

MODELAGEM DE CARBONO ORGÂNICO EM RIOS URBANOS

Heloise G. Knapik^{1*} & *Cristovão V. S. Fernandes*² & *Julio Cesar R. de Azevedo*³

Resumo – O objetivo do presente estudo foi o de desenvolver e implementar um modelo simplificado de simulação de transporte e decaimento de carbono orgânico em rios. A hipótese dessa abordagem é a de que diferentes frações de carbono orgânico existentes na coluna d'água, que diferem na sua composição em função de sua origem, tem diferentes mecanismos de degradação e, conseqüentemente, diferentes perfis de consumo de oxigênio utilizado para tal reação. O modelo foi estruturado em planilhas Excel e programação em VBA, com simulação unidimensional de regime permanente, com múltiplas entradas de cargas difusas e pontuais e um módulo de calibração. O estudo de caso foi realizado no Rio Iguçu, localizado em uma área de intensa urbanização da região de Curitiba- PR, em uma área de 3.000 km² com aproximadamente 3 milhões de habitantes. Os dados de campo utilizados na calibração do modelo foram coletadas em 6 pontos de monitoramento, cobrindo 100 km do rio principal desde junho de 2005. Os resultados preliminares indicam que a simulação de carbono orgânico dissolvido e particulado têm potencial para ser aplicado em modelos de gestão de recursos hídricos.

Palavras-Chave – carbono orgânico, modelagem de qualidade de água, gestão de recursos hídricos.

ORGANIC CARBON MODELING IN URBAN RIVERS

Abstract – The main goal of this paper was to develop and implement a simplified organic carbon model for rivers. The motivation for this approach is based on the idea that different fractions of organic carbon can have different impact in oxygen depletion due its composition. The model was implemented in Excel spreadsheet and VBA language, considering a one-dimensional and permanent flow, with multiple diffuse and point sources and an additional calibration module. The case study was developed at Iguassu River, located in a high urbanized basin in Curitiba-PR, an area about 3.000 km² with approximately 3 million people. Samples used for the model calibration were collect in six monitoring points since June/2005, in a length of 100 km of the main river. The preliminary results indicated that the dissolved organic carbon seems to be a good parameter in surface water quality and management models.

Keywords – organic carbon, water quality modeling, water resources management.

INTRODUÇÃO

A utilização de modelos matemáticos associado a um efetivo plano de monitoramento são estratégias essenciais para o estudo, avaliação e acompanhamento da evolução temporal e espacial da qualidade da água. Desde a representação pioneira de Streeter-Phelps em 1925 sobre relação entre a concentração de oxigênio dissolvido em função do lançamento de efluentes, muitos modelos

¹ Aluna de doutorado, PPGERHA - Universidade Federal do Paraná: heloise.dhs@ufpr.br

² Professor, DHS-PPGERHA – Universidade Federal do Paraná: cris.dhs@ufpr.br

³ Professor, Universidade Tecnológica Federal do Paraná: jcrazevedo@utfpr.edu.br

foram desenvolvidos e aperfeiçoados. No entanto, os atuais modelos utilizados em gestão de recursos hídricos fundamentam-se em uma medida indireta da poluição, a DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio, cujo resultado, além de ter como base um ensaio analítico subjetivo, com limitações e de difícil interpretação, não permite inferir sobre a composição do material orgânico presente.

Uma alternativa para avançar no entendimento e da modelagem da matéria orgânica no ecossistema aquático é através da análise do carbono orgânico. As frações de carbono orgânico existentes na coluna d'água, que diferem na sua composição em função de sua origem, tem diferentes mecanismos de degradação e, conseqüentemente, do consumo de oxigênio utilizado para tal reação. Quanto mais refratário for, menor é o impacto em um curto espaço de tempo, uma vez que o processo de decomposição será mais lento. Se a composição é lábil, o impacto será mais rápido no corpo hídrico.

No entanto, o carbono orgânico não é considerado pela maioria dos modelos de qualidade de água como o a variável central de simulação (Shanahan et al., 1998; Somlyódy et al., 1998; Chapra; 1999). Modelos como o Qual2k (Chapra et al., 2007) e o Ce-Qual-W2 (Cole *et al.*, 2008) consideram frações diferentes para a substituição da simulação unicamente pela DBO. No Qual2K, por exemplo, a simulação é dividida em duas partes, com decomposição rápida e lenta para a DBO. Já no modelo Ce-Qual-W2, além da simulação da DBO, o modelo considera a concentração de carbono orgânico como uma fração da matéria orgânica na coluna d'água e nos sedimentos. Em ambos os modelos, os autores indicam a análise do carbono orgânico como um ensaio auxiliar utilizado na estimativa de determinadas variáveis compostas utilizadas na simulação.

Conforme hipóteses apresentadas por Chapra (1999), a caracterização do carbono orgânico em função de sua origem pode influenciar no resultado final e, conseqüentemente, nos aspectos de planejamento e gestão dos recursos hídricos. Historicamente, a não inclusão do carbono orgânico como variável de estado de modelos de simulação de qualidade de água foi em virtude de dificuldades operacionais quanto à sua determinação analítica. Atualmente, a determinação das frações de carbono orgânico podem ser complementadas com ensaios de espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível (Knapik *et al.*, 2011), cujos resultados permitem uma avaliação mais detalhada sobre a composição do teor orgânico na amostra.

Há trabalhos com diferentes abordagens para a caracterização e modelagem dos fluxos de carbono orgânico em ecossistemas aquáticos (Karlsson, Richardson e Kiffney, 2005; Futter et al., 2008). A maioria dos trabalhos foca no aporte de carbono orgânico via escoamento superficial (Cole e Carraco, 2001; Ouyang, 2003; Evans et al., 2004) e na dinâmica temporal em sistemas lacustres e/ou reservatórios (Westphal et al., 2004; Weissenberger et al., 2010), oceanos (Mopper et al., 1991) e águas subterrâneas (Barcelona, 1984), em ambientes com pouca ou nenhuma influência antrópica (Futter et al., 2008).

Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi o de desenvolver e implementar um modelo simplificado para o balanço e transporte de carbono em um rio urbano. O modelo foi aplicado para o trecho do rio Iguaçu que drena a cidade de Curitiba e Região Metropolitana, considerando 6 estações de monitoramento de qualidade de água para a estimativa das cargas poluidoras e da vazão de escoamento. São apresentados nesse artigo a abordagem metodológica, os principais dados monitorados e os resultados preliminares da simulação.

ESTUDO DE CASO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU

A Bacia do Alto Iguaçu figura como uma importante bacia no estado do Paraná, drenando a cidade de Curitiba e Região Metropolitana. Por ser uma região de cabeceira e abrigar aproximadamente 3 milhões de habitantes, possui um grande número de tributários em condições precárias de qualidade de água, e que, conseqüentemente, reflete na qualidade da água de seu principal curso d'água, o Rio Iguaçu (Figura 1).

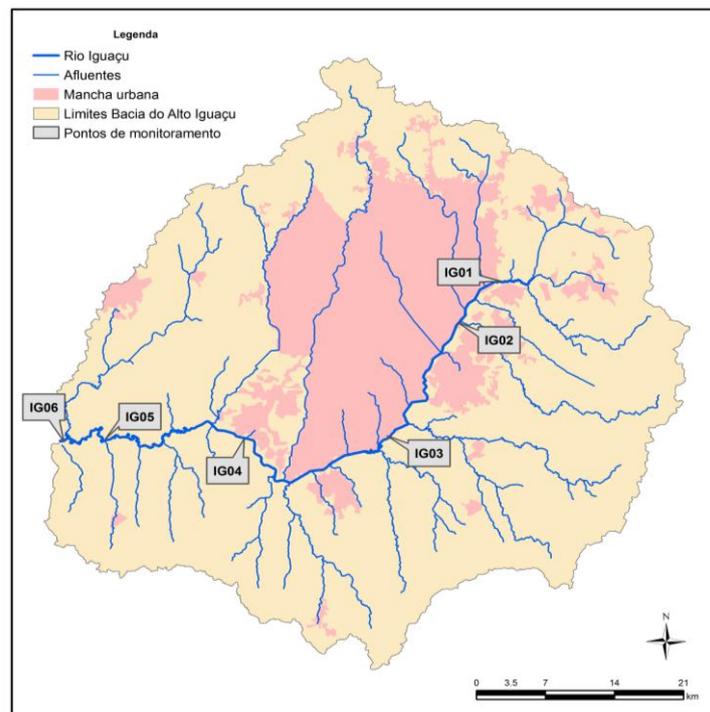


Figura 1: Mapa da Bacia do Alto Iguaçu e os pontos de monitoramento.

Para este estudo de caso, foram considerados 107 km do rio Iguaçu, englobando uma área de drenagem de aproximadamente de 3.000 km². O monitoramento de campo foi realizado em 6 principais trechos desde o ano de 2005, totalizando 43 coletas (Figura 1). Da série de parâmetros monitorados, serão utilizados no presente artigo as concentrações de DBO₅ (APHA, 1998: método 5210B e 4500C, 5 dias de incubação, método iodométrico winkler modificado pela azida), DQO (APHA, 1998: método do refluxo aberto 5220B), OD (sonda) e DOC (membrana de acetato de celulose de 0.45 µm, seguido do método de combustão catalítica NDIR a 680°C, Shimadzu).

MODELO SIMPLIFICADO DE TRANSPORTE DE CARBONO ORGÂNICO

Estrutura do modelo

Para este estudo de caso, foi desenvolvido um modelo de simulação de carbono orgânico em rios. A interface de entrada de dados do modelo foi estruturada em planilhas Excel, com programação em VBA para as rotinas de geração de cargas, transporte, processos químicos e calibração.

O modelo tem como base o transporte unidimensional no sentido longitudinal de escoamento. É composto por uma série de reatores bem misturados de igual comprimento, que funcionam como os volumes de controle interligados no sistema. Podem ser simuladas múltiplas entradas e retiradas pontuais e contribuição via fonte difusa.

A estrutura está configurada em módulos de modo a integrar dados de monitoramento e do modelo matemático para a bacia em estudo. Os principais módulos são: (i) geração de carga difusa com base na área e tipo de ocupação; (ii) geração de cargas pontuais de origem doméstica, industrial e de tributários; (iii) parâmetros hidráulicos; (iv) módulo de calibração; (v) módulo estatístico; entre outros.

Balanco simplificado de carbono

Para o cálculo da concentração das frações particulada e dissolvida de carbono orgânico na coluna d'água foi adaptado um modelo simplificado de acordo com Chapra (1997). Foram considerados os processos de sedimentação, ressuspensão e dissolução da fração particulada, e hidrólise para a fração dissolvida. As equações e as respectivas soluções analíticas são apresentadas a seguir:

- Fração Particulada:

$$\frac{dCOP}{dt} = - \underbrace{k_p COP}_{\text{dissolução}} - \underbrace{k_s COP}_{\text{sedimentação}} + \underbrace{k_r COP}_{\text{ressuspensão}} \quad (1)$$

$$COP = COP_0 e^{(k_r - (k_p + k_s))t} \quad (2)$$

- Fração Dissolvida:

$$\frac{dCOD}{dt} = \underbrace{k_p COP}_{\text{dissolução}} - \underbrace{k_h COD}_{\text{hidrólise}} \quad (3)$$

$$COD = COD_0 e^{-k_h t} + \frac{k_p COP_0}{k_h - (k_r - (k_p + k_s))} \left[e^{-(k_r - (k_p + k_s))t} - e^{-k_h t} \right] \quad (4)$$

Em que: COP é a concentração de carbono orgânico particulado; COD é a concentração de carbono orgânico dissolvido; k_p é o coeficiente de dissolução do carbono orgânico particulado para a fração dissolvida; k_s é o coeficiente de sedimentação; k_r é o coeficiente de ressuspensão; e k_h é o coeficiente de hidrólise.

Dados de entrada e calibração

Para a entrada de dados de cargas difusas e pontuais, gerada na estrutura do modelo a partir de matrizes de fontes de poluição, uso e ocupação do solo e tributários, foi adotada uma relação com as cargas de DBO. Essa relação foi necessária tendo em vista que não foram encontrados na literatura dados referentes, por exemplo, à contribuição per capita de carbono orgânico para efluentes

domésticos e taxas de aporte de carbono orgânico em função de usos de solo com predomínio de ocupação urbana.

Adicionalmente, como não foi monitorada a concentração de carbono orgânico particulado, foi realizada uma estimativa desses dados a partir do conjunto de 43 coletas de campo realizadas no rio Iguazu. A estimativa dos dados de carbono orgânico particulado foi realizada de acordo com Chapra *et al.* (2007), a partir da relação com sólidos suspensos voláteis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as simulações, primeiramente foi calibrada a vazão de campo com os dados das 43 coletas de monitoramento. A partir desse perfil de escoamento, foram realizadas as simulações para COP e COD. Na Figura 3 é apresentado o resultado da simulação analítica para a concentração de carbono orgânico particulado no Rio Iguazu. Os box-plots representam a estimativa da concentração de COP a partir dos dados de sólidos suspensos voláteis em seis pontos monitorados desde 2005, contemplando 43 coletas utilizadas na calibração dos coeficientes. Apesar de serem dados estimados, o modelo mostrou-se adequado para a simulação da concentração de carbono orgânico particulado no trecho em estudo do Rio Iguazu.

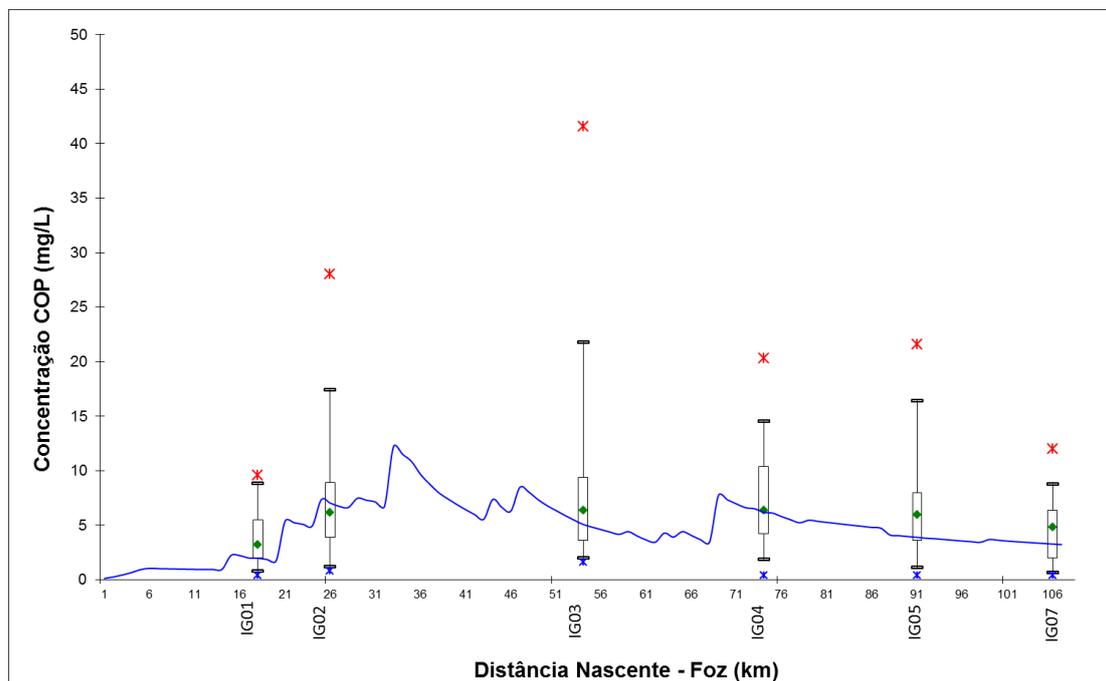


Figura 3: Resultado da calibração da concentração de COP no rio Iguazu, com os box-plots representando a estimativa do COP nos pontos monitorados.

Na Figura 4 é apresentado o resultado da simulação analítica para a concentração de carbono orgânico dissolvido no Rio Iguazu. Os box-plots representam a concentração de COD em seis pontos monitorados desde 2005, contemplando 43 coletas utilizadas na calibração. Os resultados indicam que, considerando a calibração realizada, o modelo preliminar desenvolvido é capaz de representar a concentração de COD no rio principal.

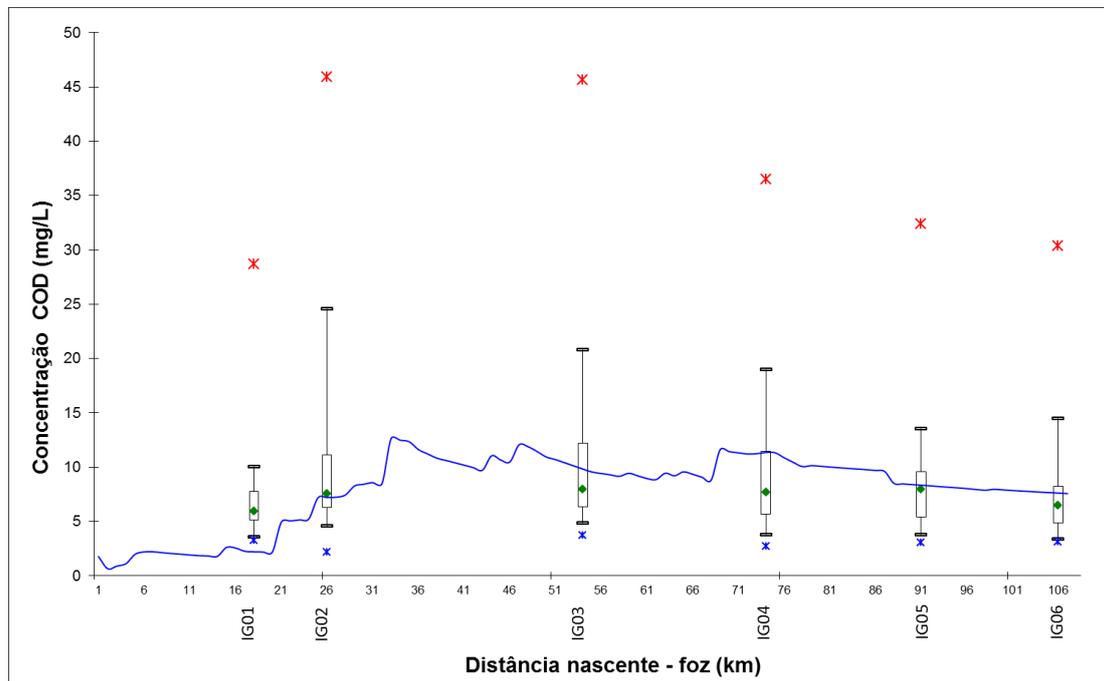


Figura 4: Resultado da calibração da concentração de COD no rio Iguaçu, com os box-plots representando os dados de monitoramento.

Os resultados das simulações indicam que o modelo, mesmo na sua versão preliminar e com as simplificações a hipóteses adotadas, é capaz de reproduzir os perfis de carbono orgânico dissolvido e particulado no rio Iguaçu. Cabe destacar que ainda há a necessidade de serem medidos os dados de COP, afim de verificar as estimativas realizadas e, conseqüentemente, a dinâmica da matéria orgânica em rios com presença de poluição urbana.

Adicionalmente, para os dados de entrada, foram adotadas relações com a DBO em relação às taxas per capita e de escoamento superficial. Os dados monitorados até o presente momento dão um indicativo entre as concentrações de COD e DBO conforme apresentado na Tabela 1. No entanto, ainda não há um consenso na literatura sobre quais faixas de valores são indicativos de presença de poluição, ou seja, de fontes alóctones, ou se há um predomínio de fontes autóctones, uma vez que condições específicas do sistema em estudo têm se mostrado como fatores condicionantes dessas relações.

Tabela 1: Dados médios do monitoramento realizado entre 2005 e 2011

Parâmetros	IG01	IG02	IG03	IG04	IG05	IG06
DBO (mg/L)	4,7 ± 4,0	13,5 ± 8,5	14,7 ± 9,9	14,3 ± 10,6	10,6 ± 8,2	8,0 ± 5,8
DQO (mg/L)	18,2 ± 9,4	30,6 ± 12,6	34,9 ± 24,3	33,1 ± 15,4	27,6 ± 14,3	19,8 ± 9,8
OD (mg/L)	5,5 ± 1,7	3,0 ± 1,4	2,3 ± 1,5	1,7 ± 1,1	1,8 ± 0,9	2,4 ± 1,0
SSV (mg/L)	9,4 ± 6,0	18,6 ± 13,6	20,5 ± 19,0	18,5 ± 11,4	17,3 ± 12,6	11,7 ± 7,2
DOC (mg/L)	7,0 ± 4,1	10,3 ± 7,8	10,4 ± 7,1	9,8 ± 6,5	8,4 ± 5,0	7,6 ± 5,2
POC* (mg/L)	3,8 ± 2,4	7,4 ± 5,4	8,2 ± 7,6	7,4 ± 4,5	6,9 ± 5,1	4,7 ± 2,9

* Dados estimados de carbono orgânico particulado

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados da versão preliminar no modelo de simulação e transporte de carbono orgânico, no que se refere a rios urbanos com significativa carga de poluentes, a estratégia de busca por um parâmetro diferente e representativo de qualidade de água é ainda um desafio para a gestão e planejamento dos recursos hídricos.

Os resultados iniciais demonstram que o carbono orgânico é um parâmetro em potencial para ser utilizado em simulações do conteúdo orgânico aplicadas à gestão dos recursos hídricos, uma vez que não apresenta as limitações e a subjetividade inclusa na determinação e modelagem da DBO. A simulação, mesmo que realizada de maneira simplificada, produziu resultados coerentes com os dados monitorados em campo da fração dissolvida do carbono orgânico. Metas futuras envolvem a determinação do carbono orgânico total e particulado, bem como a inserção dos processos com o sedimento.

No entanto, é importante destacar que para a utilização do carbono orgânico como variável de estado em modelos de simulação de qualidade de água, estratégias diferentes de monitoramento deverão ser adotadas. Comumente, quando ocorre a medição de carbono orgânico, ou é realizada apenas a fração dissolvida ou a fração total. Ainda, falta a normatização dos padrões de concentração de carbono orgânico para fins de gestão e fiscalização, ou seja, não há um consenso sobre quais níveis são relevantes e comparáveis a parâmetros tradicionalmente utilizados, como a DBO ou a DQO.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro de MCT/CNPq nº 14/2010 (471456/2010-1) e da bolsa de doutorado do primeiro autor (MCT/ CNPq/ CT-Hidro nº 22/2009 (processo 142130/2010-9) & Capes-Fulbright (DRI/CGCI nº 040/2010)). Esta pesquisa também foi parcialmente financiada por MCT/FINEP/CT-Hidro-GRH 01/2004 nº 01-41000-00 (Projeto Bacias Críticas) e MCT/FINEP/CT-Hidro-IGRH 01/2007 (Projeto Integra).

REFERÊNCIAS

- APHA. *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. 20 ed. Washington: APHA, 1998
- BARCELONA, M. J. TOC Determinations in Ground Water. *Ground Water*, v. 22, n. 1, p. 18 – 24, 1984.
- CHAPRA, S. C. *Surface Water Quality Modeling*. New York: McGraw-Hill, 1997. 844 p.
- CHAPRA, S. C. Organic carbon and surface water quality modeling. *Progress in Environmental Science* v. 1, n. 1, p. 49-70, 1999.
- CHAPRA, S. C.; PELLETIER, G.; TAO, H. *QUAL2K: A Modeling Framework for Simulating River and Stream Water Quality, Version 2.07: Documentation and Users Manual*. Civil and Environmental Engineering Dept., Tufts University, Medford, MA, 105 p, 2007.

COLE, J. J.; CARACO, N. F. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Marine and Freshwater Research*, v. 52, p. 101-110, 2001.

COLE, T. W.; WELLS, S. A. Ce-QUAL-W2: A two-dimensional laterally averaged, hydrodynamic and water quality model, version 3.6. U.S. Army Corps of Engineers. Instruction Report EL-08-1, 2008.

EVANS, C. D.; MONTEITH, D. T.; COOPER, D. M. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution*, v. 137, p. 55-71, 2005.

FUTTER, M. N.; STARR, M.; FORSIUS, M.; HOLMBERG, M. Modelling the effects of climate on long-term patterns of dissolved organic carbon concentrations in the surface waters of a boreal catchment. *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 12, p. 437-447, 2008.

KARLSSON, O. M.; RICHARDSON, J. S.; KIFFNEY, P. M. Modelling organic matter dynamics in headwater streams of south-western British Columbia, Canada. *Ecological Modelling* v. 183, 463-476, 2005.

KNAPIK, H. G. ; FERNANDES, C.V.S. ; AZEVEDO, J. C. R. (2011) Characterization of organic matter using fluorescence and absorbance spectroscopy: the case study of a Brazilian polluted river. In: *Fourth IWA Specialty Conference on Natural Organic Matter*, Costa Mesa, Califórnia. IWA.

MOPPER, K.; ZHOU, X.; KIEBER, R. J.; KIEBER, D. J.; SIKORSKI, R. J.; JONES, R. D. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, v. 353, p. 60-63, 1991.

OUYANG, Y. Simulating dynamic load of naturally occurring TOC from watershed into a river. *Water Research*, v. 37, p. 863-832, 2003.

SOMLYODY, L.; HENZE, M.; KONCSOS, L.; RAUCH, W.; REICHERT, P.; SHANAHAN, P.; VANROLLEGHEM, P. River Water Quality Modelling III: Future of the art. *Water Science and Technology* 38(11), 253-260, 1998.

RAUCH, W.; HENZE, M.; KONCSOS, L.; REICHERT, P.; SHANAHAN, P.; SOMLYODY, L.; VANROLLEGHEM, P. River Water Quality Modelling I: State of the art. *Water Science and Technology* v. 38, n. 11, 237-244, 1998.

SOMLYODY, L.; HENZE, M.; KONCSOS, L.; RAUCH, W.; REICHERT, P.; SHANAHAN, P.; VANROLLEGHEM, P. River Water Quality Modelling III: Future of the art. *Water Science and Technology* 38(11), 253-260, 1998.

WEISSENBERGER, S.; LUCOTTE, M.; HOUEL, S.; SOUMIS, N.; DUCHEMIN, E.; CANUEL, R. Modelling the carbon dynamics of the La Grande Hydroelectric complex in northern Quebec. *Environmental Modelling*, v. 221, p. 610-620, 2010.

WESTPHAL, K. S.; CHAPRA, S. C.; SUNG, W. Modeling TOC and UV254 absorbance for reservoir planning and operation. *Journal of the American Water Resources Association* 40(3), 795-809, 2004.