sistema foi completado com água destilada para o volume inicial de 2 L, objetivando corrigir a perda ocasionada por condições naturais de evaporação e volume de amostra gasto na análise do parâmetro DQO. Diariamente realizou-se a análise do parâmetro OD, antes da coleta para análise de DQO.

Como a análise do parâmetro DQO foi realizada diariamente, originou-se uma equação matemática representativa de cada dia de autodepuração (1, 2, 3,..., 15 dias). Dessa forma, fazendo o ajuste estatístico dos sete valores de DQO de cada dia de autodepuração (um representativo de cada uma das condições de temperatura e velocidade

de fluxo do delineamento principal), utilizando o programa Statistica (versão 7.0), foi possível obter os coeficientes do modelo matemático codificado, dado por:

DQO (mg L⁻¹)=
$$a_1 + a_2T + a_3V + a_4TV$$
 Eq. (21) Onde.

a - coeficientes ajustados a partir dos dados experimentais;

T - valor codificado da temperatura do rio;

V - valor codificado da velocidade de fluxo do rio.

A significância das equações representativas de cada dia de autodepuração foi avaliada utilizando-se a Análise de Variância (ANOVA) a 10% de significância. Assim, o modelo matemático proposto, que avalia a cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica é uma matriz, formada pelas quinze equações de autodepuração, conforme ilustrado na Figura 5:

$$DQO_{(1)} = a_{11} + a_{21}T + a_{31}V + a_{41}TV$$

$$DQO_{(2)} = a_{12} + a_{22}T + a_{32}V + a_{42}TV$$

$$DQO_{(3)} = a_{13} + a_{23}T + a_{33}V + a_{43}TV$$

$$\vdots$$

$$DQO_{(15)} = a_{1-15} + a_{2-15}T + a_{3-15}V + a_{4-15}TV$$

Figura 5 Modelo matemático proposto codificado.

4.6 Validação do modelo matemático proposto

Realizou-se a validação do modelo matemático proposto, com base em um ensaio cinético de autodepuração, conduzido nas condições de 26 °C e 0,38 m s⁻¹ (com velocidade de rotação equivalente de 120 rpm). O ensaio foi conduzido a partir de uma concentração inicial de matéria orgânica (em termos de DQO) de 30 mg L⁻¹. Diariamente realizaram-se coletas de efluente para análise do parâmetro DQO (Método 5220D; APHA, 2005), obtendose um valor de DQO remanescente para cada dia de autodepuração, comportamento característico da cinética de decomposição.

A partir do ensaio de validação obteve-se um valor real de DQO para cada dia de autodepuração (DQO remanescente observada) e, a partir da aplicação das equações do modelo matemático proposto, obteve-se um valor de DQO simulada para cada dia de autodepuração (DQO remanescente simulada).

A confiabilidade do modelo matemático proposto foi determinada pela aproximação entre os valores de concentração de DQO obtidos em condições reais e os valores simulados. De posse dos dados experimentais, realizou-se a análise de variância para o modelo matemático proposto (composto pelas quinze equações de autodepuração), para

verificar se o mesmo pode ser considerado estatisticamente significativo, e a análise de resíduos (diferença entre valores observados e simulados), pelos testes de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) e homoscedasticidade, com um nível de significância de 5%.

4.7 Análise de desempenho

Ao correlacionar os valores estimados com os medidos, foram considerados os seguintes indicadores estatísticos: precisão (coeficiente de correlação "r"), exatidão (índice de Willmott "d"), e índice de confiança ou desempenho ("c"). A precisão é dada pelo coeficiente de correlação, que indica o erro aleatório. A exatidão corresponde à discrepância entre os valores estimados e observados, dada pelo índice de concordância, representado pela letra "d". Quanto mais próximos de 1 forem os valores obtidos, maior é a concordância. O índice "d" é dado pela seguinte expressão:

$$d = 1 - \left[\sum (Pi - Oi)^2 / \sum (Pi - O| + |Oi - O|) \right]$$
 Eq. (22)

Onde,

Pi - valor estimado;

Oi - valor observado:

O - média dos valores observados.

Reunindo os índices de precisão e exatidão, gera-se um novo índice "c" (CAMARGO; SENTELHAS, 1997), expresso pela equação:

$$c = r * d$$
 Eq. (23)

Onde,

r - índice de precisão;

d - índice de exatidão.

O critério adotado para interpretar o desempenho dos modelos pelo índice "c" é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 Critério de interpretação do desempenho de modelos pelo índice "c"

Tabbia o Cittorio de interpretagas de decempenho de medeno pere indice o			
Valor de "c"	Desempenho		
> 0,85	Ótimo		
0,76 a 0,85	Muito bom		
0,66 a 0,75	Bom		
0,61 a 0,65	Mediano		
0,51 a 0,60	Sofrível		
0,41 a 0,50	Mau		
≤ 0,40	Péssimo		

Fonte: Camargo e Sentelhas (1997).

4.8 Aplicação do modelo (DQO relativa)

Para evitar a influência da concentração inicial de matéria orgânica (DQO) sobre a eficiência do modelo em descrever a cinética de decomposição, para concentrações diferentes da concentração inicial em que o modelo foi gerado (50 mg L⁻¹), utiliza-se a técnica de DQO relativa.

Para cada dia de autodepuração é obtido a partir da aplicação das equações do modelo matemático proposto um valor de DQO relativa, dado pela relação 1 ≥ DQO ≥ 0, onde a concentração inicial de matéria orgânica em termos de DQO relativa é 1. Para cada dia de autodepuração é obtido um valor de DQO relativa inferior a 1, característica da cinética de decomposição. Multiplicando-se os valores de DQO relativa pela concentração inicial de matéria orgânica, isto é, a concentração de matéria orgânica (em termos de DQO) que se deseja estudar a cinética de decomposição aeróbia, obtém-se o valor de DQO remanescente para cada dia de autodepuração. O cálculo de DQO relativa é feito de acordo com a equação:

$$\left(\frac{(DQO)}{(DQO)_0}\right) = 1 + \left[\left[\frac{(DQO)_1 - (DQO)_0}{50}\right] ... + \left[\frac{(DQO)_{15} - (DQO)_{14}}{50}\right]\right] * C_0$$
Eq. (24)

Onde,

DQO₁₋₁₅ - DQO remanescente em cada dia de autodepuração (mg L⁻¹);

 DQO_0 - DQO inicial (mg L⁻¹);

 C_0 - Concentração inicial de DQO medida no momento da diluição do efluente no curso hídrico (mg L^{-1}).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente sintético bruto

A eficiência do tratamento de efluentes agroindustriais por mecanismos biológicos é dependente basicamente de sua composição: quanto mais biodegradável for o efluente, maior será a remoção da carga orgânica e menores serão o custo e o tempo envolvidos com tratamentos físicos e químicos. Para que um efluente possa ser lançado em um curso hídrico receptor alguns parâmetros como, por exemplo, pH e turbidez, devem estar de acordo com a legislação ambiental vigente, de modo a não causar efeitos adversos sobre a qualidade da água e, por consequência, sobre a biodiversidade aquática.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores dos parâmetros referentes à caracterização do efluente sintético. O efluente apresentou pH próximo à neutralidade (7,36) e turbidez de 6,20 NTU. Efluentes de suinocultura, provenientes de unidades de terminação, apresentam pH próximo a 7,98 e turbidez de 35.520 NTU, muito superior ao efluente sintético utilizado no presente estudo (BELI; HUSSAR; HUSSAR, 2010). Efluentes provenientes do abate bovino apresentam, de acordo com Ribeiro; Sandri e Boêno (2013), turbidez aproximada de 118 NTU e pH de 7,70. Segundo Azzoli; Frinhani e Fabro (2011), valores de pH próximos de 7 indicam neutralidade e estão em conformidade com os padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011, sendo satisfatório para o desenvolvimento da fauna e da flora do ecossistema.

A relação DQO/DBO do efluente sintético é de 1,52, sendo, de acordo com Jardim e Canela (2004), facilmente biodegradável (relação DQO/DBO < 2,5). Schoenhals et al. (2007) obtiveram para efluente suíno, relação DQO/DBO semelhante à obtida no presente estudo, ao monitorar parâmetros físico-químicos no sistema de tratamento de resíduos provenientes de uma unidade produtora de leitões, utilizando reatores UASB, por um período de cinco semanas, sendo estas, respectivamente, de 1,94, 1,85, 1,78, 2,32 e 1,93.

Tabela 10 Caracterização do efluente sintético

Parâmetro	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	DQO/DBO	Turbidez (NTU)	рН
	50,00	33,00	1,52	6,20	7,36

5.2 Comportamento dos parâmetros demanda química de oxigênio e oxigênio dissolvido

Na Tabela 11, observa-se que nas condições de 28 °C e 0,29 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 90 rpm), a remoção de DQO do sistema foi de 85,30%, sendo que, quinze dias após o início do processo de autodepuração, a DQO inicial de 50 mg L⁻¹,

reduziu para 7,35 mg L⁻¹. Em apenas cinco dias de autodepuração 54,40% da DQO inicial já havia sido removida do sistema.

A concentração de OD praticamente não foi alterada para a degradação da concentração inicial de matéria orgânica (em termos de DQO), apresentando concentração mínima de 3,79 mg L⁻¹ no primeiro dia de autodepuração. A partir do segundo dia de autodepuração, a concentração de OD manteve-se praticamente constante, com concentrações próximas ao nível de saturação a partir do décimo segundo dia de autodepuração, sendo de 7,5 mg L⁻¹, para a temperatura em análise.

Tabela 11 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 28 °C e 0,29 m s⁻¹

Tempo	DQO remanescente	DQO exercida		OD
(dias)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Remoção (%)	(mg L ⁻¹)
0	50,00	0,00	0,00	6,17
1	37,18	12,82	25,64	3,79
2	35,59	14,41	28,82	5,23
3	28,54	21,46	42,92	5,38
4	25,69	24,31	48,62	5,16
5	22,80	27,20	54,40	5,35
6	19,94	30,06	60,12	5,56
7	15,66	34,34	68,68	6,05
8	10,08	39,92	79,84	5,98
9	9,91	40,09	80,18	6,02
10	9,67	40,33	80,66	6,18
11	7,97	42,03	84,06	6,35
12	7,69	42,31	84,62	6,48
13	7,55	42,45	84,90	6,58
14	7,56	42,44	84,88	6,59
15	7,35	42,65	85,30	6,51

Na Tabela 12, observa-se que, nas condições de 20 °C e 0,29 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 90 rpm), a remoção total de DQO do sistema foi de apenas 65,34%, diferentemente da eficiência obtida nos ensaios realizados em diferentes condições de temperatura e velocidade de fluxo, o que é um indício de que ao menos um dos fatores em estudo (temperatura, velocidade de fluxo ou sua interação) exerce influência significativa na cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica. Quinze dias após o início do processo de autodepuração, a DQO inicial (50 mg L⁻¹) foi reduzida a 17,33 mg L⁻¹. Contudo, em apenas cinco dias de autodepuração, 51,72% da DQO inicial já havia sido removida do sistema.

A concentração de OD não sofreu grande alteração para a oxidação da carga orgânica inicial, atingindo a concentração mínima de 5,54 mg L⁻¹ no segundo dia de autodepuração. Na temperatura em análise (20 °C), a concentração de saturação de OD é

de 8,7 mg L⁻¹. Assim, observa-se que a partir do décimo segundo dia de autodepuração, a concentração de OD no sistema já havia atingido níveis próximos ao de saturação.

Tabela 12 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 20 °C e 0,29 m s⁻¹

Tempo (dias) DQO remanescente (mg L ⁻¹) DQO exercida (mg L ⁻¹) Remoção (%) OD (mg L ⁻¹) 0 50,00 0,00 0,00 6,16 1 47,12 2,88 5,76 5,73 2 43,40 6,60 13,20 5,54 3 33,36 16,64 33,28 5,72 4 28,82 21,18 42,36 6,10 5 24,14 25,86 51,72 6,27 6 24,14 25,86 51,72 7,50 7 23,86 26,14 52,28 7,96 8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,		DOO		ido con angoco de 20	
0 50,00 0,00 0,00 6,16 1 47,12 2,88 5,76 5,73 2 43,40 6,60 13,20 5,54 3 33,36 16,64 33,28 5,72 4 28,82 21,18 42,36 6,10 5 24,14 25,86 51,72 6,27 6 24,14 25,86 51,72 7,50 7 23,86 26,14 52,28 7,96 8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45					
1 47,12 2,88 5,76 5,73 2 43,40 6,60 13,20 5,54 3 33,36 16,64 33,28 5,72 4 28,82 21,18 42,36 6,10 5 24,14 25,86 51,72 6,27 6 24,14 25,86 51,72 7,50 7 23,86 26,14 52,28 7,96 8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	(dias)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Remoção (%)	(mg L ⁻¹)
2 43,40 6,60 13,20 5,54 3 33,36 16,64 33,28 5,72 4 28,82 21,18 42,36 6,10 5 24,14 25,86 51,72 6,27 6 24,14 25,86 51,72 7,50 7 23,86 26,14 52,28 7,96 8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	0	50,00	0,00	0,00	6,16
3 33,36 16,64 33,28 5,72 4 28,82 21,18 42,36 6,10 5 24,14 25,86 51,72 6,27 6 24,14 25,86 51,72 7,50 7 23,86 26,14 52,28 7,96 8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	1	47,12	2,88	5,76	5,73
4 28,82 21,18 42,36 6,10 5 24,14 25,86 51,72 6,27 6 24,14 25,86 51,72 7,50 7 23,86 26,14 52,28 7,96 8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	2	43,40	6,60	13,20	5,54
5 24,14 25,86 51,72 6,27 6 24,14 25,86 51,72 7,50 7 23,86 26,14 52,28 7,96 8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	3	33,36	16,64	33,28	5,72
6 24,14 25,86 51,72 7,50 7 23,86 26,14 52,28 7,96 8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	4	28,82	21,18	42,36	6,10
7 23,86 26,14 52,28 7,96 8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	5	24,14	25,86	51,72	6,27
8 20,03 29,97 59,94 7,69 9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	6	24,14	25,86	51,72	7,50
9 19,32 30,68 61,36 7,80 10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	7	23,86	26,14	52,28	7,96
10 18,61 31,39 62,78 7,85 11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45		20,03	29,97	59,94	7,69
11 18,04 31,96 63,92 7,83 12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	9	19,32	30,68	61,36	7,80
12 18,45 31,55 63,10 8,15 13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	10	18,61	31,39	62,78	7,85
13 18,71 31,29 62,58 8,67 14 18,04 31,96 63,92 8,45	11	18,04	31,96	63,92	7,83
14 18,04 31,96 63,92 8,45	12	18,45	31,55	63,10	8,15
10,01	13	18,71	31,29	62,58	8,67
15 47.00 20.07 05.04 0.05	14	18,04	31,96	63,92	8,45
17,33 32,67 65,34 8,35	15	17,33	32,67	65,34	8,35

Na Tabela 13, observa-se que nas condições de 28 °C e 0,87 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 280 rpm), a remoção total de DQO do sistema foi de 89,78%, sendo esta a eficiência máxima de remoção de carga orgânica obtida dentre todos os ensaios realizados. Niemberg e Ferreira (2005), analisando a eficiência de estação de tratamento de esgoto (ETE) na estabilização da carga orgânica de efluente de laticínio, utilizando equações matemáticas, obtiveram, para o parâmetro DQO, eficiência de remoção superior a 96,88%, em todas as coletas realizadas, num período de cinco meses.

Quinze dias após o início do processo de autodepuração, a DQO inicial (50 mg L⁻¹) estava reduzida ao valor de 5,11 mg L⁻¹, comprovando a eficiência das condições de temperatura e velocidade de fluxo empregadas no processo de oxidação da matéria orgânica. Cinco dias após o início do processo de autodepuração, 52,30% da DQO inicial já havia sido removida do sistema: a taxa de decomposição da matéria orgânica diminui gradativamente em função do tempo de oxidação, sendo mais acelerada nos primeiros dias de autodepuração.

A concentração de OD no sistema não sofreu grande alteração, sendo que a concentração mínima foi observada no primeiro dia de autodepuração, com 5,45 mg L⁻¹. A partir do décimo segundo dia de autodepuração atingiu-se a concentração de saturação de OD no sistema sob a temperatura empregada (28 °C) que é de 7,5 mg L⁻¹, ou seja, ao final do processo a DQO estava totalmente exercida.

Tabela 13 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 28 °C e 0.87 m s⁻¹

Tabela 15 Co	omportamento dos parami		s condições de 20	C e 0,07 III S
Tempo	DQO remanescente	DQO exercida		OD
(dias)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Remoção (%)	(mg L ⁻¹)
0	50,00	0,00	0,00	8,90
1	41,51	8,49	16,98	5,45
2	31,76	18,24	36,48	6,98
3	25,43	24,57	49,14	7,39
4	24,64	25,36	50,72	7,35
5	23,85	26,15	52,30	7,33
6	17,32	32,68	65,36	7,35
7	14,24	35,76	71,52	7,36
8	11,18	38,82	77,64	7,35
9	9,45	40,55	81,10	7,21
10	9,01	40,99	81,98	7,24
11	8,23	41,77	83,54	7,43
12	7,45	42,55	85,10	7,77
13	5,18	44,82	89,64	8,42
14	5,11	44,89	89,78	8,55
15	5,11	44,89	89,78	8,78

Na Tabela 14, observa-se que nas condições de 20 °C e 0,87 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 280 rpm), a remoção total de DQO do sistema, quinze dias após o início do processo de autodepuração, foi de 76,84%. A concentração inicial de matéria orgânica (em termos de DQO) reduziu de 50 mg L⁻¹ a 11,58 mg L⁻¹ sob as condições de temperatura e velocidade de fluxo empregadas.

Tabela 14 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 20 °C e 0,87 m s⁻¹

	omportamento dos parar		ias coriaições ae 20	
Tempo	DQO remanescente	DQO exercida		OD ,
(dias)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Remoção (%)	(mg L ⁻¹)
0	50,00	0,00	0,00	6,17
1	49,81	0,19	0,38	5,24
2	31,16	18,84	37,68	5,26
3	29,51	20,49	40,98	5,63
4	28,56	21,44	42,88	5,36
5	28,39	21,61	43,22	5,65
6	27,36	22,64	45,28	5,65
7	27,11	22,89	45,78	5,59
8	25,60	24,40	48,80	5,55
9	21,92	28,08	56,16	5,61
10	20,45	29,55	59,10	5,75
11	16,70	33,30	66,60	5,65
12	14,08	35,92	71,84	5,74
13	13,47	36,53	73,06	5,78
14	12,72	37,28	74,56	5,85
15	11,58	38,42	76,84	5,87

Diferentemente dos ensaios realizados em diferentes condições de temperatura e velocidade de fluxo, em que em apenas cinco dias de autodepuração mais de 50% da carga orgânica inicial era removida, foram necessários nove dias para que 56,16% da carga orgânica inicial fosse removida do sistema, ou seja, nas condições em que o ensaio foi realizado, o processo de oxidação da matéria orgânica ocorreu de forma mais lenta, quando comparado às demais condições de temperatura e velocidade de fluxo empregadas.

A concentração de OD não sofreu grande alteração para a oxidação da carga orgânica inicial, atingindo a concentração mínima de 5,24 mg L⁻¹ no primeiro dia de autodepuração. Contudo, diferentemente dos ensaios realizados em diferentes condições de temperatura e velocidade de fluxo, em nenhum dia de autodepuração atingiu-se a concentração de saturação de OD, que, a 20 °C, é de 8,7 mg L⁻¹.

Na Tabela 15 observa-se que nas condições de 24 °C e 0,58 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 185 rpm), a remoção de DQO do sistema, quinze dias após o início do processo de autodepuração, foi de 78,58%, ou seja, a DQO inicial (50 mg L⁻¹) reduziu a 10,71 mg L⁻¹. Em apenas cinco dias de autodepuração, 52,26% da carga orgânica inicial já havia sido oxidada. Dessa forma, o processo de oxidação da matéria orgânica foi mais acelerado nos primeiros dias de autodepuração, quando a concentração de DQO era mais elevada.

Tabela 15 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 24 °C e 0,58 m s⁻¹

Tempo	DQO remanescente	DQO exercida	,	OD
(dias)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Remoção (%)	(mg L ⁻¹)
0	50,00	0,00	0,00	4,71
1	47,31	2,69	5,38	5,14
2	42,23	7,77	15,54	5,33
3	37,44	12,56	25,12	5,29
4	29,16	20,84	41,68	5,35
5	23,87	26,13	52,26	5,40
6	18,89	31,11	62,22	5,29
7	17,48	32,52	65,04	5,23
8	17,08	32,92	65,84	5,25
9	15,62	34,38	68,76	5,18
10	15,49	34,51	69,02	5,24
11	13,10	36,90	73,80	5,21
12	11,10	38,90	77,80	5,30
13	10,51	39,49	78,98	5,32
14	10,70	39,30	78,60	5,44
15	10,71	39,29	78,58	5,80

A variação na concentração de OD para a oxidação da carga orgânica inicial foi baixa, quando a concentração mínima, de 4,71 mg L⁻¹, foi obtida no momento da mistura do efluente sintético. Contudo, em nenhum dia de autodepuração, a concentração de OD

chegou próxima aos níveis de saturação, a qual, na temperatura empregada, é de 8,1 mg L⁻¹. A concentração máxima de OD observada foi de 5,80 mg L⁻¹, no décimo quinto dia de autodepuração.

Na Tabela 16 observa-se o comportamento da concentração de matéria orgânica (em termos de DQO) e OD para o segundo ensaio referente às condições do ponto central do DCC, realizado nas condições de 24 °C e 0,58 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 185 rpm). Nessas condições de temperatura e velocidade de fluxo, a remoção total de DQO do sistema foi de 79,90%, ou seja, a DQO inicial de 50 mg L⁻¹, reduziu quinze dias após o início do processo de autodepuração, a 10,05 mg L⁻¹. Cinco dias após o início do processo de autodepuração, 54,90% da carga orgânica inicial já havia sido oxidada.

A variação na concentração de OD para a oxidação da carga orgânica empregada foi baixa, quando a concentração mínima foi obtida no primeiro dia de autodepuração, com 6,82 mg L⁻¹. A partir do décimo segundo dia de autodepuração atingiu-se a concentração de saturação de OD (8,1 mg L⁻¹), ou seja, a DQO estava totalmente exercida.

Tabela 16 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 24 °C e 0.58 m s⁻¹

Tabela 10 C	omportamento dos paran		condições de 24	C e 0,56 m S
Tempo	DQO remanescente	DQO exercida		OD
_(dias)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Remoção (%)	(mg L ⁻¹)
0	50,00	0,00	0,00	8,88
1	43,21	6,79	13,58	6,82
2	43,21	10,40	20,80	7,57
3	37,54	12,46	24,92	7,81
4	29,25	20,75	41,50	7,76
5	22,55	27,45	54,90	7,55
6	18,89	31,11	62,22	7,80
7	16,91	33,09	66,18	7,13
8	16,49	33,51	67,02	7,33
9	16,33	33,67	67,34	7,69
10	16,73	33,27	66,54	7,72
11	15,95	34,05	68,10	7,95
12	11,73	38,27	76,54	8,29
13	10,41	39,59	79,18	8,14
14	10,01	39,99	79,98	8,76
15	10,05	39,95	79,90	8,96

Azzolini; Frinhani e Fabro (2011), monitorando a eficiência do sistema de tratamento de efluente de uma agroindústria localizada na região Meio-Oeste de Santa Catarina, por lodo ativado, observaram um aumento na concentração de OD na proporção de 95,70%, após o tratamento, sendo lançado no curso hídrico receptor com uma concentração de 6,51 mg L⁻¹. A baixa concentração inicial de OD no efluente bruto (0,18 mg L⁻¹) é justificada pela grande quantidade de matéria orgânica constituinte.

Costa e Teixeira (2011) simularam a qualidade da água do Ribeirão do Ouro, localizado no município de Araraquara (SP), com base em valores de OD, utilizando o modelo de Streeter-Phelps, para o trecho mais critico do curso hídrico, correspondente à seção de lançamento da ETE industrial até a confluência com o rio Chibarro. A concentração de OD variou de aproximadamente 5 mg L⁻¹ a valores próximos a zero, em trechos distintos do curso hídrico em análise. Após um trecho de 10 km, a concentração de OD aumentou gradativamente, comprovando a eficiência do processo de autodepuração.

Na Tabela 17 observa-se que nas condições de 24 °C e 0,58 m s⁻¹ (terceiro ensaio referente ao ponto central do DCC), a remoção total de DQO do sistema, quinze dias após o início do processo de autodepuração, foi de 77,36%. A DQO inicial de 50 mg L⁻¹, foi reduzida a 11,32 mg L⁻¹, quando, em apenas cinco dias de autodepuração 53,90% da DQO inicial já havia sido removida.

Tabela 17 Comportamento dos parâmetros DQO e OD nas condições de 24 °C e 0,58 m s⁻¹

Tempo	DQO remanescente	DQO exercida	ao conaições ao <u>E</u>	OD
(dias)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Remoção (%)	(mg L ⁻¹)
0	50,00	0,00	0,00	7,35
1	47,17	2,83	5,66	4,92
2	38,47	11,53	23,06	4,74
3	39,92	10,08	20,16	4,22
4	28,20	21,80	43,60	4,13
5	23,05	26,95	53,90	5,20
6	18,78	31,22	62,44	5,32
7	16,02	33,98	67,96	5,45
8	15,44	34,56	69,12	5,40
9	15,01	34,99	69,98	5,72
10	14,72	35,28	70,56	6,12
11	14,52	35,48	70,96	7,14
12	13,25	36,75	73,50	7,65
13	12,22	37,78	75,56	7,70
14	11,95	38,05	76,10	7,93
15	11,32	38,68	77,36	7,91

A concentração mínima de OD foi observada no quarto dia de autodepuração, com 4,13 mg L⁻¹. A partir do quinto dia de autodepuração a concentração de OD aumentou gradativamente no sistema, chegando a 7,93 mg L⁻¹ no décimo quarto dia de autodepuração. Tal comportamento era esperado, pois de acordo com Teles e Silveira (2006), após ser atingido por uma carga poluente, o curso hídrico (representado pelo sistema empregado) tem a capacidade natural de voltar às condições anteriores a uma influência externa (lançamento de efluente) pelo processo de autodepuração. Assim, paralelamente à redução de DQO, ocorre o aumento gradativo da concentração de oxigênio

dissolvido, com tendência a atingir níveis de saturação após a estabilização da matéria orgânica.

O consumo de oxigênio dissolvido no curso hídrico varia ao longo dos dias de autodepuração, ou seja, o valor da DQO, em dias distintos, é diferente. O conceito de DQO, representando a matéria orgânica presente na amostra e o consumo de oxigênio dissolvido para sua oxidação, pode ser entendido por dois ângulos distintos, ambos tendo unidade de massa de oxigênio por unidade de volume (mgO₂ L⁻¹). Dessa forma, tem-se a DQO exercida, que corresponde ao oxigênio consumido para estabilizar a matéria orgânica até um dado instante de tempo, e a DQO remanescente, que, segundo Pinho (2001), corresponde à diferença entre a DQO última e a DQO exercida ao final desse instante de tempo.

Fia et al. (2007) obtiveram resultados semelhantes a todos os ensaios cinéticos realizados no presente estudo, ao caracterizar as curvas de DBO exercida e remanescente de águas residuárias da lavagem e descascamento dos frutos do cafeeiro (ARC), à temperatura constante de 20 °C, durante 21 dias. Até o sétimo dia, a taxa de desoxigenação foi mais acelerada, e, após esse período, o consumo de OD no meio diminui consideravelmente. Verificou-se também a estabilização da carga orgânica inicial após um período de 20 dias, denotando a finalização da degradação microbiana do material biodegradável.

5.3 Ajuste dos dados experimentais a cinética de primeira ordem

Com exceção do ensaio realizado nas condições de 20 °C e 0,87 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 280 rpm), em todas as demais condições de temperatura e velocidade de fluxo, em apenas cinco dias de autodepuração mais de 50% da DQO inicial (50 mg L⁻¹) já havia sido removida do sistema, sendo este um indício de que a taxa de decomposição da matéria orgânica é proporcional a sua concentração em um dado instante de tempo.

Como se observa na Figura 6, apesar do bom ajuste dos dados experimentais à cinética de primeira ordem, a distância entre os valores encontrados para os coeficientes de determinação (0,942, 0,852, 0,982, 0,939, 0,948, 0,942, 0,903) e a unidade (que indica o ajuste perfeito) pode estar relacionada a fatores que influenciaram na cinética de degradação e que não foram contemplados nos parâmetros do modelo de primeira ordem, justificando a geração de um novo modelo matemático representativo do processo de autodepuração.

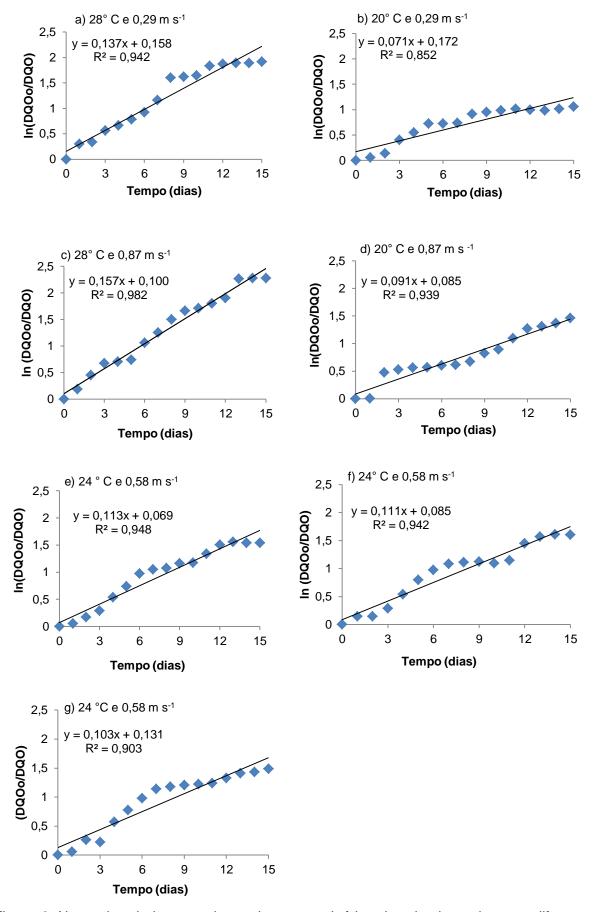


Figura 6 Ajuste dos dados experimentais para a cinética de primeira ordem em diferentes condições de temperatura e velocidade de fluxo.

5.4 DQO remanescente e DQO exercida

Na Figura 7, observam-se os gráficos referentes à DQO remanescente e exercida para as diferentes condições de temperatura e velocidade de fluxo. Como se observa nas Figuras 7e, 7f e 7g, para as condições de 24 °C e 0,58 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 185 rpm), o comportamento da cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica nos três ensaios realizados foi semelhante, onde a decomposição da matéria orgânica foi mais acelerada nos primeiros dias de autodepuração, com DQO remanescente final (décimo quinto dia de autodepuração) variando de 10,05 a 11,32 mg L⁻¹.

Como os respectivos ensaios foram realizados nas mesmas condições de temperatura e velocidade de fluxo, o comportamento obtido era esperado, uma vez que, segundo Rodrigues e lemma (2009), os ensaios do ponto central fornecem informações sobre o comportamento das respostas entre os níveis atribuídos aos fatores, evidenciando a qualidade da repetibilidade do processo e a confiabilidade dos dados experimentais obtidos.

A eficiência mínima de decomposição da carga orgânica inicial (50 mg L⁻¹, em termos de DQO), foi obtida nas condições de 20 °C e 0,29 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 90 rpm), observada na Figura 7b, quando quinze dias após o início do processo de autodepuração a concentração final de DQO foi de 17,33 mg L⁻¹ (DQO remanescente). Obteve-se a eficiência máxima de decomposição da concentração inicial de matéria orgânica nas condições de 28 °C e 0,87 m s⁻¹ (equivalente a uma velocidade de rotação de 280 rpm), observado na Figura 7c, com uma DQO remanescente de 5,11 mg L⁻¹. Nessas condições de temperatura e velocidade de fluxo, após um período de quinze dias de autodepuração, a matéria orgânica estava quase toda estabilizada, ao passo que o consumo de oxigênio estava praticamente todo exercido.

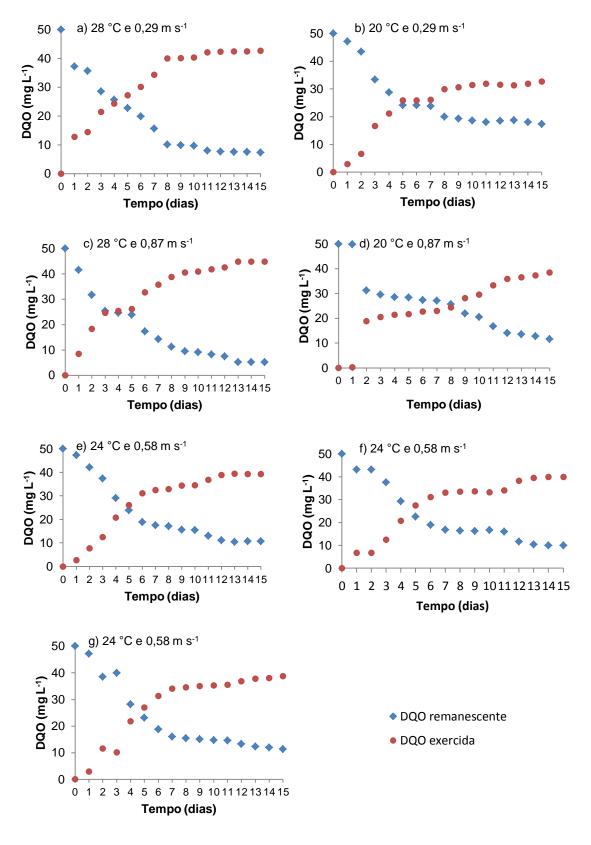


Figura 7 DQO remanescente e exercida em diferentes condições de temperatura e velocidade de fluxo.

5.5 Comportamento do oxigênio dissolvido em diferentes condições de temperatura e velocidade de fluxo

A elevação da temperatura e o aumento da altitude reduzem a concentração de saturação de OD em cursos hídricos (VON SPERLING, 2007). A cidade de Medianeira-PR situa-se a 402 m de altitude (PRESTES, 2011). Assim, a concentração de saturação aproximada de OD para as temperaturas de 20, 24 e 28 °C é respectivamente de 8,7, 8,1 e 7,5 mg L⁻¹ (VON SPERLING, 2007). Na Figura 8, observam-se os gráficos referentes ao comportamento da concentração de oxigênio dissolvido nos ensaios de autodepuração realizados em diferentes condições de temperatura e velocidade de fluxo.

Segundo a Resolução CONAMA 357/2005, em águas doces de classe 2, a concentração de OD, em qualquer amostra, não deve ser inferior a 5 mg L⁻¹. Observa-se que em todos os ensaios realizados, em suas respectivas condições de temperatura e velocidade de fluxo, não ocorreu grande alteração na concentração de OD para a estabilização da concentração inicial de matéria orgânica (50 mg L⁻¹, em termos de DQO).

No ensaio realizado nas condições de 28 °C e 0,29 m s⁻¹ (Figura 8a) e em dois ensaios do ponto central, conduzidos nas condições de 24 °C e 0,58 m s⁻¹ (Figuras 8e e 8g, respectivamente), atingiu-se concentrações de OD inferiores ao limite permitido pela legislação vigente.

Nos ensaios realizados nas condições de 20 °C e 0,29 m s⁻¹ e em um ensaio conduzido nas condições de 24 °C e 0,58 m s⁻¹ (Figuras 8b e 8g, respectivamente), a concentração de OD chegou a níveis próximos a concentração de saturação, demonstrando, assim, o elevado potencial de autodepuração do sistema empregado. Nos ensaios realizados nas condições de 28 °C e 0,87 m s⁻¹ e 24 °C e 0,58 m s⁻¹ (Figuras 8c e 8f, respectivamente), atingiu-se concentrações de OD superiores a concentração de saturação.

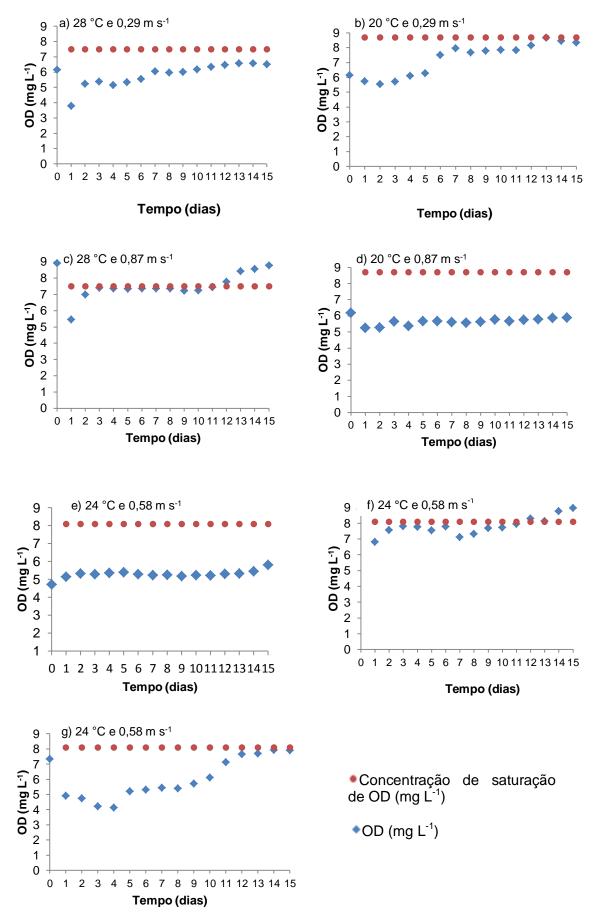


Figura 8 Comportamento do oxigênio dissolvido em diferentes condições de temperatura e velocidade de fluxo.

5.6 Análise de Variância para os quinze dias de autodepuração

Por intermédio da Análise de Variância (ANOVA) verificou-se quais fatores em estudo (temperatura, velocidade de fluxo, ou sua interação) influenciaram significativamente na cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica para cada um dos quinze dias de autodepuração, com um nível de significância de 10%. De acordo com Rodrigues e lemma (2009), devido à grande variabilidade inerente ao processo de tratamento de efluentes envolvendo microorganismos, consideram-se significativos os parâmetros com p-valores menores que 10% (p < 0,1).

Na Tabela 18, observa-se que para o primeiro, sexto, sétimo, nono, décimo e décimo primeiro dia de autodepuração, há indícios de que o fator temperatura influenciou significativamente na cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica (em termos de redução de DQO), apresentando p-valores respectivos de 0,03, 0,06, 0,02, 0,0004, 0,003 e 0,01, menores que o nível de significância adotado, de 10%. Com 10% de significância não há indícios de que o fator velocidade de fluxo e a interação entre os fatores (temperatura e velocidade de fluxo) influenciaram significativamente sobre a cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica, apresentando p-valores superiores ao nível de significância adotado.

Para o décimo segundo, décimo terceiro e décimo quarto dia de autodepuração, há indícios de que os fatores temperatura e velocidade de fluxo influenciaram significativamente na cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica (em termos de redução de DQO), apresentando p-valores respectivos de 0,002 e 0,08, 0,001 e 0,02, 0,001 e 0,01, menores que o nível de significância adotado, de 10%. Com 10% de significância não há indícios de que a interação entre os fatores em estudo (temperatura x velocidade de fluxo) influenciou significativamente na cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica nos respectivos dias de autodepuração, apresentando p-valores superiores ao nível de significância adotado.

Para o oitavo e décimo quinto dia de autodepuração, há indícios de que os fatores temperatura e velocidade de fluxo e sua interação influenciaram significativamente na cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica (em termos de redução de DQO), apresentando p-valores respectivos de 0,0004, 0,02, 0,05 e 0,0007, 0,006, 0,06, menores que o nível de significância adotado, de 10%. Para o segundo, terceiro, quarto e quinto dia de autodepuração, não há evidências de que os fatores em estudo e sua interação influenciaram significativamente na cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica, apresentando p-valores superiores ao nível de significância adotado.

Tabela 18 Analise de Variância para os quinze dias de autodepuração

Dia de autodepuração Fonte de Variação Soma de Quadrados Grau de Liberdade Médio Quadrados Médio Foalculado Médio P-valor Médio Primeiro T 83,17 1 83,17 14,15 0,03* Primeiro T x V 0,67 1 0,67 0,11 0,76 Erro 17,64 3 5,88	Tabela 18 Analise						
Primeiro T 83,17 by 1 83,17 by 14,15 by 0,03* by 0,03* by 0,03* by 0,03* by 0,03* by 0,03* by 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,04 0,05 0,05 0,51 0,04 0,04 0,05 0,51 0,04 0,04 0,09 0,05 0,51 0,04 0,09 0,05 0,51 0,04 0,04 0,04 0,09 0,04 0,09 0,04 0,09 0,04 0,09 0,05 0,51 0,06 0,07 0,06* 0,07 0,06* 0,07 0,06* 0,07 0,01 0,09 0,01 0,09 0,00 0,06* 0,00 0,00* </td <td>Dia de</td> <td>Fonte de</td> <td>Soma de</td> <td>Grau de</td> <td>Quadrado</td> <td>F calculado</td> <td>p-valor</td>	Dia de	Fonte de	Soma de	Grau de	Quadrado	F calculado	p-valor
Primeiro V 12,32 1 12,32 2,09 0,24 Erro 17,64 3 5,88	autodepuração	Variação		Liberdade		4445	0.00*
Primeiro T x V Erro 0,67 17,64 1 0,67 3 5,88 0,11 0,76 Total 113,80 6 T 12,99 1 12,99 0,55 0,51 0,55 0,51 V 64,56 1 64,56 2,74 0,19 0,75 0,45 Erro 70,71 3 23,57 0,75 0,45 Erro 70,71 3 23,57 0,75 0,45 T 19,80 1 19,80 0,41 0,25 0,65 0,65 V 12,11 1 1 12,11 0,25 0,65 0,65 Total 177,64 6 6 T 12,43 1 0,14 0,00 0,96 0,96 Erro 145,59 3 48,53 0,04 0,00 0,96 T 0,43 1 0,43 0,18 0,69 0,07 0,81 Quarto Erro 7,14 3 2,38 0,18 0,69 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 0,18 0,18 0,69 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 0,18 0,19 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 0,18 0,19 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 0,18 0,19 0,07 0,12 V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 0,14 0,14 Quinto Tx V 2,56 1 2,56 1,39 0,32 0,12 0,12 V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 0,14 0,14 T x V 2,56 1 1 2,56 1,39 0,32 0,12 0,12 T x V 3,49 3 1,83 0,09 0,01 0,91 0,09 0,01 0,91		I V		1			
Erro 17,64 3 5,88 Total 113,80 6 Segundo T 12,99 1 12,99 0,55 0,51 V 64,56 1 64,56 2,74 0,19 Erro 70,71 3 23,57 Total 165,94 6 T 19,80 1 19,80 0,41 0,57 V 12,11 1 12,11 0,25 0,65 Terceiro T x V 0,14 1 0,14 0,00 0,96 Erro 145,59 3 48,53 3 1 1,43 5,22 0,11 0,06 0,07 0,96 Quarto T x V 0,43 1 0,43 0,18 0,69 0,07 0,81 0,69 0,07 0,81 0,69 0,07 0,81 0,09 0,01 0,91 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,1	Daine			1	,		
Total 113,80 6 T 12,99 1 12,99 0,55 0,51 V 64,56 1 64,56 2,74 0,19 V 17,68 1 17,68 0,75 0,45 Erro 70,71 3 23,57 0,45 Total 165,94 6 0 0,41 0,57 V 12,11 1 12,11 0,25 0,65 V 12,11 1 12,11 0,25 0,65 Terceiro T x V 0,14 1 0,14 0,00 0,96 Erro 145,59 3 48,53 3 48,53 3 48,53 1 1 0,14 0,00 0,96 0,96 0,11 0,14 0,00 0,96 0,11 0,14 0,00 0,96 0,96 0,11 0,14 0,00 0,96 0,11 0,00 0,01 0,81 0,09 0,1 0,00 0,0	Primeiro		·	•	· ·	0,11	0,76
Segundo T 12,99 1 12,99 0,55 0,51 V 64,56 1 64,56 2,74 0,19 Tx V 17,68 1 17,68 0,75 0,45 Erro 70,71 3 23,57 0,45 Total 165,94 6 0 0,41 0,57 V 12,11 1 12,11 0,25 0,65 V 12,11 1 0,14 0,00 0,96 Erro 145,59 3 48,53 0,00 0,96 Erro 145,59 3 48,53 0,18 0,69 Quarto Tx V 0,16 6 0,14 0,00 0,96 Erro 7,14 3 2,38 0,18 0,69 Quinto Tx V 0,16 1 0,16 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 0,12 0,07 0,81 Quinto <	=		•		5,88		
Segundo V 64,56 brown 17,68 brown 17,64 brown					12.00	0.55	0.51
Segundo T x V							
Erro 70,71 3 23,57 Total 165,94 6 T 19,80 1 19,80 0,41 0,57 V 12,11 1 12,11 0,25 0,65 T x V 0,14 1 0,14 0,00 0,96 Erro 145,59 3 48,53 3 48,53 7 Total 177,64 6 7 12,43 1 12,43 5,22 0,11 V 0,43 1 0,43 0,18 0,69 Quarto T x V 0,16 1 0,16 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 7 7 0,12 V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 Quinto T x V 2,56 1 2,56 1,39 0,32 Erro 5,49 3 1,83 7 7,97 0,06* V 0,09 <td< td=""><td>Sogundo</td><td></td><td>,</td><td>-</td><td>·</td><td>•</td><td></td></td<>	Sogundo		,	-	·	•	
Total 165,94 6 T 19,80 1 19,80 0,41 0,57 V 12,11 1 12,11 0,25 0,65 V 0,14 1 0,14 0,00 0,96 Erro 145,59 3 48,53 3 48,53 3 7 0,00 0,96 0,96 0,00 0,96 0,96 0,00 0,96 0,97 0,81 0,98 0,97 0,81 0,86 0,97 0,81 0,86 0,97 0,81 0,81 0,98 0,98 0,98 0,98 0,98 0,98 <td< td=""><td>Segundo</td><td></td><td>,</td><td></td><td>•</td><td>0,75</td><td>0,45</td></td<>	Segundo		,		•	0,75	0,45
Terceiro T 19,80 1 19,80 0,41 0,57 V 12,11 1 12,11 0,25 0,65 T x V 0,14 1 0,14 0,00 0,96 Erro 145,59 3 48,53 Total 177,64 6 T 12,43 1 12,43 5,22 0,11 V 0,43 1 0,43 0,18 0,69 T x V 0,16 1 0,16 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 Total 20,16 6 T 8,64 1 8,64 4,72 0,12 V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 Quinto T x V 2,56 1 2,56 1,39 0,32 Erro 5,49 3 1,83 Total 23,71 6 T 50,69 1 50,69 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33	-				25,51		
Terceiro			·		10.80	0.41	0.57
Terceiro T x V brack 0,14 brack 1 brack 0,00 brack 0,96 brack Erro 145,59 3 48,53 3 48,53 0,00 0,96 Total 177,64 6 6 0 T 12,43 1 12,43 5,22 0,11 V 0,43 0,18 0,69 0,07 0,18 0,69 0,07 0,18 0,69 Quarto T x V 0,16 1 0,16 0,07 0,81 0,07 0,81 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 70 0,16 0,07 0,81 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 T 8,64 1 8,64 4,72 0,12 0,12 V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 0,14 0,14 0,14 0,14 Quinto T x V 2,56 1 2,56 1 2,56 1,39 0,32 0,32 0,32 0,32 Erro 5,49 3 1,83 70 0,06* 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 T 50,69 1 50,69 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 Sexto T x V 8,53 1 8,53 1 8,52 1,34 0,33				1			
Erro 145,59 3 48,53 Total 177,64 6 T 12,43 1 12,43 5,22 0,11 V 0,43 1 0,43 0,18 0,69 Quarto T x V 0,16 1 0,16 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 7 0,81 0,81 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,14 <td>Terceiro</td> <td></td> <td></td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td></td>	Terceiro			1			
Total 177,64 6 T 12,43 1 12,43 5,22 0,11 V 0,43 1 0,43 0,18 0,69 Tx V 0,16 1 0,16 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38	rerceno					0,00	0,90
Quarto T 12,43 1 12,43 5,22 0,11 V 0,43 1 0,43 0,18 0,69 T x V 0,16 1 0,16 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 7 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,12 0,14 0,	_				40,00		
Quarto V 0,43 1 0,43 0,18 0,69 T x V 0,16 1 0,16 0,07 0,81 Erro 7,14 3 2,38 Total 20,16 6 T 8,64 1 8,64 4,72 0,12 V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 Quinto T x V 2,56 1 2,56 1,39 0,32 Erro 5,49 3 1,83 1					12 43	5 22	0.11
Quarto T x V D,16 Erro 1 D,16 D,07 D,81 Erro 7,14 T,14 T,14 T,14 T,14 T,14 T,14 T,14 T				-			
Erro 7,14 3 2,38 Total 20,16 6 T 8,64 1 8,64 4,72 0,12 V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 Quinto T x V 2,56 1 2,56 1,39 0,32 Erro 5,49 3 1,83 1 7 0,06* Total 23,71 6 6 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33	Quarto						·
Total 20,16 6 T 8,64 1 8,64 4,72 0,12 V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 Quinto T x V 2,56 1 2,56 1,39 0,32 Erro 5,49 3 1,83 Total 23,71 6 T 50,69 1 50,69 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33	Quarto					0,01	0,01
Quinto T 8,64 1 8,64 4,72 0,12 V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 T x V 2,56 1 2,56 1,39 0,32 Erro 5,49 3 1,83 Total 23,71 6 T 50,69 1 50,69 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33	_		•		2,00		
Quinto V 7,02 1 7,02 3,84 0,14 T x V 2,56 1 2,56 1,39 0,32 Erro 5,49 3 1,83 Total 23,71 6 T 50,69 1 50,69 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33					8 64	4 72	0.12
Quinto T x V 2,56 Erro 5,49 3 1,83 1 2,56 1,39 0,32 Erro 5,49 3 1,83 Total 23,71 6 T 50,69 1 50,69 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33							
Erro 5,49 3 1,83 Total 23,71 6 T 50,69 1 50,69 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33	Quinto			-			
Total 23,71 6 T 50,69 1 50,69 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33	4					.,00	0,0=
T 50,69 1 50,69 7,97 0,06* V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33	-		•		.,		
V 0,09 1 0,09 0,01 0,91 Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33					50.69	7.97	0.06*
Sexto T x V 8,53 1 8,52 1,34 0,33				_	·		
	Sexto			1			
				3		•	,
Total 78,40 6	-				,		
T 110,99 1 110,99 15,81 0,02*					110,99	15,81	0,02*
V 0,84 1 0,84 0,12 0,75		V		1			
Sétimo T x V 5,45 1 5,45 0,78 0,44	Sétimo	ΤxV		1			
Erro 21,07 3 7,02		Erro	21,07	3	7,02		
Total 138,35 6	-	Total	138,35	6			
T 148,47 1 148,47 272,39 0,0004		T	148,47	1	148,47	272,39	0,0004*
V 11,12 1 11,12 20,40 0,02*		V		1			
Oitavo T x V 4,99 1 4,99 9,16 0,05*	Oitavo	$T \times V$	4,99	1	4,99	9,16	0,05*
Erro 1,64 3 0,54	_	Erro	1,64	3	0,54		
Total 166,22 6	_	Total	166,22	6			
		-	119,68	1	119,68	274,68	0,0004*
V 1,14 1 1,14 2,63 0,20		V		1	1,14		
Nono T x V 2,34 1 2,34 5,37 0,11	Nono					5,37	0,11
Erro 1,31 3 0,44	_	Erro	•		0,44		
Total 124,47 6		Total	124,47	6			
T 103,84 1 103,84 68,11 0,003*		-		1	103,84	68,11	0,003*
V 0,35 1 0,35 0,23 0,67			·	1			
Décimo T x V 1,56 1 1,56 1,02 0,39	Décimo		·			1,02	0,39
Erro 4,57 3 1,52	<u>-</u>				1,52		
Total 110,32 6 * Significativo a 10% de significância. (continu			110,32	6			(continua)

* Significativo a 10% de significância.

(continua)

T 40 A !				~	/ · · ~ \
Tabela 18 Analise de	Mariancia r	ara ne allinza	ADDITIC AD SCID	auracao I	(continuação)
Tabbia To Alialist ut	, vanancia i	Jara US quirize	dias de adiode	Julação	(CONTININAÇÃO)

Tabela To Alialisi	e de vanand	ia para 05 qu	inze dias de	autou e puraç	a0 (cc	minuação)
Dia de	Fonte de	Soma de	Grau de	Quadrado	F calculado	p-valor
autodepuração	Variação	Quadrados	Liberdade	Médio		
	Т	85,93	1	85,93	27,01	0,01*
	V	0,29	1	0,29	0,09	0,78
Décimo	ΤxV	0,64	1	0,64	0,20	0,68
Primeiro						
	Erro	9,54	3	3,18		
	Total	96,40	6			
	Т	75,60	1	75,60	92,06	0,002*
Décimo	V	5,31	1	5,31	6,47	0,08*
Segundo	$T \times V$	4,26	1	4,26	5,19	0,11
	Erro	2,46	3	0,82		
•	Total	87,63	6			
	Т	94,58	1	94,58	133,45	0,001*
	V	14,48	1	14,48	20,43	0,02*
Décimo	ΤxV	2,06	1	2,06	2,91	0,19
terceiro	Erro	2,13	3	0,71		
	Total	113,25	6			
	Т	81,81	1	81,81	126,81	0,001*
	V	15,09	1	15,09	23,39	0,01*
Décimo	$T \times V$	2,06	1	2,06	3,19	0,17
quarto	Erro	1,94	3	0,65		
	Total	100,90	6			
	Т	67,65	1	67,65	199,39	0,0007*
	V	15,96	1	15,96	47,04	0,006*
Décimo	$T \times V$	3,08	1	3,08	9,08	0,06*
quinto	Erro	1,02	3	0,34		
	Total	87,71	6			
* Significative a 10% do cir	anitioanoio					

^{*} Significativo a 10% de significância.

5.7 Teste F para as quinze equações de autodepuração

Por intermédio do teste F foi possível determinar se existe uma relação linear entre a variável resposta (redução de DQO) e algumas das variáveis explicativas (temperatura e velocidade de fluxo). Assim, se ao menos uma variável explicativa contribuiu para modelo gerado, concluímos que o modelo está bem ajustado, ou seja, pode ser considerado estatisticamente significativo. Isso ocorre quando $F_{calculado} > F_{tabelado}$ (NADAL; JULIANO; RATTON, 2003).

Na Tabela 19, observa-se que para o primeiro, sétimo, oitavo, nono, décimo, décimo primeiro, décimo segundo, décimo terceiro, décimo quarto e décimo quinto dia de autodepuração, F_{calculado} > F_{tabelado}. Assim, com um intervalo de confiança de 90%, há evidências de que ao menos uma variável explicativa (temperatura, velocidade de fluxo ou sua interação) contribuiu significativamente para o modelo gerado. Logo, as equações ajustadas a partir dos dados experimentais (valores de DQO) representativos de cada um desses dias de autodepuração são estatisticamente significativas.

Para o segundo, terceiro, quarto, quinto e sexto dia de autodepuração, $F_{calculado}$ < $F_{tabelado}$. Assim, com um intervalo de confiança de 90%, não há evidências de que ao menos

uma variável explicativa (temperatura, velocidade de fluxo ou sua interação) contribuiu significativamente para o modelo gerado. Logo, as equações ajustadas a partir dos dados experimentais (valores de DQO) representativos de cada um desses dias de autodepuração não são estatisticamente significativas.

De acordo com Rodrigues e lemma (2009), uma medida da qualidade do ajustamento da reta de regressão linear à nuvem de pontos é dada pelo coeficiente de determinação (R²), que fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas. Dessa forma, observa-se que as equações representativas do oitavo ao décimo quinto dia de autodepuração explicam a variação total das respostas com uma proporção superior a 90%, apresentando um excelente ajuste aos dados experimentais. Todas as equações consideradas estatisticamente significativas apresentaram um R² superior a 84%.

Tabela 19 Teste F para os quinze dias de autodepuração

Dia	Fonte de	Soma de	Grau de	Quadrado	F	F	p-	R ²
Dia	Variação	Quadrados	Liberdade	Médio	calculado	tabelado	valor	11
	Regressão	96,16	3	32,05	5,45	5,39	0,09*	0,84
1º	Resíduos	17,64	3	5,88	3,43	5,59	0,09	0,04
' '	Total	113,80	6	3,00				
-	Regressão	95,23	3	31,74	1,35	5,39	0,40	0,57
2º	Resíduos		3		1,33	5,59	0,40	0,57
Ζ,	Total	70,71	6	23,57				
		165,94		40.00	0.00	F 20	0.00	0.40
20	Regressão	32,05	3	10,68	0,22	5,39	0,88	0,18
30	Resíduos	145,59	3	48,53				
-	Total	177,64	6	4.04	4.00	5.00	0.04	0.05
40	Regressão	13,02	3	4,34	1,82	5,39	0,31	0,65
40	Resíduos	7,14	3	2,38				
	Total	20,16	6					
	Regressão	18,22	3	6,07	3,32	5,39	0,17	0,77
5°	Resíduos	5,49	3	1,83				
	Total	23,71	6					
	Regressão	59,31	3	19,77	3,11	5,39	0,18	0,76
6°	Resíduos	19,09	3	6,36				
	Total	78,40	6					
	Regressão	117,28	3	39,09	5,57	5,39	0,09*	0,85
7°	Resíduos	21,07	3	7,02				
•	Total	138,35	6					
-	Regressão	164,58	3	54,86	100,35	5,39	0,001*	0,99
80	Resíduos	1,64	3	0,55				
•	Total	166,22	6					
	Regressão	123,16	3	41,05	94,01	5,39	0,001*	0,99
90	Resíduos	1,31	3	0,44	,	•	,	•
•	Total	124,47	6	·				
-	Regressão	105,75	3	35,25	23,14	5,39	0,01*	0,96
10°	Resíduos	4,57	3	1,52	,	,	, ,	,
	Total	110,32	6	,-				
	Regressão	86,86	3	28,95	9,11	5,39	0,05*	0,90
11º	Resíduos	9,54	3	3,18	÷,	2,00	5,50	5,50
• • •	Total	96,40	6	0,.0				
	i otai	55,∓5						

^{*} Significativo a 10% de significância.

Tabela 19 Teste F para os quinze dias de autodepuração						(contin	ıuação)	
Dia	Fonte de	Soma de	Grau de	Quadrado	F	F	р-	R^2
	Variação	Quadrados	Liberdade	Médio	calculado	tabelado	valor	
	Regressão	85,17	3	28,39	34,62	5,39	0,007*	0,97
12º	Resíduos	2,46	3	0,82				
•	Total	87,63	6					
	Regressão	111,12	3	37,04	52,17	5,39	0,004*	0,98
13º	Resíduos	2,13	3	0,71				
•	Total	113,25	6					
	Regressão	98,96	3	32,99	51,01	5,39	0,004*	0,98
14º	Resíduos	1,94	3	0,65				
•	Total	100,9	6					
<u> </u>	Regressão	86,69	3	28,89	84,99	5,39	0,002*	0,99
15º	Resíduos	1,02	3	0,34				
	Total	87,71	6					·

^{*} Significativo a 10% de significância.

5.8 Modelo matemático proposto

O modelo matemático proposto, que determina a cinética de decomposição aeróbia da matéria, com faixa de aplicação restrita para os limites de temperatura (20 a 28 °C) e velocidade de fluxo (0,29 m s ⁻¹ a 0,87 m s⁻¹) em que foi gerado, para um tempo de 15 dias, é apresentado a seguir:

$$DQO_1 = 44,76 - 4,56T + 1,76V + 0,41TV$$

$$DQO_2 = 37,97 - 1,80T - 4,02V + 2,10TV$$

$$DQO_3 = 33,11 - 2,23T - 1,74V + 0,19TV$$

$$DQO_4 = 27,76 - 1,76T - 0,33V - 0,20TV$$

$$DQO_5 = 24,09 - 1,47T + 1,32V - 0,80TV$$

$$DQO_6 = 20,76 - 3,56T + 0,15V - 1,46TV$$

$$DQO_7 = 18,75 - 5,26T + 0,45V - 1,17TV$$

$$DQO_8 = 16,56 - 6,09T + 1,67V - 1,12TV$$

$$DQO_9 = 15,37 - 5,47T + 0,54V - 0,77TV$$

$$DQO_{10} = 14,95 - 5,09T + 0,30V - 0,63TV$$

$$DQO_{11} = 13,50 - 4,64T - 0,27V + 0,40TV$$

$$DQO_{12} = 11,96 - 4,35T - 1,15V + 1,03TV$$

$$DQO_{13} = 11,15 - 4,86T - 1,90V + 0,72TV$$

$$DQO_{14} = 10,87 - 4,52T - 1,94V + 0,72TV$$

$$DQO_{15} = 10,49 - 4,11T - 1,99V + 0,88TV$$

Onde,

DQO₁₋₁₅ - equações representativas do primeiro ao décimo quinto dia de autodepuração;

T - valor codificado de temperatura medido em condições naturais;

V - valor codificado de velocidade de fluxo medido em condições naturais.

A codificação dos valores de temperatura e velocidade de fluxo medidos em condições naturais, para posterior aplicação nas equações representativas do processo de autodepuração, é feita a partir das equações:

$$T = \frac{Tm - 24}{4}$$
 Eq. (25)

$$V = \frac{Vm - 0.58}{0.29}$$
 Eq. (26)

Onde,

T - valor codificado de temperatura;

Tm - temperatura medida em condições naturais;

V - valor codificado de velocidade de fluxo;

Vm - velocidade de fluxo medida em condições naturais.

5.9 Validação do modelo matemático proposto

A validação é um procedimento empregado para certificar se os valores gerados pelo modelo proposto apresentam coerência com os gerados pelo sistema real (POSSAN, 2010). Na Tabela 20 observam-se os valores da concentração de DQO observados (medidos em laboratório pelo Método 5220D; APHA, 2005), obtidos com base em um ensaio de validação realizado nas condições de 26 °C (com um valor codificado de temperatura de 0,5) e velocidade de fluxo de 0,38 m s⁻¹, o que equivale a uma velocidade de rotação de 120 rpm (com um valor codificado de -0,69), e previstos pelo modelo proposto. Observa-se que todas as equações do modelo, uma representativa de cada dia de autodepuração, descreveram satisfatoriamente os dados experimentais, apresentando um erro máximo de 1,91 mg L⁻¹, reforçando a confiabilidade do modelo proposto em descrever o processo natural de autodepuração em cursos hídricos.

Tabela 20 Valores de DQO observados e previstos nas condições de 26 °C e	۱ () : XX m s

Dia Valores observados Valores previstos	Erro
$(DQO - mg L^{-1}) (DQO - mg L^{-1})$	(mg L ⁻¹)
0 30,00 30,00	0,00
1 24,60 24,67	-0,07
2 21,56 23,47	-1,91
3 19,24 19,88	-0,64
4 15,90 16,31	-0,41
5 12,98 13,63	-0,65
6 12,43 11,63	0,80
7 9,15 9,73	-0,58
8 7,78 7,65	0,13
9 7,54 7,52	0,02
10 7,00 7,45	-0,45
11 6,96 6,74	0,22
12 6,45 6,13	0,32
13 6,22 5,87	0,35
14 6,20 5,82	0,38
15 5,86 5,70	0,16

Na Figura 9, observa-se que o modelo proposto descreve satisfatoriamente a cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica a partir de uma concentração inicial de DQO de 30 mg L⁻¹, onde os valores observados foram muito próximos aos previstos. Mesmo as equações representativas do segundo, terceiro, quarto, quinto e sexto dia de autodepuração não sendo estatisticamente significativas (com um intervalo de confiança de 90%), descreveram satisfatoriamente a cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica.

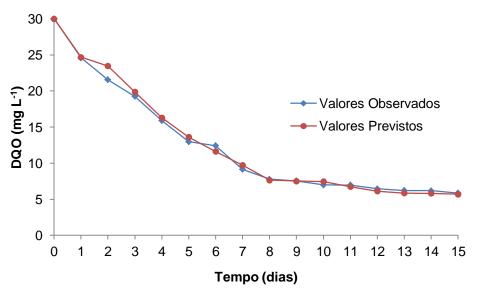


Figura 9 Valores de DQO observados e previstos pelo modelo proposto.

Na Tabela 21 observa-se a análise de variância para os valores simulados pelo modelo matemático proposto. Como p-valor (2,49E-17) é menor que o nível de significância adotado (5%), rejeita-se a hipótese de nulidade e considera-se o modelo de regressão linear proposto, composto pelas quinze equações de autodepuração, como sendo estatisticamente

significativo. O modelo explicou a variação total das respostas (valores da concentração de DQO observados no ensaio de validação) com uma proporção de 99,46%, comprovando sua eficiência na previsão da cinética do processo natural de autodepuração em cursos hídricos. Assim, considera-se o modelo proposto, constituído pelas quinze equações de autodepuração como sendo válido, dentro da faixa de temperatura e velocidade de fluxo em que foi gerado.

Tabela 21 Analise de variância para os valores simulados pelo modelo matemático proposto

Fonte de	Soma de	Grau de	Quadrado	p-valor	R^2
Variação	Quadrados	Liberdade	Médio		
Valores previstos	866,21	1	866,21	2,49E-17*	0,9946
Resíduos	4,62	14	0,33		
Total	870,83	15			

^{*} significativo a 5% de significância.

Como se observa na Figura 10, os valores da concentração de DQO (DQO simulada x DQO observada) ficaram próximos à reta representativa do ajuste perfeito, comprovando o bom ajuste do modelo proposto aos dados experimentais.

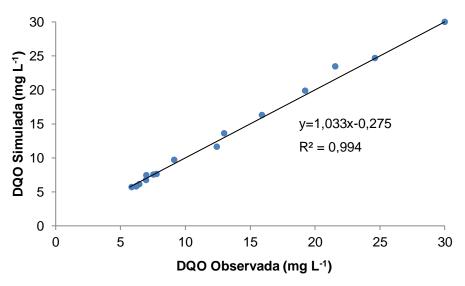


Figura 10 Valores de DQO simulados x observados.

Gonçalves; Sardinha e Boesso (2011) obtiveram resultados semelhantes ao avaliar a qualidade da água no trecho urbano do Rio Jaú, localizado no estado de São Paulo, utilizando soluções numéricas implementadas em um programa de planilha eletrônica. Realizaram-se a análise dos parâmetros condutividade elétrica, OD, cloreto, nitrato, amônia e DBO. O modelo teve um bom ajuste às amostras experimentais observadas, o que tem relação direta com a calibração realizada, tendo uma fonte pontual de lançamento de efluente como parâmetro de calibração.

5.10 Análise de resíduos

As principais suposições em relação à análise estatística são a normalidade e a homoscedasticidade. A normalidade se refere à forma da distribuição de dados para uma variável individual e sua correspondência com a distribuição normal. Se a variação em relação à distribuição normal é elevada, todos os testes estatísticos resultantes são inválidos. A homoscedasticidade é uma suposição relacionada à relação de dependência entre variáveis. Refere-se à suposição de que as variáveis dependentes exibem níveis iguais de variância ao longo do domínio das variáveis preditoras. A homoscedasticidade é desejável porque a variância da variável dependente não deve se concentrar apenas em um domínio limitado dos valores independentes (HAIR et al., 2007).

Na Tabela 22 observa-se o teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Como p-valor (0,58) é superior ao nível de significância adotado (5%), conclui-se que os resíduos são normalmente distribuídos, e que os resultados do modelo de regressão linear são confiáveis.

Tabela 22 Teste de normalidade

Teste	p-valor	
Normalidade (Shapiro-Wilk)	0,58	

A etapa de verificação do modelo proposto consiste em um conjunto de ações que tem como objetivo certificar se o modelo matemático foi transcrito de forma adequada, assegurando que não contenha erros ou inconsistências (POSSAN, 2010), o que pode ser realizado pela análise de homoscedasticidade. Na Figura 11, observa-se que os pontos estão aleatoriamente distribuídos em torno da média zero, sem nenhum comportamento ou tendência. Assim, conclui-se que a variância dos resíduos é homoscedástica, logo, há indícios de que existe uma relação linear entre as variáveis explicativas e a variável resposta.

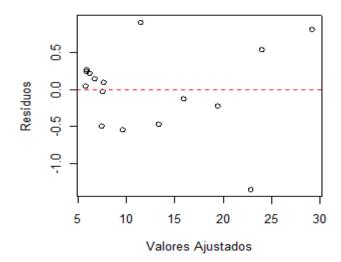


Figura 11 Gráfico de resíduos para os dados experimentais.

5.11 Análise de desempenho

O desempenho do modelo matemático proposto em descrever os dados experimentais, obtidos com o ensaio de validação, é apresentado na Tabela 23. Há uma forte correlação linear positiva entre os valores simulados e medidos (0,997) e, por consequência, pouca discrepância entre esses valores, o que é comprovado pelo índice de Willmott (0,969). O modelo proposto apresentou ótimo desempenho ao descrever os dados experimentais, com um índice de desempenho superior a 0,85 (0,966), conforme descrito por Camargo e Sentelhas (1997).

Tabela 23 Desempenho do modelo proposto

Coeficiente de Correlação	Índice de Willmott	Índice de Desempenho
0,997	0,969	0,966

6 CONCLUSÕES

- 1. O modelo matemático proposto consegue descrever satisfatoriamente o processo natural de autodepuração em cursos hídricos, dentro dos limites de temperatura e velocidade de fluxo em que foi gerado;
- 2. O fator temperatura se mostrou mais significativo na cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica em um número maior de dias do processo de autodepuração, quando comparado ao fator velocidade de fluxo e à interação entre os fatores em estudo;
- 3. A concentração de oxigênio dissolvido em cursos hídricos não reduz consideravelmente com o lançamento de cargas orgânicas com uma DQO inferior a 50 mg L⁻¹, em velocidade de fluxo superior a 0,29 m s⁻¹ e temperatura variando de 20 a 28 °C, mantendo-se dentro dos limites permitidos pela legislação vigente;
- 4. A oxidação da matéria orgânica é mais acelerada nos primeiros dias de autodepuração, bem como o consumo de oxigênio dissolvido, apresentando um consumo inicial rápido, aproximando-se em seguida de um valor assintótico, quando a matéria orgânica está praticamente toda estabilizada;
- 5. Diante dos resultados obtidos no ensaio de validação, o modelo proposto pode ser utilizado como uma ferramenta de apoio ao processo de licenciamento ambiental, no que condiz à realização do EIA de empreendimentos potencialmente poluidores, para o controle da poluição ambiental advinda do lançamento de efluentes industriais em cursos hídricos receptores.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mesmo com o bom ajuste dos dados experimentais, a cinética de primeira ordem, a distância entre os coeficientes de determinação (R²) obtidos para cada um dos ensaios de autodepuração e a unidade (ajuste perfeito), se deve a fatores que influenciaram na cinética de degradação, mas que a equação de primeira ordem não contemplou, justificando a aplicação do modelo matemático proposto, o qual apresentou ajuste aos dados experimentais superior ao modelo de primeira ordem.

As equações que não foram estatisticamente significativas (do segundo ao sexto dia de autodepuração) descreveram satisfatoriamente a cinética de decomposição aeróbia da matéria orgânica no ensaio de validação, justificando sua inserção no modelo matemático proposto final.

Como o modelo proposto foi gerado a partir de uma única concentração inicial de matéria orgânica (50 mg L⁻¹, em termos de DQO) se torna necessário utilizar a técnica de DQO relativa para a aplicação do modelo em condições naturais, a fim de diminuir a influência de diferentes concentrações de DQO nos resultados obtidos no processo de simulação.

Como sugestão para trabalhos futuros, tem-se a inserção do fator concentração inicial de matéria orgânica no delineamento experimental, incluindo os ensaios nas condições axiais. Dessa forma, aplicar-se-á um DCCR, um esquema fatorial de tratamentos 2^3 , incluindo 8 ensaios fatoriais, 6 ensaios nas condições axiais e 4 repetições no ponto central, totalizando 18 ensaios. O novo modelo proposto poderá ser aplicado em lagoas de tratamento de efluentes industriais, com o intuito de auxiliar no desenvolvimento de projetos de operação de novas lagoas.

8 REFERÊNCIAS

- ABAURREA, J.; ASÍN, J.; CEBRIÁN, A. C.; GARCIA-VERA, M. A. Trend analysis of water quality series based on regression models with correlated errors. **Journal of Hydrology**, v. 400, n.3-4, p.341-352, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Glossário de Poluição das Águas**, NBR 9896/1993. Rio de Janeiro, 1993. 94 p.
- ANDRADE, E. M.; PALÁCIO, H. A. Q.; CRISÓSTOMO, L. A.; SOUZA, I. H.; TEIXEIRA, A. S. Índice de qualidade de água, uma proposta para o vale do rio Trussu, Ceará. **Revista Ciência Agronômica**, Ceará, v.36, n.2, p.135-142, 2005.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th ed. Washinton, DC EUA: Ed. American Public Health Association, 2005. 1600 p.
- AZZOLINI, J. C.; FRINHANI, E. M.; FABRO, L. F. Água industriais: controle físico-químico e biológico do efluente e medida da eficiência do tratamento na agroindústria. **Unoesc e Ciência**, Joaçaba, v.2, n.1, p.7-18, 2011.
- BARROS, F. M.; MARTINEZ, M. P.; MATOS, A. T.; CECON, P. R. Balanço de oxigênio no Rio Turvo Sujo-MG em diferentes épocas do ano. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v.19, n.1, p.72-80, 2011.
- BELI, E.; HUSSAR, G. J.; HUSSAR, D. H. Redução de DQO e turbidez de efluente de uma unidade suínicola empregando reator anaeróbio compartimentado (RAC) seguido de filtro biológico e filtro de areia. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v.7, n.1, p.005-019, 2010.
- BEZERRA, I. S.; MENDONÇA, L. A. R.; FRISCHKORN, H. Autodepuração de cursos d água: um programa de modelagem Streeter-Phelps com calibração automática e correção de anaerobiose. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.61, n.2, p.249-255, 2008.
- BUENO, L. F.; GALBIATTI, J. A.; BORGES, M. J. Monitoramento de variáveis de qualidade da água do Horto Ouro Verde Conchal SP. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.25, n.3, p.742-748, 2005.
- BUSS, D. F.; BAPTISTA, D. F.; NESSIMIAN, J. L. Bases conceituais para a aplicação de biomonitoramento em programas de avaliação da qualidade da água de rios. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.19, n.2, p.465-473, 2003.
- BOYLE, S.; McDERMOTT, G.; WILKES, R. Dissolved oxygen levels in estuarine and coastal waters around Ireland. **Marine Pollution Bulletin**, v.58, n.11, p. 1657-1663, 2009.
- CAMARGO, A. P.; SENTELHAS, P C. Avaliação do desempenho de diferentes métodos de estimativa da evapotranspiração potencial no estado de São Paulo, Brasil. **Revista Brasileira de Agrometereologia**, Santa Maria, v.5, n.1, p.89-97, 1997.
- CAMPOLONGO, F.; CARIBONI, J.; SALTELLI, A. An effective screening design for sensitivity analysis of large models. **Environmental Modelling & Software**, v.22, p. 1509-1518, 2007.
- CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo (2005). **Variáveis de qualidade das águas**. São Paulo: CETESB.

- CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade** das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB. 273 p. 2004.
- CHEN, Y.; LIU, S.; YU, H. A simple and rapid method for measuring dissolved oxygen in waters with gold microelectrode. **Analytica Chimica Acta**, v.598, n.2, p.249-253, 2007.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. DOU: Diário Oficial da União, p. 58-63.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011.
- COPATTI, C. E.; GARCIA, L. O.; KOCHHANN, D.; CUNHA, M. A.; BALDISSEROTTO, B. Dietary salt and water pH effects on growth and Na+ fluxes of silver catfish juveniles. **Acta Scientiarum**, Maringá, v.3, n.33, p.261-266, 2011.
- COSTA, D. J. L.; TEIXEIRA, D. Análise de incerteza em um modelo matemático de qualidade da água aplicado ao Ribeirão do Ouro, Araraquara, SP, Brasil. **Revista Ambiente e Água**, Taubaté, v.6, n.2, p.232-245, 2011.
- COSTA, D. J. L.; TEIXEIRA, D. Aplicação de modelos de autodepuração para avaliação da qualidade da água do Ribeirão Ouro, Araraquara-SP. **Revista Uniara**, Araraquara, v.13, n.1, 2010.
- COX, B. A. A review of currently available in-stream water-quality models and their applicability for simulating dissolved oxygen in lowland rivers. **The Science of the Total Environmental**, n.1, v.314-316, p.335-377, 2003.
- FAN, C.; WANG, W.; LIU, K. F.; YANG, T. Sensitivity analysis and water quality modeling of a tidal river using a modified Streeter-Phelps equation with HEC-RAS-Calculated hidraulic characteristics. **Environmental Modeling & Assessment**, n.1, v.17, p.639-651, 2012.
- FAN, C.; KO, C.; WANG, W. An innovative modeling approach using Qual2K and HEC-RAS integration to assess the impact of tidal effect on River Water quality simulation. **Journal of Environmental Management**, v.90, n.5, p.1824-1832, 2009.
- FIA, R.; MATOS, A. T.; LUIZ, F. A. R.; PEREIRA, P. A. Coeficientes de degradação da matéria orgânica de água residuária da lavagem e descascamento dos frutos do cafeeiro em condições anóxica e aeróbia. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v.15, n.1, p.45-54, 2007.
- FITZPATRICK, J. Assessing skill of estuarine and coastal eutrophication models for water quality managers. **Journal of Marine Systems**, v.76, n.1-2, p.195-211, 2009.
- FRENI, G.; MANNINA, G.; VIVIANI, G. Assessment of the integrated urban water quality model complexity through identifiability analysis. **Water Research**, v.45, n.1, p.37-50, 2011.
- GAUDIO, A. C.; ZANDONADE, E. Proposição, validação e análise dos modelos que correlacionam estrutura química e atividade biológica. **Química Nova**, v.24, n.5, p.658-671, 2001.

- GREEN, B.; WARD, G. H. Ultimate biochemical oxygen demand in semi-intensively managed shrimp pond waters. **Aquaculture**, v. 309, n. 1-2, p.253-261, 2011.
- GOTOVTSEV, A. V. Modification of the Streeter-Phelps system with the aim to account for the feedback between dissolved oxygen concentracion and organic matter oxidation rate. **Water Resources**, n.2, v.37, p.245-251, 2010.
- GONÇALVES, E. M. **Avaliação da qualidade da água do rio Uberlândia Uberlânida MG**. 2009. 141f. Dissertação (Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- GONNÇALVES, J. C. S. I.; SARDINHA, D. S.; BOESSO, F. F. Modelo numérico para simulação da qualidade da água do trecho urbano do Rio Jaú, município de Jaú (SP). **Revista de Estudos Ambientais**, Blumenau, v.13, n.2, p.44-56, 2011.
- GUO, M.; MURPHY, R. J. LCA data quality: Sensitivity and uncertainty analysis. **Science of The Total Environment**, v.435-436, n.1, p.230-243, 2012.
- HAIR, J.; TATHAM, R. L.; ANDERSON, R. E.; BLACK, W. **Análise multivariada de dados.** 5ª Ed. Laser House. São Paulo: 2007. 597 p.
- HUANG, Y.; LIU, L. Multiobjective Water Quality Model Calibration Using a Hybrid Genetic Algorithm and Neural Network–Based Approach. **Journal of environmental engineering**, v.136, n.10, p. 1020-1031, 2010.
- JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. **Caderno Temático**, Campinas, v.1, p.1-11, 2004.
- KANAPIK, H. G.; FRANÇA, M. S.; FERNANDES, C. V. S.; MASINI, L. S.; MARIN, M. C. F. C.; PORTO, M. F. A. Análise crítica da calibração do modelo de qualidade de água QUAL2E estudo de caso da bacia do Alto Iguaçu. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, n.2, v.5, p.25-37, 2008.
- KANNEL, P. R.; KANNEL, S. R.; LEE, S.; LEE, Y.; GAN, T. Y. A review of public domain water quality models for simulating dissolved oxygen in rivers and streams. **Environmental Modeling & Assessment**, n.2, v.16, p.183-204, 2011.
- LARENTIS, D. G. Modelagem matemática da qualidade da água de grandes bacias: Sistema Taquari-Antas- RS. 2004. 138 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- LEITE, A. E. B. Simulação do lançamento de esgotos domésticos em rios usando um modelo de qualidade d'água, SisBAHIA®. 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Publica)- Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2004.
- LEITE, V. D. Qualidade da Água de um Córrego Sob Influência de Efluente Tratado de Abate Bovino. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.15, n.3, p. 302-309, 2005.
- LIMA, E. B. N. R. **Modelação integrada para gestão da qualidade da água na bacia do Rio Cuibá**. 206 f. Tese (Ciências em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- LIMA, L. S.; IZARIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio para teores ≤ 5 mg L⁻¹ O₂. **Revista Analytica**, Rio de Janeiro, n.25, 2006.

- LINDIM, C.; PINHO, J. L.; VIEIRA, J. M. P. Modelação da qualidade da água na Albufeira de Alvito. **Engenharia Civil**, n.33, p.151-162, 2008.
- LIU, C.; MA, C.; YU, D.; JIA, J.; LIU. L.; ZHANG, B.; DONG, S. Immobilized multi-species based biosensor for rapid biochemical oxygen demand measurement. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n.5, p.2074-2079, 2011.
- LUCAS, A. A. T.; AGUIAR NETTO, A. O.; FOLEGATTI, M. V.; FERREIRA, R. A. Calibração do modelo hidrodinámico MIKE11 para a sub-bacia hidrográfica do rio Piauitinga, Sergipe, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, n.3, v.5, p. 195-207, 2010.
- MACHADO, C. J. S. Recursos hídricos e cidadania no Brasil: Limites, Alternativas e Desafios. **Ambiente e Sociedade**, São Paulo, v.6, n.2, 2003.
- MANNINA, G.; VIVIANE, G. Water quality modelling for ephemeral rivers: Model development and parameter assessment. **Journal of Hydrology**, v.393, n.3-4, p.186-196, 2010.
- MARSILI-LIBELLI, S.; GIUSTI, E. Water quality modeling for small river basins. **Environmental Modelling e Software**, v.23, p. 451-463, 2008.
- MARTIN, C.; AYESA, E. An Integrated Monte Carlo Methodology for the calibration of water quality models. **Ecological Modelling**, v. 221, n.22, p.2656-2667, 2010.
- MASON, I. G.; McLACHLAN, R. I.; GÉRAD, D. T. A double exponential model for biochemical oxygen demand. **Bioresource Technology**, v.97 n.2, p.273-282, 2006.
- MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de Uso do Delineamento Composto Central. **Acta Scientiarum**, Maringá, v.23, n.6, 1537-1546, 2001.
- McCARTIN, B. J.; FORRESTER JR, S. B. A fractional step-exponentially fitted hopscotch scheme for the Streeter-Phelps equations of river self-purification. **Engineering Computations**, n.2, v.19, p.177-189, 2002.
- MENDONÇA, L. A. **Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação.** 2012. 138 f. Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- MORRIS, K.; CATTERALL, K.; ZHAO, H.; PASCO, N.; JOHN, R. Ferricyanide mediated biochemical oxygen demand development of a rapid biochemical oxygen demand assay. **Analytica Chemical Acta**, v. 442, n.1, p.129-139, 2001.
- MORRISON, G.; FATOKI, O. S.; PERSSON, L.; EKBERG, A. Assessment of the impact of point source pollution from the Keiskammahoek Sewage Treatment Plant on the Keiskamma River pH, electrical conductivity, oxygen- demanding substance (COD) and nutrients. **Water SA**, v.27, n.4, p.475-480, 2001.
- MOURÃO JÚNIOR, P. R. **Aplicação do modelo de autodepuração de qualidade das águas QUAL-UFMG**. 2010. 144f. Dissertação (Mestrado Sustentabilidade Sócio-Econômica e Ambiental)- Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.
- MUNAVALLI, G. R.; KUMAR, M. S. M. Water quality parameter estimation in a distribution system under dynamic state. **Water Research**, v.39, n.18, p.4287-4298, 2005.

- NADAL, C. A.; JULIANO, K. A.; RATTON, E. Testes Estatísticos utilizados para validação de regressões múltiplas aplicadas na avaliação de imóveis urbanos. **Boletim de Ciências Geodésicas**, Curitiba, v.9, n.2, p.243-262, 2003.
- NAS, S. S.; BAYRAM, A.; NAS, E.; BULUT, V. N. Effects of some water quality parameters on the dissolved oxygen balance of streams. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.17, n.4, p.531-538, 2008.
- NUNES, D. G. **Modelagem de autodepuração e qualidade da água do Rio Turvo Sujo**. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- NIRENBERG, L. P.; FERREIRA, O. M. Tratamento de águas residuárias de industrias de laticínios: eficiência e análise de modelos matemáticos no projeto da Nestlé. **Goiânia**, v.2, n.1, p. 1-18, 2005.
- OLIVEIRA, C. N. Avaliação e Identificação de Parâmetros importantes para a Qualidade de Corpos D' Água no Seminário Baiano. Estudo de Caso: Bacia Hidrográfica do Rio Salitre. **Química Nova**, v.33, n.5, p.1059-1066, 2010.
- OPPA, L. F. Utilização de modelo matemático de qualidade da água para análise de alternativas de enquadramento do Rio Vacacaí Mirim. 2007. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.
- OSTFELD, A.; SALOMONS, S. A hybrid genetic—instance based learning algorithm for CE-QUAL-W2 calibration. **Journal of Hydrology**, n.1-4, v.310, p.122-142, 2005.
- PALMIERI, V.; CARVALHO, R. J. Qual2e model for the Corumbataí River. **Ecological Modelling**, n.1-2, v.198, p.269-275, 2006.
- PAREDES, J.; ANDREU, J.; SOLERA, A. A decision support system for water quality issues in the Manzanares River (Madrid, Spain). **Science of The Total Environmental**, v.408, n.12, p.2576-2589, 2010.
- PARK, S. S.; LEE, Y. S. A water quality modeling study of the Nakdong River, Korea. **Ecological Modelling**, n.1, v.152, p.65-75, 2002.
- PASSOS, R. L. Seleção de eficiências de tratamento de esgotos a partir da utilização combinada de modelo de qualidade da água e de técnica meta-heurística de otimização. 2012. 58f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) Universidade Federal do Espírito Santo, Vitoria, 2012.
- PATZA, E. Aplicação de modelos matemáticos para definição de parâmetros hidráulicos e cinéticos de tanques sépticos. 2006. 180f. Dissertação (Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- PAULA, L. M. Avaliação da qualidade da água e autodepuração do Rio Jordão, Araguari (MG). 2011. 196 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- PERÁZIO, B. A. A. **Efeitos dos pontos axiais e centrais sobre a eficiência do delineamento composto central rotacional.** 2010. 57 f. Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

- PINHO, A. C. Estudo da qualidade das águas do Rio Cachoeira Região Sul da Bahia. 2001. 101f. dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente)-Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2001.
- POSSAN, E. Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano. 2010. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- PRESTES, T. M. V.; ZANINI, A.; DEL MONEGO, M.; OLIVEIRA, K.; KREUTZ, J.; THOMAS, N.; BUCHELT, N. Análises microbiológicas das águas do Rio Alegria e de seu afluente Rio Bolinha do Município de Medianeira, PR, Brasil. **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v.5, n.2, p.15-24, 2011.
- RAMIN, M.; LABENCKI, T.; BOYD, D.; TROLLE, D.; ARHONDITSIS, G. B. A Bayesian synthesis of predictions from different models for setting water quality criteria. **Ecological Modeling**, v.242, p. 127-145, 2012.
- REIS, J. S. A. **Modelagem matemática da qualidade da água para o alto Rio das Velhas/MG.** 2009. 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- REZENDE, G. R. Aplicação de modelo matemático de qualidade da água QUAL2E para estudo do comportamento dos nutrientes Nitrogênio e Fósforo no Rio Monjolinho, São Carlos SP. In: XIX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 19, 2011, Maceió. *Anais.*..Maceió, 2011.
- RIBEIRO, E. A.; SANDRI, D.; BOENO, J. A. Qualidade da água de córrego em função do lançamento de efluente de abate bovino. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.17, n.4, p.425-433, 2013.
- RODRIGUES, M. R.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 2ª ed. São Paulo: Cárita, 2009.
- RODRIGUES, R. I.; REIS, A. O. P. Utilização de modelo matemático de qualidade da água para avaliação da capacidade de assimilação de efluentes domésticos em curso d' agua superficial- Estudo de caso do Rio Jucu. In: V Jornada de Iniciação científica, 5., 2010, Espirito Santo. *Anais*...Espirito Santo, 2010.
- ROMEIRO, N. M. L. **Simulação numérica de modelos de qualidade de água usando o método de elementos finitos estabilizados**. 2003. 197f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- SAUZEN, A.; SAUZEN, P. S. Aplicação de uma metodologia para análise da sensibilidade do modelo dinâmico para uma tubulação-separador sob golfadas. **Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional**, São Carlos, v.11, n.3, p. 245-256, 2010.
- SHEN, X.; ZHANG, G.; BJERG, B. Investigation of response surface methodology for modelling ventilation rate of a naturally ventilated building. **Building and Environment**, v.54, p. 174-175, 2012.
- SHOENHALS, M.; FRARE, L. M.; SARMENTO, L. A. V. Análise do desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo no tratamento de efluentes da suinocultura. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v.4, n.1, p.005-023, 2007.

- SILVA, A. C. A utilização do modelo WinHSPF no estudo das cargas difusas de poluição da bacia do Ribeirão da Estiva, SP. 2003. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- SILVA, G. S.; JARDIM, W. F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquático aplicado ao Rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia-SP. **Química Nova**, v. 29, n.4, p.689-694, 2006.
- SONG, T.; KIM, K. Development of a water quality loading index based on water quality modeling. **Journal of Environmental Management**, n.3, v.90, p.1534-1543, 2009.
- SOUZA, R. S. Simulação hidrodinâmica da qualidade da água. Estudo de caso: Ajuste do modelo CE-QUAL-W2 à sub-bacia do Arroio Demétrio, Bacia Hidrográfica do Rio Gravataí/RS. 2006. 156f. Dissertação (Mestrado em Recursos hídricos e Saneamento Ambiental) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- StatSoft. Inc. (2007). STATISTICA (data analysis software system). Versão 7.0. www.statsoft.com.
- SZELIGA, M. R.; ROMA, W. N. L. Estudos de Reaeração com Velocimetria por Imagens de Partículas Sistema S-PIV-3D. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v.14, n.4, p.499-510, 2009.
- TELES, R. B.; SILVEIRA, A. "Autodepuração de Escoamentos Naturais de Água" Estudo de Caso: de Modelagem Matemática em um Trecho do Ribeirão Preto, Ribeirão Preto- SP. XXX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Punta del Este, 2006.
- TOLEDO, L. G.; NICOLELLA, G. Índice de qualidade de água em microbacia sob uso agrícola e urbano. **Scientia Agricola**, v.59, n.1, p.181-186, 2002.
- TORRES, P. Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários. 1992. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VANNI, T.; LUZ, P. M.; RIBEIRO, R. A.; POLANCZYK, C. Avaliação econômica em saúde: aplicações em doenças infecciosas. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.25, n.12, p. 2543-2552, 2009.
- VON SPERLING, M. **Estudos e Modelagem da Qualidade da Água**. 1ª ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Minas Gerais: 2007. 588 p.
- VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos (princípios do tratamento biológico de águas residuárias). 2ª ed. Minas Gerais: ABES, 1996. 243p.
- VYRIDES, I.; STUCKEY, D. C. A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics. **Bioresource Technology**, v.100, n.2, p.979-982, 2009.
- WAGENSCHEIN, D.; RODE, M. Modelling the impact of river morphology on nitrogen retention a case study of the Weisse Elster River (Germany). **Ecological Modelling**, v.211, n.1-2, p.224–232, 2008.

- WILLIAMS, R. J.; BOORMAN, D. B. Modelling in-stream temperature and dissolved oxygen at sub-daily time steps: An application to the River Kennet, UK. **Science of The Total Environment**, v.423, n.1, p. 104-110, 2012.
- XU, Z.; GODREJ, A. N.; GRIZZARD, T. J. The hydrological calibration and validation of a complexly-linked watershed–reservoir model for the Occoquan watershed, Virginia. **Journal of Hydrology**, n.3-4, v.345, p. 167-183, 2007.
- Yi, S.; SU, Y.; QI. B.; SU, Z.; WAN. Y. Application of response surface methodology and central composite rotatable design in optimizing the preparation conditions of vinyltriethoxysilane modified silicalite/polydimethylsiloxane hybrid pervaporation membranes. **Separation and Purification Technology**, v.71, n.2, p. 252-262, 2010.