



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

PEDRO EYMARD ALBUQUERQUE ARAGÃO

ANÁLISE SOBRE MÉTODOS DE ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS
EM ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

FORTALEZA
2016

PEDRO EYMARD ALBUQUERQUE ARAGÃO

ANÁLISE SOBRE MÉTODOS DE ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM
ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Recursos Hídricos

Orientador: Prof. Dr. Fernando José Araújo da Silva

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A672a Aragão, Pedro Eymard Albuquerque.
Análise sobre métodos de estimativa de parâmetros cinéticos em ensaio de degradação de matéria orgânica / Pedro Eymard Albuquerque Aragão. – 2016.
70 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Recursos Hídricos, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Fernando José Araújo da Silva.
1. Demanda Bioquímica Oxigênio. 2. Parâmetros Cinéticos de Biodegradação. 3. Modelagem da Qualidade da Água. I. Título.

CDD 627

PEDRO EYMARD ALBUQUERQUE ARAGÃO

ANÁLISE SOBRE MÉTODOS DE ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS EM
ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Aprovada em: 14 / 10 / 2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando José Araújo da Silva (Orientador)

Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Raimundo Oliveira de Souza (Examinador Interno)

Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Emerson Mariano da Silva (Examinador Externo)

Universidade Estadual do Ceará - UECE

À minha mãe Margarida Maria de Albuquerque Aragão, exemplo de força e fé na vida, e à minha esposa Samea dos Reis Melo Albuquerque, fonte de amor e de alegria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, fonte de energia e inspiração para superar desafios e obstáculos.

Agradeço especialmente à minha mãe e minha esposa pelo incentivo e apoio incondicional em todas as etapas de minha vida e, mais uma vez na realização deste trabalho.

Aos meus familiares, pelo incentivo e colaboração nas situações difíceis.

A Banca de minha dissertação por examinar com cuidado o trabalho realizado.

A Bolsa do CNPq pela retribuição aos meus estudos e trabalho desenvolvido que realizei.

A Marinha do Brasil por me conceder o emprego que tanto realizei com carinho.

Aos colegas da Pró-reitoria de Extensão da UFC – PREx, pela amizade e incentivo durante a realização desta pesquisa.

À Pró – Reitoria de Extensão da UFC pelo apoio, incentivo e infraestrutura disponibilizada.

Aos professores e funcionários do DEHA obrigado pela disponibilidade.

E por fim, agradeço àqueles que se esforçam para fazer do *Campus* Universitário do Pici da UFC um ambiente saudável, proporcionando aos usuários uma qualidade ambiental e de vida melhor.

“Educação não transforma o mundo. Educação muda pessoas. Pessoas transformam o mundo”.

Paulo Freire

RESUMO

A cinética de degradação de poluentes é tema sensível, principalmente quanto à representação e interpretação matemática do processo. A biodegradabilidade de matéria orgânica em água pode ser verificada através de ensaio de DBO, com estimativa da constante de desoxigenação (K_D) e da DBO_{ÚLTIMA} (L_0). O presente estudo trata de analisar e discutir os limites destas estimativas. O estudo parte de diferentes tipos de águas (esgoto bruto sanitário, água superficial poluída e lodo de tanque séptico) e dados respirométricos no ensaio de DBO. A metodologia aplicada para a determinação de parâmetros cinéticos considerou os métodos de Thomas, Fujimoto, Mínimos Quadrados e Logaritmos das diferenças. A verificação do grau precisão dos parâmetros, no modelo de cinética primeira ordem, foi obtida com diferentes índices estatísticos, como: coeficiente de correlação de Pearson (r), erro quadrático médio ($RMSE$), razão das variâncias (ABS), índice de Pielke (D_{PIELKE}), índice de Nash & Sutcliffe (NSE), índice $C2M$ e índice de concordância (IC). Os resultados sugeriram que, provavelmente, há mais distinção no procedimento analítico do que diferença entre os métodos de estimativa. O método de Thomas, porém, é mais atraente por ser mais simples de aplicar. Em paralelo, o método da Diferença dos Logaritmos apresentou, de maneira geral maior precisão, para representar a relação entre valores observados e simulados. O estudo introduziu ferramentas não usuais para verificar o grau de dispersão dos dados (D_{PIELKE} , NSE , $C2M$ e IC). Os resultados sugerem que mesmo para pequenas amostras, mas com acuracidade de informação, estes recursos apresentaram grande eficiência para a comparação dos campos simulados e observados.

Palavras-chaves: Demanda Bioquímica Oxigênio, Parâmetros Cinéticos de Biodegradação, Modelagem da Qualidade da Água.

ABSTRACT

The pollutant degradation kinetics are sensitive topic, especially concerning the representation and mathematical interpretation of the process. The biodegradation of organic matter in water can be verified by BOD test, with deoxygenation estimated constant (KD) and BDO_{last} (LO). This study is to analyze and discuss the limits of these estimates. The study of different types of waters (WC raw sewage, polluted surface water and septic tank sludge) and respirometric data in the BOD test. The methodology applied for the determination of kinetic parameters considered the Thomas methods, Fujimoto, Least Squares and logarithms of the differences. Verification of the accuracy grade of the parameters, the kinetics first order model was obtained with different statistical indicators such as: Pearson correlation coefficient (r), mean square error (RMSE), because of variances (ABS), Pielke index (D_{PIELKE}), Nash & Sutcliffe index (NSE), C2M index and concordance index (CI). The results suggested that probably no more distinction in procedure analytical than difference between the estimation methods. The Thomas method, however, is more attractive because it is simpler to apply. In parallel, the difference of the logarithms of the method presented, generally greater precision to represent the relationship between observed and predicted values. The study introduced unusual tools to verify the degree of dispersion of data (D_{PIELKE} , NSE, C2M and IC). The results suggest that even for small samples, but accuracy of information, these features present great efficiency for comparing the simulated and observed fields.

Keywords: Demand Biochemical Oxygen, Degradation Kinetic parameters, Quality Modeling of Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Ciclo global do carbono com estoques nos diferentes compartimentos da Terra e fluxos de carbono	17
Figura 2.2 – Composição de impurezas presentes na água.....	20
Figura 2.3 – Características do tamanho das partículas contidas na água.....	21
Figura 2.4 – Representação do processo de autodepuração.....	27
Figura 2.5 – Evolução de DBO em função do tempo.....	28
Figura 3.1 – Representação de etapas envolvidas em processo de experimentação e dados das simulação.....	47
Figura 3.2 – Relação entre a os critérios C2M e Nash-Sutcliffe	50
Figura 4.1 – Evolução da fração de DBO demandada (Fd) ao longo do tempo, com base no valor de L_0 estimado.....	54
Figura 4.2 – Correlação entre fração de DBO demandada (Fd) e a constante de Desoxigenação (K_D) em cada intervalo, do 1º ao 7º dia.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Amostras utilizadas no estudo.....	45
Tabela 3.2 – Valores de DBO ao longo do tempo para as amostras do estudo.....	46
Tabela 4.1 – Valores dos coeficientes de desoxigenação (K_D) de DBO, obtidos com os diferentes métodos considerados no estudo.....	52
Tabela 4.2 – Valores da DBO _{ÚLTIMA} (L_O) obtidos com os diferentes métodos considerados para estudo	53
Tabela 4.3 – Razão entre valor simulado (L_{SIM}) , observado (L_{OBS}), método de Thomas (TH)	54
Tabela 4.4 – Razão entre valor simulado (L_{SIM}) e observado (L_{OBS}), método de Fujimoto (FJ)	57
Tabela 4.5 – Razão entre valor simulado (L_{SIM}) e observado (L_{OBS}), método do Logaritmo das Diferenças (LD)	58
Tabela 4.6 – Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre L_{SIM} e L_{OBS} (para $\alpha = 0,05$)	58
Tabela 4.7 – Valor de erro quadrático médio ($RMSE$)	59
Tabela 4.8 – Magnitude da razão das variâncias (ABS)	59
Tabela 4.9 – Valor do índice de Pielke (D_{PIELKE})	59
Tabela 4.10 – Índices NSE e $C2M$	60
Tabela 4.11 – Índice de concordância (IC)	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.1 – Principais fontes de poluição das águas.....	18
Quadro 4.1 – Tipos de incerteza quanto à origem para o presente estudo.....	61
Quadro 4.2 – Resumo da qualidade dos métodos empregados para estimar K_D e L_0 , com base e os critérios de verificação de erro.....	62

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Motivação do estudo.....	14
1.2	Hipótese do estudo.....	14
1.3	Objetivos.....	15
1.4	Estrutura do trabalho.....	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	O ciclo do carbono.....	16
2.2	Poluição das águas.....	18
2.3	Conteúdo de sólidos nas águas.....	20
2.4	CONTEÚDO ORGÂNICO DAS ÁGUAS.....	22
2.4.1	<i>Biodegradação aeróbia de matéria orgânica na água</i>	23
2.4.2	<i>A curva de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)</i>	27
2.5	Matemática da degradação de matéria orgânica na água.....	29
2.6.	Fatores que influenciam na degradação de matéria orgânica.....	32
2.6.1	<i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i>	32
2.6.2	<i>Temperatura</i>	32
2.6.3	<i>Substâncias Tóxicas</i>	35
2.7	Estimação de parâmetros (K_d E L_0)	36
2.7.1	<i>Método de Thomas (TH)</i>	36
2.7.2	<i>Método dos mínimos quadrados (MQ)</i>	37
2.7.3	<i>Método do logaritmo das diferenças (LD)</i>	39
2.7.4	<i>Método de Fujimoto (FJ)</i>	40
2.7.5	<i>Outros métodos</i>	41
3	METODOLOGIA.....	44
3.1.	Tipo de estudo.....	44
3.2.	Enfoque e delimitação.....	45
3.3	Dados empregados no estudo.....	45
3.4	Análise das simulações – erros e índices estatísticos.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1	Estimativas de K_d e L_0	52
4.2	A hipótese de primeira ordem do processo.....	53

4.3	Análise de erro.....	55
5	CONCLUSÃO.....	63
	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

As Ciências Ambientais permeiam diferentes áreas do conhecimento, de forma a permitir visões distintas sobre um mesmo objeto de estudo. Trata-se, na verdade, de um estado de transversalidade, caracterizado como conhecimento de domínio conexo. Tal visão diz respeito ao fato de que o tema Ambiente, em todas as suas dimensões, ser de interesse de todos, e necessário à formação do capital intelectual da sociedade.

Como base no contexto acima, a degradação do ambiente é objeto de atenção crescente. Assim, a demanda por estudos de caracterização e elucidação fenomenológica dos impactos ambientais nas diferentes escalas dos ecossistemas é igualmente relevante. Tais investigações costumam ser conduzidas por equipes multidisciplinares, com enfoque quantitativo. É a partir disto que é possível o empreendimento de ações que minimizem o abatimento e a redução de pressões sobre os ativos ambientais (SPAREMBERGER; SARRETA, 2004). As causas para a degradação ambiental são diversas e não se limitam ao crescimento populacional, ou se concentram no recurso água, sob a hipótese de que outros recursos - solo e ar - sejam menos relevantes ou afetados. Há sub-compartimentações com outros componentes como ar e solo (MOTA, 2012; BRUM et al., 2011).

A dinâmica dos fenômenos ambientais exige conhecimento da velocidade de transformação em que atuam os elementos envolvidos (bióticos e abióticos). Este processo é em geral referido como cinética e encontra suporte na Modelagem Ambiental. Trata-se de um ramo da Modelagem Matemática, que visa prever eventos ou fenômenos ambientais, com base em princípios gerais. Grosso modo é, basicamente, uma modelagem computacional que emprega modelos matemáticos aplicados a situações que ocorrem no meio natural ou naqueles resultantes da intervenção humana. Busca-se assim, fazer diagnósticos e prognósticos para gerenciar o meio afetado de maneira mais sustentável.

Os sistemas de modelagem ambiental apresentam complexidade, em termos de equações matemáticas, cujas soluções podem ser analíticas ou através de métodos numéricos. É necessário, portanto, uma visão reducionista que possa explicar tais complexos. Assim, o ponto de partida é a ideia de balanço de massa. Neste, os processos reativos são explicados por equações simples (MASTERS, 1991; AUER et al., 2012; VESILIND; MORGAN, 2013). Estudos desta natureza são particularmente relevantes na degradação dos principais poluentes na água, notadamente, matéria orgânica (carbono) e nutrientes (nitrogênio e fósforo).

1.1 Motivação do estudo

Na água, a cinética de degradação de matéria orgânica (MO) auxilia estudos de autodepuração e nos processos de tratamento biológico de efluentes. Em termos de procedimento analítico – laboratorial - a biodegradabilidade do conjunto de constituintes da matéria orgânica presente na água é referida como coeficiente cinético de desoxigenação (K_D). Trata-se de uma emulação do que ocorre no meio natural e diz respeito à conversão de MO em CO_2 por via aeróbia, mediada bioticamente (DUPUIT, 2006).

A determinação do montante de oxigênio dissolvido (OD) consumido para oxidação da matéria orgânica, ao longo de cinco dias a $20^\circ C$ (procedimento padrão - $DBO_{5,20^\circ C}$) subsidia as estimativas de demanda total de consumo de oxigênio dessa amostra, a $DBO_{\text{ÚLTIMA}}$ (L_0). Com base nisto se estima a velocidade com que esse mecanismo se processa. Ou seja: o coeficiente de desoxigenação K_D .

Há diferentes abordagens para se determinar o valor do K_D e L_0 , todas dependentes de resultados experimentais (RAMALHO, 1983; METCALF; EDDY, 2003; AUER et al., 2012). Os métodos buscam ajustar os valores estimados – para L_0 e K_D - de forma a minimizar o erro em relação ao que foi medido. Trata-se, portanto, de uma tentativa de validação do procedimento computacional proposto.

A maior parte dos métodos empregados para estimar os parâmetros em apreço foi desenvolvida entre meados da década de 1930 até o início dos anos 1960, conforme referenciam estudos de Singh (2004) e Siwiec et al. (2011). O tema, porém, merece ser revisitado em razão do caráter intrínseco de que novos estudos sobre assuntos já explorados, podem trazer novas discussões. Desta forma, é possível lançar nova luz sobre o tema, permitindo alcançar novas opiniões e críticas, que possam confirmar ou mesmo contradizer os achados.

1.2 Hipótese do estudo

Dentre os métodos mais empregados na estimativa de L_0 e K_D , em ensaios de biodegradabilidade de matéria orgânica (Thomas, Fujimoto, Mínimos Quadrados e Logaritmo das Diferenças), um deles apresenta menor erro na validação.

1.3 Objetivos

Objetivo geral

Verificar a validade da aplicação de métodos matemáticos convencionalmente empregados na determinação de coeficiente de biodegradabilidade de matéria orgânica para amostras de água residuais (K_D).

Objetivos específicos

1. Estimar valores de L_0 e K_D , em ensaios de biodegradabilidade de matéria orgânica através dos métodos de Thomas, Fujimoto, Mínimos Quadrados e Logaritmo das Diferenças;
2. Simular a evolução das curvas de degradação para diferentes tipos de amostras;
3. Determinar o método mais eficiente com base em diferentes índices de concordância entre observação e simulação.

1.4 Estrutura do trabalho

O presente texto é composto de cinco capítulos. O primeiro trata da introdução do estudo, com a motivação do mesmo, seguido da hipótese do estudo, dos objetivos a serem atingidos, e culminando com a organização do trabalho.

O capítulo seguinte apresenta um referencial teórico, enquanto o terceiro apresenta a metodologia empregada na investigação. O quarto capítulo é pertinente aos resultados e discussão dos achados do estudo. A parte final do texto trata da conclusão, seguida de sugestões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O ciclo do carbono

O ciclo terrestre do carbono provê energia e massa à vida na Terra. Tem relação com a regulação da atmosfera global e, conseqüentemente, com o clima. Uma descrição sumária e objetiva pode ser dita: as plantas removem CO₂ da atmosfera através do processo de fotossíntese. Parte deste carbono é usada na própria manutenção da planta, em um processo conhecido como respiração autotrófica (ou vegetal). Isto resulta em liberação de CO₂ para a atmosfera. A parcela restante de carbono absorvido pelas plantas (cerca de 50%), é chamado de produtividade primária líquida, e é o que vai compor as folhas, galhos, troncos e raízes das plantas.

A concentração de gás carbônico ou dióxido de carbono na atmosfera cresceu principalmente pelo uso de combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás natural) em termelétricas, indústrias, automóveis e também pela devastação e queima de florestas. O CO₂ é o gás que mais contribui para o aquecimento global devido ao poder de absorção dos raios ultravioleta (Singh,2004). O gás carbônico emitido hoje permanece na atmosfera por um longo relativo tempo (cerca de 100 anos).

A quantidade global de carbono armazenado nas plantas é relativamente pequena em comparação às grandes quantidades de carbono armazenadas no oceano e em reservatórios de combustíveis fósseis. Entretanto, o estoque de carbono na vegetação assume importância fundamental uma vez que ele pode aumentar ou diminuir rapidamente, em resposta ao clima ou intervenções humanas (como incêndios florestais), tendo efeitos fortes e imediatos na concentração de CO₂ na atmosfera (FOLEY; RAMANKUTTY, 2004; STEFFEN et al., 2004).

As plantas eventualmente morrem, apodrecem e são decompostas, ou são consumidas por herbívoros ou mesmo pelo fogo. Nos dois primeiros casos o carbono outrora na vegetação agora vai para a serapilheira (ou liteira), onde passa para microrganismos ou animais como fonte de energia para a construção e manutenção de seus corpos. Esses microrganismos e animais também liberam CO₂ para a atmosfera, em um processo conhecido como respiração heterotrófica (ou microbiana). Perturbações como tempestades e o aquecimento global aceleram o processo de respiração e, portanto, a liberação de CO₂ para a atmosfera. Grande parte do carbono que flui através da serapilheira vai parar no solo, na forma de restos de plantas,

animais e cinzas de incêndios, todos resistentes à decomposição. Embora a entrada de carbono no solo seja relativamente pequena, a saída de carbono é menor ainda, o que faz com que o solo seja o maior reservatório de carbono nos continentes.

Os quatro principais compartimentos de carbono na Terra são: oceanos, atmosfera, formações geológicas contendo carbono fóssil e mineral e ecossistemas terrestres (biota + solo). Na Figura 2.1 observa-se uma representação esquemática dos diferentes compartimentos de carbono na Terra com seus estoques e respectivos fluxos.

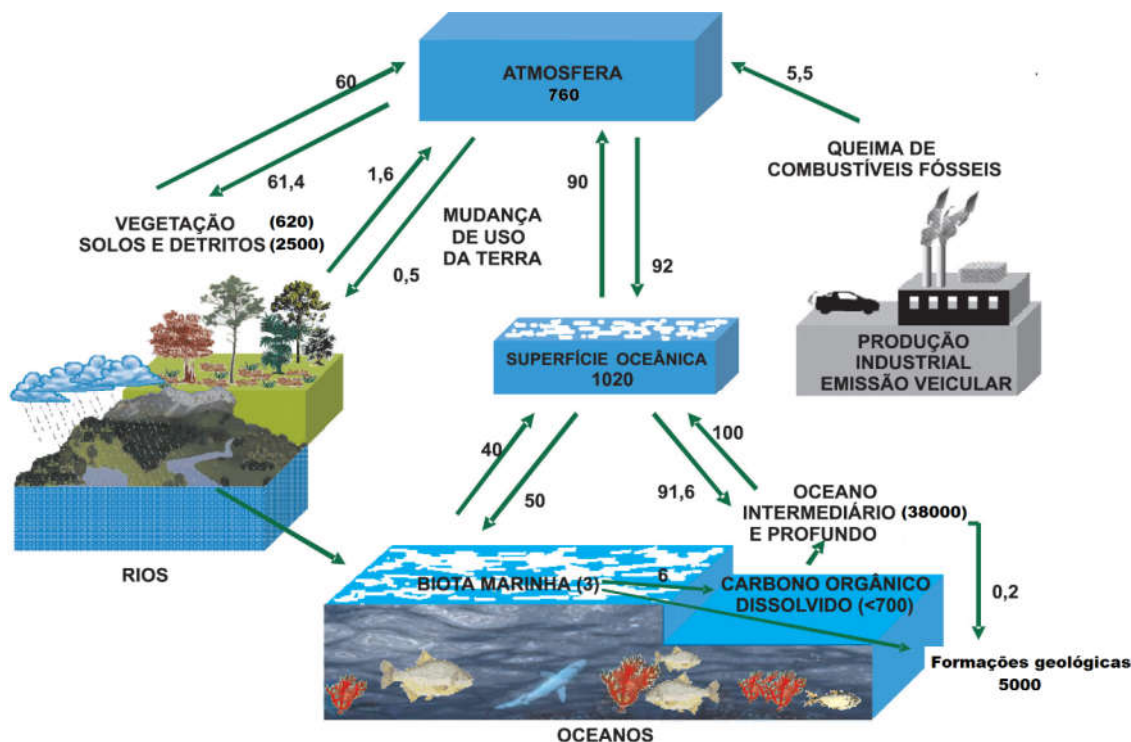


Figura 2.1: Ciclo global do carbono com estoques (em Pg C = 10^{15} g C) nos diferentes compartimentos da Terra e fluxos de carbono (em Pg C ano⁻¹).

Fonte: Martins et al. (2003).

Na Figura 2.1 constata-se que o maior compartimento de carbono na Terra é aquele presente no oceano (38000 Pg C), seguido do compartimento presente nas formações geológicas (5000 Pg C). O carbono das formações geológicas consiste de 4000 Pg C presentes no carvão, 500 Pg C no petróleo e 500 Pg C no gás natural. O compartimento de carbono do solo (2500 Pg C) é o maior nos ecossistemas terrestres (aproximadamente 4 vezes o

compartimento de C da vegetação e 3,3 vezes o carbono da atmosfera) e é constituído pelo carbono orgânico (1500 Pg C) e mineral (1000 Pg C). O carbono orgânico representa o equilíbrio entre o carbono adicionado ao solo pela vegetação e o perdido para as águas profundas e, finalmente, para os oceanos via lixiviação como carbono orgânico dissolvido (0,4 Pg C) ou para a atmosfera via atividade microbiana como dióxido de carbono em solos aerados ou metano em solos saturados com água. Entretanto, pouco se sabe sobre valores precisos de perdas de carbono do solo para a atmosfera.

2.2 Poluição das águas

Os poluentes alcançam águas superficiais e subterrâneas através de lançamento direto, precipitação, escoamento superficial ou infiltração. As fontes de poluição podem ser localizadas (pontuais), quando o lançamento da carga poluidora é feito de forma concentrada, em determinado local, ou não localizadas (difusas), quando os poluentes alcançam um manancial de modo disperso, não se determinando um ponto específico de lançamento. São exemplos de fontes pontuais: as tubulações dos emissários dos efluentes domiciliares ou industriais e as galerias de águas pluviais. São exemplos de fontes difusas: águas do escoamento superficial e de infiltração (MOTA, 2012).

É frequente a interligação de águas superficiais e subterrâneas, de maneira que em algumas situações os mananciais superficiais proporcionam a recarga dos reservatórios subterrâneos, enquanto, em outras, as águas do subsolo descarregam em recursos hídricos superficiais. Desta forma, um manancial superficial poluído pode causar poluição de um aquífero subterrâneo, e vice-versa. Também, o transporte de poluentes do solo e a precipitação de impurezas do ar constituem mecanismos de poluição das águas. O Quadro 1 apresenta as principais fontes de poluição das águas.

Quadro 1.1: Principais fontes de poluição das águas.

Águas superficiais	Águas subterrâneas
Efluentes domésticos e industriais Águas pluviais poluídas/contaminadas Resíduos sólidos (lixos) Defensivos agrícolas (agrotóxicos) Fertilizantes Detergentes Precipitação de poluentes atmosféricos Transporte de sedimentos e erosão	Infiltração de efluentes por disposição no solo Infiltração de águas de irrigação Percolado de depósitos dos resíduos sólidos (lixos) no solo; Infiltração de águas contendo agrotóxicos, fertilizantes, detergentes ou poluentes atmosféricos depositados no solo; Vazamento de tubulações ou depósitos subterrâneos; Recarga de aquíferos Intrusão de água salgada; Fontes diversas: cemitérios, minas, depósitos de resíduos em geral.

Fonte: adaptado de Mota (2012).

Outra abordagem acerca da poluição das águas é sugerida por Derísio (2000) e pode ser feita conforme a descrição:

Poluição natural

Tem pouca ou nenhuma relação com a atividade humana e está fora do alcance de medidas controladoras diretas. São exemplos: a) chuvas e escoamentos superficiais, com poluentes atmosféricos resultantes de erosão eólica ou erupções vulcânicas; b) minerais dissolvidos por dissolução de rochas, resultando em concentrações excessivas de minerais; c) eutrofização natural; d) salinização de mananciais em razão de déficit no balanço hídrico, caracterizado por eventos climáticos; e e) dissolução de matéria orgânica de origem natural.

Poluição industrial

É constituída de efluentes líquidos gerados nos processos industriais. Podem ser destacadas as seguintes atividades industriais: a) papel e celulose; b) refinarias de petróleo; c) usinas de açúcar e álcool; d) siderúrgicas e metalúrgicas; e) químicas e farmacêuticas; f) abatedouros e frigoríficos; g) indústrias alimentícias; h) têxteis; e i) curtumes.

Poluição urbana

Provém do espaço urbano, sendo constituída de efluentes domiciliares, águas de drenagem pluvial, chorume (líquido resultante da degradação de os resíduos sólidos

domiciliares) e de efluentes de indústrias. Os resíduos urbanos devem possuir sistemas próprios de coleta e tratamento, que alcançam diretamente ou indiretamente recursos hídricos superficiais e subterrâneos.

Poluição agropastoril

Poluição decorrente de atividades ligadas à agricultura e a pecuária. Este tipo de poluição tem como principais fontes de poluição: a) defensivos agrícolas; b) fertilizantes; c) excremento de animais; e d) erosão do solo.

Poluição acidental

Esta forma de poluição está associada ao risco existente no manejo de resíduos e materiais perigosos e do mau funcionamento de estruturas de coleta e transporte dos mesmos. Decorre ainda de derramamentos e falhas de operação ou produção industrial. As ações de controle envolvem a efetividade de planos de contingência e de emergência. Tais ações exigem preparação baseada em experiência, e medidas de caráter preventivo.

2.3 Conteúdo de sólidos nas águas

A avaliação da qualidade da água é retratada de uma maneira ampla e simplificada por suas características físicas, químicas e biológicas, traduzidas na forma de variáveis de qualidade (TEBBUTT, 1998). As impurezas, do ponto de vista físico, estão associadas em sua maior parte aos sólidos presentes na água. Estes sólidos podem ser sedimentáveis, em suspensão, coloidais ou dissolvidos, dependendo do seu tamanho. A Figura 2.2 mostra o conteúdo de “impurezas” presentes na água.

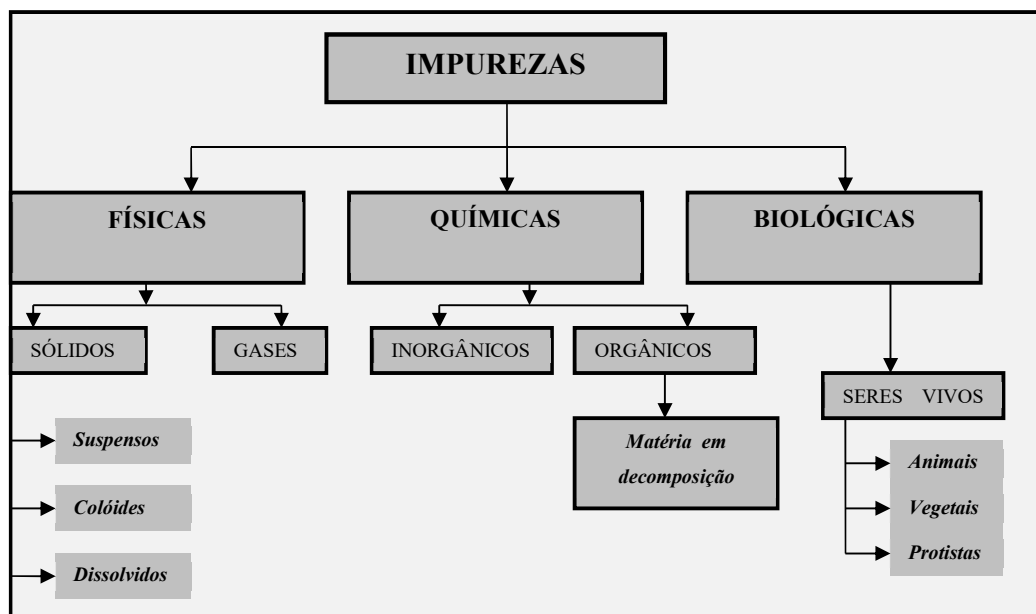


Figura 2.2: Composição de impurezas presentes na água.

Fonte: Tebbutt (1998).

Exceto os gases dissolvidos, os contaminantes da água contribuem como carga de sólidos, que podem ser classificados de acordo com as suas características físicas (tamanho e estado) ou características químicas.

Simplificadamente a separação de sólidos é feita por gravimetria. Assim, partículas de maior dimensão podem ser retidas por filtro com poro pré-definido (em geral de 0,45 a 0,8 μm), e denominadas de resíduo filtrável. O material passante, por sua vez, é denominado de resíduo dissolvido. Em termos de procedimento analítico estas parcelas são definidas como sólidos totais em suspensão (SST) e sólidos totais dissolvidos (STD), respectivamente, conforme APHA (1992). Os sólidos coloidais situam-se numa faixa intermediária, de difícil identificação pelos métodos simplificados de filtração. A Figura 2.3 mostra a distribuição do tamanho de sólidos presentes em água.

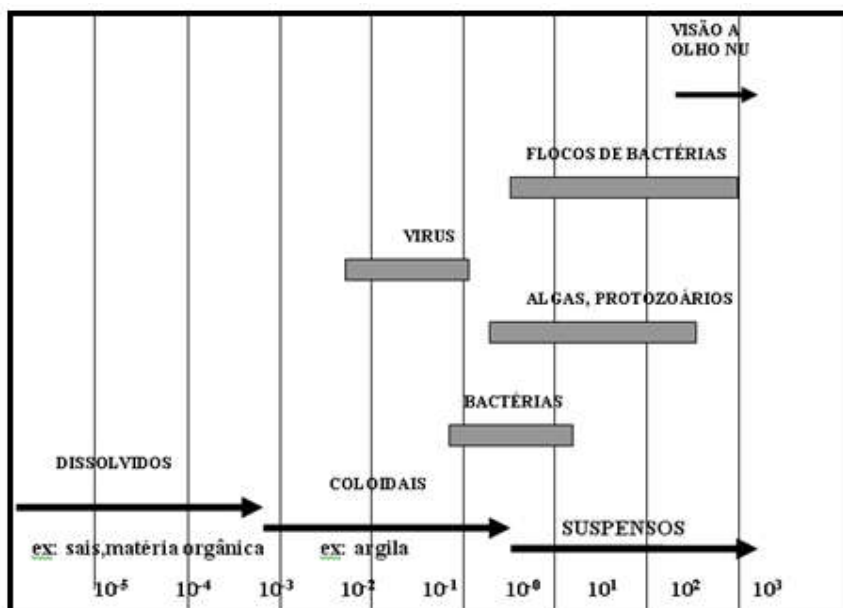


Figura 2.3: Características do tamanho das partículas contidas na água
Fonte: Von Sperling (1996).

A caracterização gravimétrica da água é expressa a partir de relações entre a massa de material presente nela (sólidos totais - ST, sólidos suspensos totais - SST e sólidos totais dissolvidos - STD) e um volume conhecido. As parcelas de sólidos presentes na água podem ser divididas da seguinte maneira (APHA, 1992; SAWYER et al., 1994):

$$(ST) = (SST) + (STD) \quad (2.1)$$

Os conteúdos de ST, SST e STD também podem ser divididos em parcela volátil (V) e parcela fixa (F). A primeira é referente à fração orgânica dos sólidos contidos na água, enquanto a segunda é referente à fração inorgânica, conforme:

$$(ST) = (ST_V) + (ST_F) \quad (2.2)$$

$$(SST) = (SST_V) + (SST_F) \quad (2.3)$$

$$(STD) = (STD_V) + (STD_F) \quad (2.4)$$

Outra forma de expressar o conteúdo de sólidos da água é feito através do volume sedimentável que é expresso pela razão entre o volume sedimentado após certo tempo de repouso e o volume da amostra de água.

Há ainda a indicação indireta sobre a presença de sólidos, principalmente SST, a partir da turbidez. Portanto, este parâmetro refere-se à presença de material em suspensão que impede a passagem da luz. Da Silva e Souza (2011) sugerem que a turbidez pode ser um parâmetro relevante para controle do conteúdo de sólidos e orgânico de efluentes.

2.4 Conteúdo orgânico das águas

O conteúdo orgânico da água no ambiente tem origem natural ou antrópica (i.e. resultante da ação humana). É relativo à mistura heterogênea de diversos compostos orgânicos. A matéria orgânica pode ser particulada, compondo os sólidos em suspensão (SST) ou dissolvida, compondo os sólidos dissolvidos (SDT), conforme descrito anteriormente. Os compostos orgânicos dissolvidos, por sua vez, podem ser divididos em biodegradáveis e não-biodegradáveis (VON SPERLING, 1996). Estes últimos são em grande parte, lentamente biodegradáveis.

Os compostos biodegradáveis podem ser utilizados como alimento por microrganismos presentes na água (PEAVY et al. 1985; BITTON, 2005). O material orgânico é constituído de carboidratos, gorduras, proteínas, álcoois, aldeídos e ésteres. Alguns destes compostos resultam de uma ação microbiana inicial. A utilização microbiana do material orgânico é acompanhada de processos de oxidação ou redução. Também, a matéria orgânica contida em partículas em suspensão na água pode ser utilizada por organismos superiores, como peixes herbívoros e onívoros.

O material orgânico contido na água é expresso através de vários parâmetros, além da parcela gravimétrica volátil. Os parâmetros mais empregados são a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Pode ser empregado também o Carbono Orgânico Total (COT).

Os parâmetros acima considerados são relativos aos constituintes agregados da matéria orgânica. Há ainda parâmetros específicos como Óleos e Graxas (O & G), Hidrocarbonetos Totais (HC), Halogênos Orgânicos Dissolvidos (HOD), Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA), Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV) e nutrientes (N e P) na forma orgânica (particulada e dissolvida), que também são empregados na avaliação da qualidade da água.

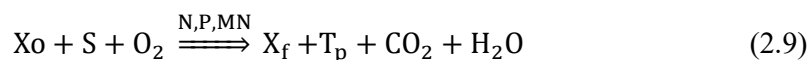
2.4.1 Biodegradação aeróbia de matéria orgânica na água

O termo Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) data de 1908, definido como um indicador da poluição orgânica dos rios pela Comissão Real do Reino Unido. O período tradicional para o ensaio é 5 dias. Este teste que é supostamente o mais longo tempo que a água de um rio viaja pelos estuários no Reino Unido (JOUANNEAU et al., 2014). O parâmetro é definido como uma quantidade de oxigênio requerida pela atividade respiratória microbiana na utilização (i.e., degradação) de matéria orgânica como substrato.

Algumas das principais aplicações da DBO são:

- Indicador de conformidade da descarga de esgotos e no processo de tratamento para corrente regulações (carga despejada e removida);
- Nas plantas de tratamento de esgoto, a taxa entre DBO e DQO (Demanda Química de Oxigênio) indica a fração biodegradável de um efluente, e;
- A razão DBO compõe com outros parâmetros (principalmente organismos do grupo coliforme, pH, sólidos totais em suspensão e nutrientes) os conjuntos de padrões de despejo de efluentes em corpos receptores, no solo ou para reuso.

A degradação aeróbia consiste na oxidação da matéria orgânica biologicamente. Durante o processo, a matéria orgânica é convertida por microrganismos em biomassa microbial, eventual transformação de produtos de reação de biodegradação (componentes derivados da matéria orgânica inicial), CO₂ e H₂O (SWISHER, 1987; PAGGA,1997; REUSCHENBACH et al., 2003).



X_o: Biomassa inicial

S: Recursos de carbono orgânico

O₂: Oxigênio

N: Recurso de Nitrogênio

P: Recurso de Fósforo

MN: Nutrientes de mineral

X_f: Biomassa Final

T_p : Transformação de produtos de biodegradação

CO_2 : Dióxido de Carbono

H_2O : Água

A DBO é relativa à fração biodegradável dos componentes orgânicos carbonáceos. A DQO por sua vez, representa tanto a fração biodegradável quanto a não-biodegradável. Enquanto a DBO e a DQO representam uma demanda de oxigênio para estabilização de matéria orgânica, o COT é a medida direta da matéria orgânica carbonácea (VON SPERLING, 1996). Os três parâmetros podem ser fracionados em dissolvidos e particulados mediante filtração apropriada.

A matéria orgânica presente na água relaciona-se com o principal efeito ecológico da poluição em corpos aquáticos, que é o decréscimo dos teores de oxigênio dissolvido, causado pela respiração dos microrganismos heterótrofos e quimioautótrofos, aeróbios e facultativos, que se alimentam da matéria orgânica (MCKINNEY, 2004; BHUSHAN et al., 2012).

Para estabilização desta matéria orgânica é fundamental o adequado fornecimento de oxigênio dissolvido, a fim de que os microrganismos possam realizar os processos metabólicos. Conforme já mencionado, a DBO (que possui procedimento analítico padrão) mede a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar biologicamente a matéria orgânica presente numa amostra.

Avaliações confiáveis de DBO são a principal ferramenta para avaliação dos estudos de autodepuração, muitas vezes combinada com o projeto de estações de tratamento de esgoto. O objetivo é prever o impacto de lançamento de efluentes em corpo receptor, conforme destacam autores como Stamer et al. (1983), Sawyer et al. (2002), Roppola et al. (2007).

Todo corpo aquático tem certa capacidade de absorver despejos e, após algum tempo, retornar ao seu estado de limpeza inicial (status quo ante). O processo é denominado de autodepuração. De maneira simples pode-se dizer que os fatores intervenientes do fenômeno são: diluição, temperatura da água e grau de agitação (movimentação) do fluxo da água.

O status inicial da qualidade da água é definido pela concentração de matéria orgânica (DBO) e de oxigênio dissolvido (OD). A autodepuração é simplesmente definida pelo balanço entre o consumo de oxigênio para estabilizar a matéria orgânica presente e a capacidade de reoxigenação da água. Num primeiro momento é preciso verificar o efeito de diluição do despejo, conforme a Equação 2.5:

$$C_m = \frac{Q_r \cdot C_r + Q_d \cdot C_d}{Q_r + Q_d} \quad (2.5)$$

Em que: C_m é a concentração de mistura, Q_r (M/L^3) e C_r (L^3/T) são a vazão e a concentração do parâmetro de interesse no corpo aquático, e Q_d (M/L^3) e C_d (L^3/T) são as mesmas variáveis relativas ao despejo.

O processo de degradação da matéria orgânica obedece à cinética de primeira ordem e leva em conta a variação da concentração ao longo do tempo. A Equação 2.6 representa o fenômeno para o parâmetro DBO e maioria dos processos ambientais (MASTERS, 1991).

$$L = L_0 \cdot e^{-K_D \cdot t} \quad (2.6)$$

A concentração inicial é L_0 (M/L^3) e a concentração final após certo tempo (t) é dada por L (M/L^3). A variável K é a constante de transformação ($1/T$). Quando o sinal é negativo trata-se de decaimento, quando positivo, de geração. No caso da DBO trata-se do coeficiente de desoxigenação (K_D). Ao longo do tempo a quantidade de matéria orgânica a ser degradada diminui e o que sobra é dita remanescente (L_R) (Equação 2.7). Com o passar do tempo esta matéria orgânica remanescente torna-se de difícil degradação, atingindo-se assim um ponto de “equilíbrio”.

$$L_R = L_0 \cdot (1 - e^{-K_D \cdot t}) \quad (2.7)$$

Uma vez que a estabilização da matéria orgânica é realizada por via aeróbia, a concentração de oxigênio dissolvido (OD) decresce ao longo do tempo. Em relação à concentração de saturação é estabelecida ao longo do processo uma diferença denominada déficit de oxigênio dissolvido. Isso é observado não apenas no ensaio de DBO, mas é também representativo do que ocorre no corpo aquático. A representação do fenômeno da autodepuração foi inicialmente proposta por Streeter e Phelps em 1925 (Ibidem). O cômputo do déficit de OD em um tempo qualquer (D_t) no percurso de um corpo aquático é definido pela Equação 2.8:

$$D_t = \frac{K_D \cdot L_0}{K_2 - K_D} \left(e^{-K_D \cdot t} - e^{-K_2 \cdot t} \right) + D_0 \cdot e^{-K_2 \cdot t} \quad (2.8)$$

São variáveis:

- DBO inicial, correspondente ao valor de ensaio padrão (L_0),
- Déficit inicial de OD (D_0)
- Constantes de desoxigenação (K_D) e de reoxigenação (K_2).
- O valor de L_0 e de OD são determinados por análise laboratorial.

O valor de D_0 depende da temperatura (principalmente) e da salinidade. Estes parâmetros são relativos ao local de mistura. As constantes K_D e K_2 são obtidas a partir de estudos in loco ou de modelos empíricos. Enquanto K_D varia normalmente entre 0,09 e 0,24/dia, dependendo da temperatura e do conteúdo orgânico, K_2 varia entre 0,12 e 1,61/dia, dependendo principalmente da velocidade de escoamento e da profundidade média da lâmina líquida (CHAPRA, 1997; VON SPERLING, 2007).

É claro que o modelo tem limitações, pois não considera a demanda de oxigênio exercida pelo sedimento nem a reoxigenação proporcionada pelas algas. Também, o modelo é apenas uni-dimensional. Apesar disto, é ainda um modelo essencial para o estudo da poluição dos corpos aquáticos. A Figura 2.4 mostra que o fenômeno pode ser compartimentalizado e dividido em zonas.

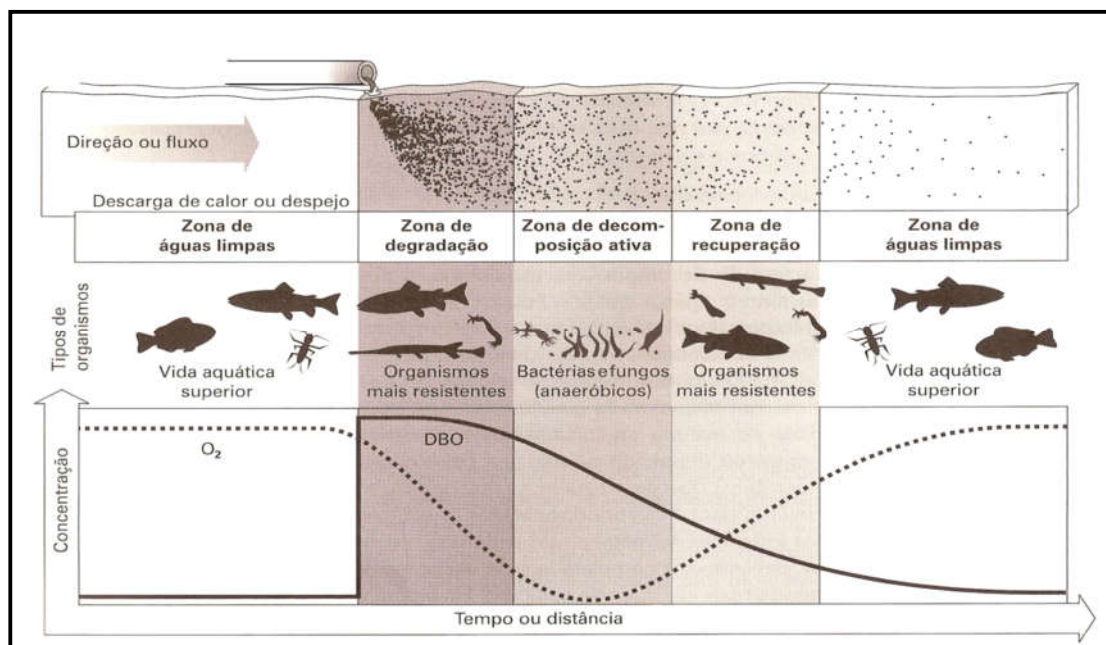


Figura 2.4: Representação do processo de autodepuração.

Fonte: Braga et al. (2005).

2.4.2 A curva de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Conforme já descrito a DBO expressa a quantidade de oxigênio necessário à degradação aeróbia da degradação de matéria orgânica. Isto ocorre sob determinada condição de temperatura e tenta mimetizar o que ocorre no meio natural, como no processo de autodepuração, sem a presença de luz.

O cálculo é realizado através da determinação do teor inicial de oxigênio dissolvido (OD) de uma dada amostra e deixado após algum tempo outra amostra semelhante mantida num frasco fechado, a 20 ° C. A diferença entre os dois corresponde ao conteúdo DBO (ver APHA 1998; SAWYER et al., 2002). O consumo mínimo esperado para mensuração de DBO padrão (t = 5 dias a 20° C) é de 2,0 mg/L de O₂ e o valor residual de ser de pelo menos 1,0 mg/L.

A mudança de OD em função do tempo ajusta-se a uma curva, em que o OD residual é cada vez menor. O valor máximo da DBO, é alcançado com 20 dias. A partir do 7º ou 8º dias a taxa de consumo de oxigênio sofre incremento acentuado. Isto ocorre em razão da oxidação de compostos nitrogenados por bactérias nitrificantes. Isto gera uma sobre posição de curvas, de maneira que o ensaio pode ser dividido em dois estágios: demanda carbonácea e demanda nitrogenada. Oliveira et al. (2013) destacam que a nitrificação ocorre

caracteristicamente em sequência, de nitrogênio amoniacal para nitrito e de nitrito para nitrato. Nestas o oxigênio (O_2) atua como receptor final de elétrons. Há dois grupos de bactérias quimioautotróficas que utilizam carbono inorgânico (via Ciclo de Calvin) para biosíntese de carbono orgânico e obtêm energia para o crescimento a partir da oxidação do N-amoniacal ou nitrito. A nitrificação – oxidação de amônia a nitrito - é mediada por bactérias do gênero *Nitrosomonas* sp e *Nitrosospira* sp, enquanto, na nitratação etapa seguinte, atuam bactérias do gênero *Nitrobacter* sp e *Nitrospira* sp.

Para que não corra a demanda nitrogenada é necessária a supressão ou máxima inibição da atividade microbiana nitrificadora. Tem-se com isto o objetivo de retardar a formação de NO_3^- , interferindo na atividade das *Nitrosomonas*, responsáveis pela oxidação da amônia a NO_2^- (primeira fase da nitrificação). O período de inibição tem uma fase de ajuste. A Figura 2.5 mostra a evolução da DBO em função do tempo e os processos descritos.

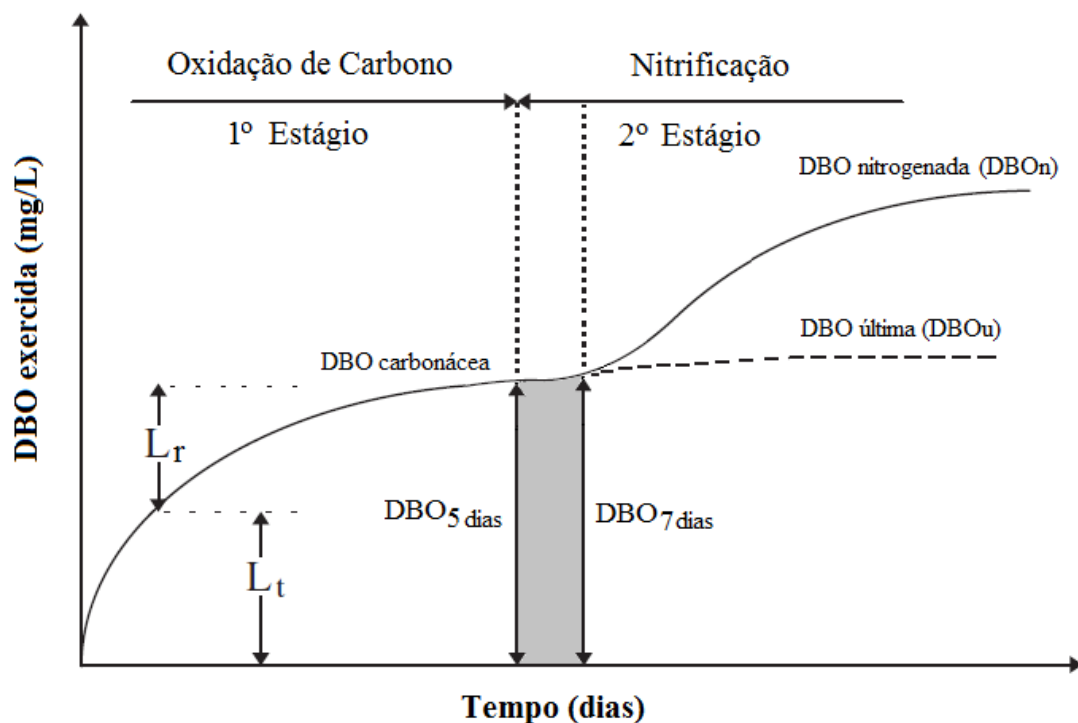


Figura 2.5: Evolução de DBO em função do tempo.

Fonte: adaptado de Ramalho (1983).

2.5 Matemática da degradação de matéria orgânica na água

O balanço de massa de um poluente L em um sistema ambiental sob condição de fluxo contínuo deve estar em equilíbrio. Assim, a variação na forma linear deve ser dada por:

$$\frac{dL}{dx} \cdot V = 0 = Q \cdot L_0 - Q \cdot L + G - D \quad (2.10)$$

Em que: V = volume; L_0 = massa inicial; L = massa final (após um tempo t); Q = fluxo de volume por tempo (vazão); G = massa gerada; D = massa degradada (ou consumida) e dL/dx = variação de massa ao longo de uma seção. A massa, na situação em apreço, pode ser referida como concentração (massa/volume).

Um enfoque importante sobre a variação da massa de um poluente no ambiente é considerado quando não há fluxo contínuo. Neste caso a variação é tomada como reação homogênea a partir de uma concentração ou massa inicial (L_0). Em geral, para avaliação de concentrações de poluentes importa considerar a remoção deste. Portanto, o fenômeno em questão é a degradação. A remoção de um poluente ao longo do tempo é representada pela Equação 2.10, em que n é a ordem da reação de remoção e K é a taxa de decaimento (ou constante de remoção). A solução geral é dada pela Equação 2.11, resultante da integral da equação anterior.

$$\frac{dL}{dt} = -k \cdot L^n \rightarrow \frac{dL}{L^n} = -k \cdot dt = L^{-n} \cdot dL = -k \cdot dt \quad (2.11)$$

$$\int L^{-n} \cdot dL = \int -k \cdot dt \rightarrow \frac{L^{(-n+1)}}{(-n+1)} = -k \cdot t + Z$$

$$L^{(-n+1)} = (-n+1) \cdot [-k \cdot t + Z]$$

$$L = [(-n+1) \cdot (-k \cdot t + Z)]^{1/(-n+1)} \quad (2.12)$$

Nas investigações indutivas (estudos experimentais) é relevante determinar k com base em registros de valores de L ao longo do tempo. Ou seja: inicia-se com a determinação de L_0 e após, em subsequentes intervalos de tempo ($t_1 = t_0 + \Delta t \dots t_n = t_{n-1} + \Delta t$), determinam-se os sucessivos valores L . Desta forma é possível estimar não apenas a taxa de decaimento, mas também a ordem (n) desta. Em tais estudos são consideradas aproximações para valores inteiros de n , de maneira que os valores mais comuns a serem considerados são 0, 1 e 2. As soluções da equação 2.10 para estes valores de n , nos intervalos de 0 a t e de L_0 a L , são dadas conforme:

Ordem zero

$$\frac{dL}{dt} = -k \cdot L^n \rightarrow \frac{dL}{dt} = -k \cdot L^0 \rightarrow \frac{dL}{dt} = -k \quad (2.13)$$

$$\int_{L_0}^L dL = -k \cdot \int_0^t dt$$

$$L - L_0 = -k \cdot t$$

$$L = L_0 - k \cdot t \quad (2.14)$$

Primeira ordem

$$\frac{dL}{dt} = -k \cdot L^n \rightarrow \frac{dL}{dt} = -k \cdot L^1 \rightarrow \frac{dL}{L} = -k \cdot dt \quad (2.15)$$

$$\int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = -k \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln(L) - \ln(L_0) = -k \cdot t \rightarrow \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = -k \cdot t$$

$$L = L_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2.16)$$

Segunda ordem

$$\frac{dL}{dt} = k \cdot L^n \rightarrow \frac{dL}{L^n} = k \cdot dt \quad (2.17)$$

$$\int_{L_0}^L \frac{dL}{L^n} = k \cdot \int_0^t dt$$

$$\left(\frac{1}{L}\right) \left[\frac{1}{L_0}\right] = k \cdot t$$

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0} + k \cdot t \quad (2.18)$$

Qualquer ordem desde que $n > 1$

A resolução geral da integral da equação diferencial ordinária referida na Equação 2.10 deve considerar as mesmas condições mostradas nas subsequentes. Despreza-se, porém, o termo independente Z. Desta forma obtém-se assim:

$$\int_{L_0}^L \frac{dL}{L^n} = k \cdot \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0^{n-1}} + (n-1) \cdot k \cdot t$$

$$L = L_0 \cdot \frac{1}{[1+(n-1) \cdot k \cdot L_0^{(n-1)} \cdot t]^{1/(n-1)}} \quad (2.19)$$

2.6 Fatores que influenciam na degradação de matéria orgânica

2.6.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Por influir em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamento de águas, o pH é um parâmetro importante em muitos estudos no campo do saneamento ambiental. (AUER et al., 2012).

A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também o efeito indireto é muito importante podendo, em determinadas condições de pH, contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes (BITTON, 2005).

É significativo notar que o pH é referente ao líquido que está sob aeração e em contato com os microrganismos, e não da água residuária que afluí ao sistema de tratamento. Outra influência que se pode notar em nível bioquímico é o efeito seletivo no confronto de microrganismos, sendo que os fungos começam a competir com as bactérias a partir do pH 6, sendo sua predominância observada em valores próximos a pH 4,5 (BRUM, 2011).

2.6.2 Temperatura

A temperatura é um fator ambiental de extrema importância em qualquer processo biológico, tendo efeito nas atividades metabólicas da população microbiana. A temperatura é um fator de grande influência sobre o crescimento bacteriano, pois está associado à velocidade das reações metabólicas dos microrganismos. Essa influência se deve ao fato de tais reações serem catalisadas por enzimas específicas, cuja produção aumenta ou diminui de acordo com a temperatura (BITTON, 2005; PELCZAR et al., 1997).

A influência da temperatura é objeto de muitas investigações, as quais constatam um significativo decréscimo na taxa de digestão com a redução da temperatura e que este efeito da temperatura sobre a taxa de digestão pode ser descrito matematicamente usando a equação de Arrhenius (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; LETTINGA; REBAC; ZEEMAN, 2001;

DONOSO-BRAVO et al., 2013).

A formulação de Arrhenius pode ser considerada uma das mais relevantes, pois possibilitou fazer previsões da dinâmica microscópica reacional a partir de dados cinéticos experimentais, usando um modelo muito simples. Arrhenius aplicou a formulação de equilíbrio para uma reação simples de primeira ordem do tipo:



Em que: A é o reagente, B o produto, k_D é a constante cinética direta e k_I a constante cinética inversa. Para essa reação a constante de equilíbrio é escrita como:

$$k_{eq} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_D}{k_I} \quad (2.23)$$

A constante de reação K é diretamente afetada pela temperatura. A relação expressa pela temperatura em função da constante e dada pela equação de Arrhenius:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.24)$$

Em que: T = Temperatura absoluta

R = Constante absoluta dos gases

E = Energia de ativação para reação (valores mais comuns para processos de tratamento de esgoto estão na faixa de 2000 a 20000 cal/g.mol)

Fazendo a integração da equação 2.24 estabelecendo o intervalo de T_1 e T_2 , tem-se:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (2.25)$$

Como nos processos de tratamento de esgoto a temperatura se altera de forma pouco significativa, o termo $E/RT_1 T_2$ permanece praticamente constante, para efeito de cálculo considera-se essa expressão como C:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = C(T_2 - T_1) \quad (2.26)$$

Aplicando a exponencial em ambos os lados encontra-se:

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{C(T_2 - T_1)} \quad (2.27)$$

Em que $e^C = \theta =$ coeficiente de temperatura, daí é obtido a seguinte relação:

$$\frac{K_1}{K_2} = \theta^{(T_2 - T_1)} \quad (2.28)$$

A aplicação mais utilizada consiste na estimativa do parâmetro K a partir da temperatura T que é experimental estabelecida para 20°. Da equação 2.28 obtemos:

$$K_t = K_{20} \cdot \theta^{(T - 20)} \quad (2.29)$$

Em que: K_t é a constante da reação para uma temperatura T

K_{20} é a constante da reação para a temperatura 20°C

Embora θ seja aproximadamente constante, sua variação pode ser relatada para valores específicos. Esses valores foram recomendados segundo por Schroepfer:

$$\theta = 1,135 \text{ (4 a } 20^\circ\text{C)} \quad (2.30)$$

$$\theta = 1,056 \text{ (20 a } 30^\circ\text{C)} \quad (2.31)$$

Da equação 2.29 é importante salientar que para um aumento de 10°C na temperatura a taxa de velocidade da reação praticamente dobra.

2.6.3 Substâncias tóxicas

O problema de substâncias tóxicas é particularmente sentido em sistemas de tratamento biológicos, pois estes sistemas não são dimensionados para tratar esgotos unicamente de natureza domésticas ou industriais (MCKINNEY, 2004).

Muitas são as substâncias que apresentam efeitos tóxicos sobre o metabolismo microbiológico, tendo como resultado a redução da velocidade de remoção de substrato chegando até mesmo ao bloqueio total de sua atividade. Tais efeitos de inibição, totais ou parciais, são dependentes das substâncias presentes, sejam elas orgânicas, inorgânicas ou aquelas mais ou menos biodegradáveis, assim como de sua concentração, mas não se deve esquecer de outros fatores como a temperatura, o pH, o tipo de microrganismos que podem contribuir com o aumento ou o decréscimo dos efeitos (BITTON, 2005). Grosso modo, e em sentido prático, pode-se subdividir tais inibidores em três grupos:

- Substâncias orgânicas tóxicas em altas concentrações, mas, facilmente biodegradáveis em baixas concentrações: isto é o caso do Fenol e de Aldeídos em sistema aeróbios e de ácidos voláteis em sistema anaeróbios.
- Substâncias inorgânicas que constituem fator nutricional a baixa concentração, mas são tóxicas em altas: a exemplo temos os sais amoniacais e os elementos traços (Na, Fe, Co, Mn, Ca, Mg, Cu, Ni, Zn, entre outros).
- Antibióticos ou substâncias inorgânicas que não são biodegradáveis e que apresentam uma ação inibidora marcada a baixas concentrações: metais pesados.

Seria muito cômodo e fácil estabelecer as indicações limites de tolerabilidade de todos os compostos em um sistema biológico, mas na realidade o limite de tolerância é dependente e peculiar a cada situação considerada, pois os efeitos tóxicos podem se somar ou diminuir em função de muitas transformações e de reações físico-químicas e biológica no interior de uma água residuária.

2.7 Estimação de parâmetros (K_D e L_0)

2.7.1 Método de Thomas (TH)

O método de Thomas, também denominado método gráfico de Thomas é de fácil aplicação (MENEZES et al., 2015). Baseia-se na similaridade da função $(1-10^{-Kt})$ com a função $2,3Kt[1+(2,3/6)K.t]^{-3}$, obtida através de desenvolvimentos matemáticos de $f(t)=10^{-Kt}$, justificados através da série de expansões de Mc. Laurin (MCGHEE, 1991). Após rearranjos, tem-se que a equação abaixo expressa pelos pares coordenados é linear:

$$(t/y)^{1/3} = 1/(2.3 K_D.L_0)^{1/3} + [(2.3 K_D)^{2/3}/6 L_0^{1/3}] \cdot t \quad (2.32)$$

Em que:

- $y = L_T =$ DBO exercida no tempo em mg/L;
- $K_D =$ constante de desoxigenação, dia⁻¹
- $L_0 =$ DBO máxima exercida ou DBO_{ÚLTIMA}, mg/L

Então elabora-se um gráfico de valor $(t / y)^{1/3}$ vs t , onde a reta de melhor ajuste pode ser obtida pelo ajuste de regressão linear. O valor de K é gerado através do coeficiente angular da reta em questão e intersecção com o eixo das coordenadas.

A partir daí tem-se:

$$K_D = 6,01. (\text{Declinação/intersecção}) \quad (2.33)$$

$$L_0 = 1/ (2.3 K. \text{intersecção}^3) \quad (2.34)$$

Em uma planilha, faz-se o seguinte:

Passo 1 – Criar duas colunas, com tempo e valor de y ;

Passo 2 – Criar uma coluna tempo (dias);

Passo 3 – Criar uma coluna com a raiz cúbica dos resultados obtidos no passo anterior ($y^{1/3}$)

Passo 4 - Plotar o gráfico tempo versus $y^{1/3}$;

Passo 5 – Adicionar linha de tendência, por regressão linear simples, para obtenção da declividade e intersecção da reta;

Passo 6 – Estimar o valor de K_D , conforme: $K_D = 6,01 \cdot \frac{\text{Declividade}}{\text{Intersecção}}$;

Passo 7 – Construir uma coluna com os valores estimados de L_0 , conforme:

$L_0 = \frac{L_T}{1 - e^{-K_D \cdot t}}$, em que t corresponde a cada valor de tempo no ensaio;

Passo 8 – Computar para a coluna do Passo 7 um dos parâmetros de tendência central (média aritmética, mediana ou média geométrica);

Passo 9 – Simular a curva respirométrica a partir de L_0 e K_D , ao longo do tempo:

$L_T = L_0 \cdot (1 - e^{-K_D \cdot t})$.

2.7.2 Método dos mínimos quadrados (MQ)

O método dos mínimos quadrados foi publicado em 1927, por Reed e Theriault. Este se baseia na fixação de um valor inicial para k e sua posterior convergência através de processos iterativos, com ajuste da curva interpolada ao conjunto de dados experimentais, de tal forma, que a soma dos quadrados dos resíduos (diferença entre os valores observados e calculados ao quadrado) seja mínima. (METCALF; EDDY ,2003). O desenvolvimento matemático do método baseia-se no conceito do somatório dos quadrados dos resíduos:

$$\sum R^2 = \sum_{i=0}^n \{y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}\}^2 \quad (2.35)$$

Em que: R = residual

y_{obs} = DBO observada a cada dia, (mg/L)

y_{calc} = DBO calculada a cada dia, (mg/L)

Como $y_{\text{calc}} = L_0 \cdot (1 - e^{-Kt})$ tem-se, substituindo-se na equação acima:

$$\sum R^2 = \sum_{i=0}^n \{y_{\text{obs}} - L_0(1 - e^{-Kt})\}^2 \quad (2.36)$$

A derivada primeira desta equação conduzirá ao mínimo da função, exatamente o que é de interesse. O restante do desenvolvimento parte desse conceito inicial fundamental e da aplicação de métodos numéricos, que conduz às seguintes fórmulas:

$$a.n + b.\sum y - \sum dy/dt = 0, \text{ em que "n" é o número de amostras} \quad (2.37)$$

$$a.\sum y + b.\sum y^2 - \sum y.dy/dt = 0 \quad (2.38)$$

Resolvendo o sistema acima encontra-se:

$$L_0 = - (a/b) \quad (2.39)$$

$$K_D = -b \quad (2.40)$$

Em que: a= coeficiente angular

b=coeficiente linear

Em uma planilha faz-se o seguinte:

Passo 1 – Igual ao primeiro passo do método de Thomas;

Passo 2 – Criar uma coluna com os valores da L elevados ao quadrado (L^2);

Passo 3 – Criar com os valores de L_t' . Em cada célula da planilha computa-se a diferenças entre as leituras, dividida pelo dobro do intervalo de tempo entre as leituras, conforme a seguinte equação: $L_t' = (L_{t+1} - L_{t-1}) / [(2 \times (T_t - T_{t-1}))]$;

Passo 4 – Criar uma coluna com o produto de L e L_t'

Passo 5 – Computar o somatório de cada uma das colunas obtidas anteriormente e resolver um sistema dado pelas seguintes fórmulas 2.38 e 2.39.

Passo 6 – Calcular os parâmetros “a” e “b”, para determinação de L_0 e K, conforme as equações 2.40 e 2.41.

2.7.3 Método do logaritmo das diferenças (LD)

O método das diferenças de logaritmos se baseia na derivação da equação 2.36 com respeito a t . É utilizado como uma opção simplificada ou como uma alternativa para encontrar um valor inicial de k necessário à primeira iteração no método de mínimos quadrados.

Seja n um intervalo uniforme no tempo, logo da equação $y = L_0.(1-10^{-KD.t}) = L_T$, se obtém:

$$y_t = L_0.[10^{-KD.t}] = L_0.(1-10^{-KD.t}) \quad (2.41)$$

$$y_{t+n} = L_0.[10^{-K(t+n)}] = L_0.(1-10^{-K(t+n)}) \quad (2.42)$$

Subtraindo-se a equação 2.43 da 2.42, e denominado d de $[y_{(n+t)}-y_t]$, tem-se:

$$d = L_0.10^{-kt} - L_0.10^{-KD.(t+n)} = L_0.(1-10^{-KD.n}).10^{-KD.t} \quad (2.43)$$

Aplicando os logaritmos decimais à equação 2.44, obtém-se:

$$\log d = [\log.L_0 - \log(1-10^{-KD.n})]-10^{-KD.t} \quad (2.44)$$

O termo $\log. L_0 - \log(1-10^{-KD.n})$ da equação 2.45 é constante, já que n é constante.

Desta maneira:

$$\log d = c-kt \quad (2.45)$$

A equação (2.46) indica que K_D e L_0 , podem ser obtidas a partir de plotar uma semilog de d vs. t .

Em uma planilha faz-se o seguinte:

Passo 1 – Igual ao primeiro passo do método de Thomas.

Passo 2 – Criar uma coluna com os valores das diferenças infinitesimais dL/dt

Passo 3 – Em seguida criar uma coluna com os logaritmos das diferenças infinitesimais (dL/dt)

Passo 4 – Acrescenta-se uma coluna com os valores dos tempos medianos.

Passo 5 – Plotar uma reta do logaritmo das diferenças vs tempos medianos e a partir disto determinam-se K_D e L_O da seguinte maneira:

- $K_D = - \text{inclinação}$ (2.46)

- $\text{Intercessão} = 2,303 \cdot L_O \cdot K_D$ (2.47)

- $L_O = \text{intercessão} / (2,303 K_D) = \text{intercessão} / (2,303(-\text{inclinação}))$ (2.48)

2.7.4 Método de Fujimoto (FJ)

Permite uma solução gráfica da equação de DBO, considerando dentro das formulações como sendo de uma equação de primeira ordem, através do método de diferenças finitas (METCALF; EDDY, 2003). O método consiste em plotar DBO_{t+1} versus DBO_t , de forma que os pontos resultantes representam aproximadamente uma linha reta, independente do parâmetro L_O . A intersecção desta reta com uma linha de coeficiente angular 1 é o valor de L_O . A constante de velocidade K_D se obtém através da equação:

$$K_D = \text{Ln}[1 - L_O / (L_{\text{penúltimo valor}})] / (-t_{\text{penúltimo valor}}) \quad (2.49)$$

Em uma planilha executa-se a seguinte rotina:

Passo 1 – Igual ao primeiro passo do método de Thomas.

Passo 2 – Criar uma coluna com valores de L_{t+1} , ou seja, inserindo em cada célula os valores da célula posterior correspondente da coluna L_T ;

Passo 3 – Plotar um gráfico (L_T) versus (L_{T+1}). Adicionar linha de tendência e respectiva equação (tipo $y = ax + b$), igualando-a a x;

Passo 4 – Resolver a equação do passo anterior, cujo resultado será igual a L_0 , conforme: $L_0 = b/(1-a)$;

Passo 5 – Calcular K_D , conforme a equação 2.49.

2.7.5. Outros métodos

Métodos dos Momentos (MM_T)

Este método é uma simples aplicação de diagramas de $\sum y/L_0$ vs. k e $\sum y/\sum ty$ vs. k são construídos para uma sequência n -dias de medições de DBO. Equações são derivadas próximas para construção do diagrama de Moore para uma sequência de n -dias de medições de DBO.

Estas equações são aplicadas para sequências de 3,5,7 dias. (RAMALHO,1983). Considerando-se as medições de DBO feitas sobre uma sequência de n -dias. Primeiramente, calcula-se a soma de frações:

$$\sum y = L_0 \cdot [(1+1+1+1+\dots+1) - (10^{-k} + 10^{-2k} + \dots + 10^{-nk})] \quad (2.50)$$

ou

$$\sum y = L_0 \cdot [n - (10^{-k} + 10^{-2k} + \dots + 10^{-nk})] \quad (2.51)$$

Os termos com parênteses na equação (2.51) formam uma progressão geométrica daí tem-se:

$$S = [(10^{-k})(10^{-nk} - 1)] / (10^{-k} - 1) \quad (2.52)$$

Substituindo este valor na equação (2.51) e resolvendo a relação tem-se:

$$\sum y/L_0 = n - [10^{-k}(10^{-nk} - 1)/(10^{-k} - 1)] \quad (2.53)$$

A partir da equação (2.53) encontra-se que, para uma dada sequência de n dias, a relação $\sum y/L_0$ é somente função de k . Entretanto para um n fixo, assume-se valores de k e plota-

se a curva de $\Sigma y/L_0$ vs. k .

Agora calculando a relação $\Sigma y/\Sigma ty$. Σy é obtido a partir da equação (2.53), e Σty correspondentes para a soma das colunas :

$$\Sigma ty = L_0[(1+2+3+\dots+n) - (10^{-kt} + 2 \cdot 10^{-2k} + \dots + n \cdot 10^{-nk})] \quad (2.54)$$

ou

$$\Sigma ty = \sum_{i=1}^{i=n} i \quad \sum_{i=1}^{i=n} i \cdot 10^{-ik} \quad (2.55)$$

Para a equação vindos da equação (2.53) e (2.55), a relação é:

$$\Sigma y/\Sigma ty = \frac{n - [10^{-k}(10^{-nk}-1)/(10^{-k}-1)]}{\sum_{i=1}^{i=n} i \quad \sum_{i=1}^{i=n} i \cdot 10^{-ik}} \quad (2.56)$$

A partir da equação (2.51) tem-se que para uma dada sequência de n -dias, a relação é somente função de K_D . Entretanto para um valor fixo n , assume-se valores de k e plota-se a curva $\Sigma y/\Sigma ty$ vs. k , com K_D vindo desta equação.

Método de dupla exponencial

O recurso de dupla exponencial considera que a degradação ocorre com valores distintos de K_D e de L_0 em diferentes intervalos. Na abordagem a DBO exercida em qualquer tempo (L_T) é dada pelo somatório das parciais, conforme:

$$L_T = L_{O1} \cdot (1 - e^{-K_{D1}t}) + L_{O2} \cdot (1 - e^{-K_{D2}t}) + \dots + L_{On} \cdot (1 - e^{-K_{Dn}t}) \quad (2.57)$$

Em que: L_{O1} é o DBO_{ÚLTIMA} do intervalo 1; K_{D1} é a constante de desoxigenação do intervalo 1; L_{O2} e L_{On} são os valores da DBO_{ÚLTIMA} dos intervalos 2 e n ; K_{D2} e K_{Dn} são as constantes de desoxigenação dos intervalos 2 e n .

A representação da cinética de degradação de matéria orgânica representada por exponenciais duplas foi proposta por Mason, McLachlan e Gérard (2006). Os autores destacam que hipótese mais provável é que o processo de degradação ocorra de forma heterogênea. Na verdade, o modelo de representação é ajustado por regressão, de maneira que os coeficientes (L_0 e K_D dos intervalos) são estimados.

3 METODOLOGIA

3.1 Tipo de estudo

O estudo aqui empreendido é do tipo teórico-aplicativo, tendo como base de dados informações documentais não publicitadas. O estudo tem caráter comparativo, com verificação de adequação de recurso metodológico. Em perspectiva mais detalhada o estudo pode ser descrito de acordo com Fontelles et al. (2009) da seguinte maneira:

- a) **Quanto à finalidade** – pesquisa **aplicada** ou **tecnológica**, com a finalidade de solucionar um problema concreto, com resultados práticos imediatos.
- b) **Quanto à natureza** – pesquisa **observacional**, em que o investigador não interfere no curso do objeto analisado, por mais que sejam realizadas mensurações com base nos dados coletados. Esta pesquisa é delimitada como transversal.
- c) **Quanto à abordagem** – pesquisa **quantitativa**, que lida com variáveis expressas sob a forma de dados numéricos. Este tipo de abordagem propicia a fornecer maior precisão e confiabilidade, com resultados mais passíveis de serem generalizados, tendo caráter analítico.
- d) **Quanto aos objetivos** – pesquisa **exploratória**, em que tenta tornar o pesquisador mais habituado com os fatos e fenômenos do estudo. Ao mesmo tempo, trata-se de investigação **explicativa**, cujo objetivo principal é esclarecer melhor acerca dos fatores determinantes da ocorrência dos fenômenos observados sendo, com isso, uma consequência lógica da pesquisa exploratória.
- e) **Quanto aos procedimentos técnicos** – pesquisa **documental**, baseada em fonte do tipo primária, em que a origem dos dados é referida à época em que se está pesquisando.
- f) **Quanto ao desenvolvimento no tempo** – pesquisa **transversal** ou **seccional**, em que a mesma é desenvolvida em um breve espaço de tempo e em um determinado momento.

3.2. Enfoque e delimitação

Foram selecionadas na literatura cinco amostras. Os resultados obtidos foram tabulados em planilha eletrônica. Para cada tipo de amostra foi efetuado inicialmente uma análise estatística descritiva.

Em seguida foram aplicados os métodos de Thomas, Fujimoto, Mínimos Quadrados e Diferenças de Logaritmos para estimação dos coeficientes de biodegradabilidade (K_D) e valores da concentração máxima de matéria orgânica (L_0). Estes valores permitiram a simulação de curvas de DBO para cada amostra estudada. Estas foram, então, cotejadas com os resultados obtidos experimentalmente. Desta forma foi possível avaliar qual dos métodos empregados foi mais preciso, com base em estudo de erro.

Cabe destacar que o estudo aqui empreendido foi delimitado pela hipótese de validação de metodologia aplicada na análise de amostras de água.

3.3 Dados empregados no estudo

Foram selecionados dados de amostras de água com leituras de DBO com intervalos de 24 horas, alcançando limite final de 7 dias. Esta restrição teve como objetivo minimizar potenciais efeitos de demanda nitrogenada. Em seguida foram procedidos os cálculos para estimativa de K_D e L_0 . A Tabela 3.1 contém a descrição do tipo de amostra empregada neste estudo. Já a Tabela 3.2 contém os dados empregados para os cálculos de

Tabela 3.1: Amostras utilizadas no estudo.

Número da amostra	Tipo da amostra	Fonte
1	Esgoto doméstico	Ruchhoft et al. (1948)
2	Lodo de tanque séptico	Oliveira et al. (2012)
3	Esgoto doméstico fraco	Dhage et al. (2012)
4	Água superficial (rio)	Adrian e Sanders (1988)
5	Esgoto doméstico	Araújo (2010)

Tabela 3.2: Valores de DBO ao longo do tempo para as amostras do estudo.

Tempo (dia)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
1,0	60,6	423,0	67,0	6,8	125,0
2,0	102,5	791,5	100,0	12,8	178,1
3,0	125,6	1068,5	151,0	15,0	186,5
4,0	153,8	1270,0	155,0	15,8	233,9
5,0	171,3	1377,0	167,0	17,4	272,5
6,0	174,6	1454,5	173,0	18,3	283,0
7,0	191,9	1527,5	176,0	20,0	288,0

3.4 Análise das simulações – erros e índices estatísticos

A simulação é uma representação matemática do processo real. Na área de Engenharia o uso de modelos de simulação é imperativo para avaliar desempenho, otimizar condições de operação ou mesmo dimensionar. Para o sucesso das tarefas o modelo deve representar com fidelidade (e de uma forma simples) o comportamento do processo. Neste contexto, é crucial a comparação entre resultados e discussão. Desta forma, ao comparar resultados experimentais (medidos) com a simulação (calculados, teóricos), é verificado se o modelo matemático proposto consegue representar fielmente o processo. É claro, diferenças entre resultados experimentais e a simulação podem ter diversas fontes. Para o escopo do presente estudo a Figura 31. Representa a abordagem aqui empreendida. Entretanto, a linha cinza da figura, que representa o ajuste (otimização), não é objeto de análise.

A análise das simulações teve enfoque semelhante ao adotado por Hallak e Pereira Filho (2011). Estes autores, porém, trabalharam com simulações meteorológicas em escopo espacial e com modelos bem complexos. Ainda assim, não há limitação imposta à utilização da abordagem em modelos mais simples.

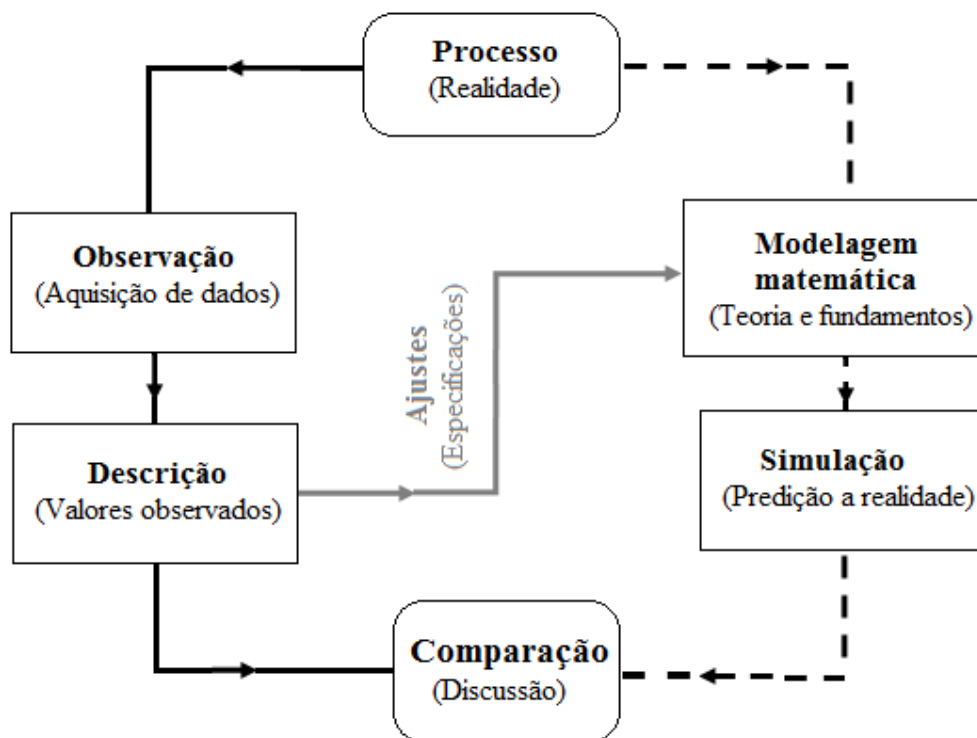


Figura 3.1: Representação de etapas envolvidas em processo de experimentação e simulação.

Para a análise foram empregados os seguintes parâmetros estatísticos: desvio absoluto médio (Md), coeficiente de Pearson (r), erro quadrático médio ($RMSE$), e magnitude da razão das variâncias (ABS). A estes parâmetros foi adicionado o índice de Pielke (D_{PIELKE}). Uma descrição sumária sobre os parâmetros estatísticos é apresentada em Hallak e Pereira Filho (2011).

O índice de Pielke foi a fronteira para emprego de recurso de análise de simulação com grandes bases de dados. Assim, a análise de proximidade entre os valores medidos e os parâmetros estimados foi referida inicialmente com base em Nash e Sutcliffe (1970). Trata-se de um índice relativo ao acordo (ou desacordo) entre o dado observado e calculado que pode ser utilizado para comparar os modelos de desempenho entre períodos. É um recurso com semente na Hidrologia, mas com grande potencial em outras áreas. Inicia-se com o cálculo da soma dos quadrados dos erros dadas conforme:

$$F = \sum_{i=1}^n (L_{obs,i} - L_{sim,i})^2 \quad (3.1)$$

Em que: F é o índice de desacordo, $L_{obs,i}$ e $L_{sim,i}$ são os dados observados e simulados no passo de tempo i , e a soma a ser tomada ao longo de n passos de tempo de um período pré-selecionado.

O valor de F é o análogo da variância residual em uma análise de regressão. A variância inicial F_0 é dada por:

$$F_0 = \sum_{i=1}^n (L_{obs,i} - \overline{L_{obs}})^2 \quad (3.2)$$

Em que: $\overline{Q_{obs}}$ é a média do valor observado durante o período pré-selecionado.

Nash e Sutcliffe (1970), em seguida, definiram a eficiência do modelo conforme a proporção da variação inicial contabilizada pelo modelo:

$$NSE = 1 - \frac{F}{F_0} \quad (3.3)$$

NSE pode assumir valores entre $-\infty$ e 1. Um valor de 1 indica um acordo perfeito e um valor de zero indica que o modelo não explica qualquer parte da variação inicial. O critério de Nash e Sutcliffe também pode ser interpretado para determinar a melhoria alcançada por um modelo em fluxo, simulando uma comparação com um modelo de referência que simularia um fluxo igual ao $\overline{L_{obs}}$ a cada passo de tempo. O valor de zero para o critério significa, portanto, que o modelo não é melhor do que este modelo básico, e um valor negativo indica que o modelo é pior do que este modelo de base.

Este critério é muito útil no modelo de avaliação desde a sua forma adimensional para permitir a comparação dos desempenhos em diferentes bacias hidrográficas ou períodos. Vários autores mencionam, no entanto, que este critério tem alguns inconvenientes. Garrick et al. (1978) e Martinec e Rango (1989) mostraram que o critério NSE podem produzir valores relativamente elevados, mesmo para modelos muito pobre. Isto é principalmente devido ao fato de que o modelo de base ($L_{obs,i} = L$ para todos os i) pode ser muito primitiva, em alguns casos, por isso torna-se fácil de ser melhor do que esta referência básica ($F \ll F_0$).

Estas considerações indicam que este critério pode não ser semelhante em exigir todas as circunstâncias e que ele pode render ampla gama de performances quando os modelos são avaliados em amostras de bacias grandes, que incluem muitas características diferentes. Isto é tanto mais verdade quanto este critério não tem limite inferior e pode dar valor fortemente negativo quando o modelo falhar.

A adoção de uma nova formulação do critério de NSE para torná-lo a variar entre -1 e +1, como um coeficiente de correlação foi proposto por Mathevet et al. (2006). Os autores argumentam que isto gera critérios menos distorcidos. Para manter o mesmo valor zero como critério do NSE, propôs-se a seguinte formulação, chamada C2M:

$$C2M = \frac{1 - \frac{F}{F_0}}{1 + \frac{F}{F_0}} \quad (3.4)$$

O critério NSE está relacionado com C2M conforme:

$$NSE = \frac{2 \cdot C2M}{1 + C2M} \quad (3.5)$$

e

$$C2M = \frac{NSE}{2 - NSE} \quad (3.6)$$

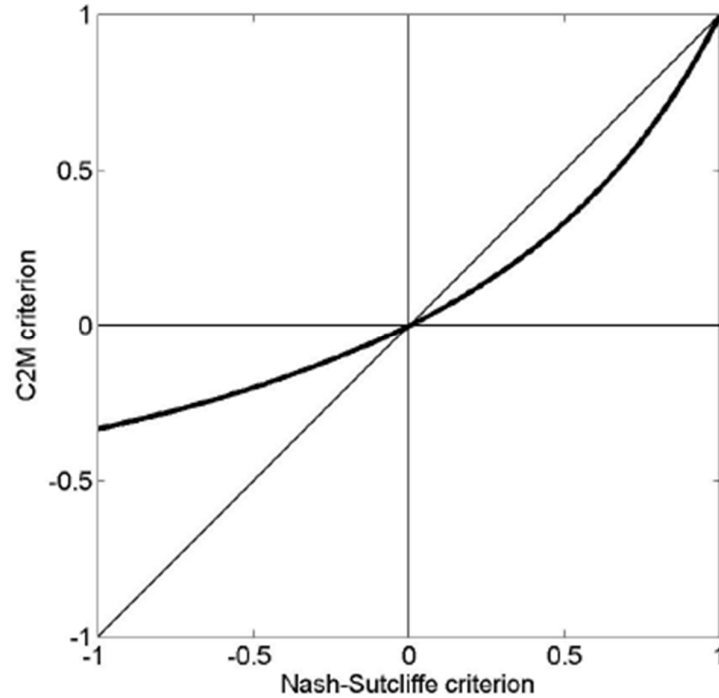


Figura 3.2: Relação entre a os critérios C2M e Nash-Sutcliffe.

Observa-se que o C2M é menos otimista do que o critério de NSE para valores positivos, que parcialmente fornece uma resposta à crítica feita por Garrick et al. (1978) (apud HALLAK; PEREIRA FILHO, 2011), que argumentaram que o critério NSE produz valores demasiado elevados. Desde que os critérios de distribuições são agora delimitados, deve ser possível determinar as estatísticas mais significativas para resumir as performances do modelo.

No entanto, por serem não-limitados, nenhum dos erros definidos acima fornecem informação sobre o tamanho relativo das diferenças. O Índice de Concordância (IC), proposto por Willmot (1982) (apud HALLAK; PEREIRA FILHO, 2011), possui esta propriedade ($0 \leq IC \leq 1$) e pode ser usado, por exemplo, para comparar diferentes simulações de um mesmo fenômeno. O IC é definido por:

$$IC = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Lobs,i - Lsim,i)^2}{\sum_{i=1}^n (|Lobs,i - \bar{Lsim,i}| + |Lsim,i - \bar{Lsim,i}|)^2} \quad (3.7)$$

Com as médias (variáveis com barra sobrescrita) tomadas na área em análise o $IC = 1$ indica concordância perfeita entre o campo simulado e o observado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estimativas de K_D e L_0

Os resultados de K_D (1/dia) obtidos para o estudo são mostrados na Tabela 4.1. As constantes apresentadas estão expressas tanto para logaritmo de base 10, quanto de base e . Os valores de K_D encontrados foram compatíveis com o que é relatado na literatura (e.g. PEAVY; ROWE; TCHOBANOGLIOUS, 1985; METCALF; EDDY, 2003; VON SPERLING, 2007).

Tabela 4.1: Valores dos coeficientes de desoxigenação (K_D) de DBO, obtidos com os diferentes métodos considerados no estudo.

Método	Amostra									
	1		2		3		4		5	
Thomas	0,139 ^a	0,320 ^b	0,119	0,273	0,174	0,401	0,172	0,397	0,183	0,421
Fujimoto	0,128	0,294	0,128	0,295	0,203	0,468	0,165	0,379	0,285	0,657
Mínimos Quadrados	0,154	0,356	0,151	0,348	0,195	0,449	0,193	0,445	0,169	0,390
Logaritmo das Diferenças	0,141	0,324	0,145	0,337	0,220	0,506	0,128	0,295	0,176	0,405

^a K_D com logaritmo de base 10 e ^b K_D com logaritmo de base e . Unidade de K_D = 1/dia

Fonte: autor.

Os achados mostraram que as amostras apresentaram diferentes graus de conteúdo facilmente biodegradável ($K_{DA2} < K_{DA1} < K_{DA4} < K_{DA3} < K_{DA5}$). Comparativamente, enquanto as Amostras 3 e 5 apresentaram menor parcela de difícil degradação, nas Amostras 1 e 2 tal conteúdo foi maior. Siwiec et al. (2011) destacam que o K_D mostra que a parcela mais facilmente biodegradável pode já ter sido consumida, restando complexos de degradação mais difícil ou mesmo refratários. Isto é mais observável no caso de efluentes. Nestes, cabe destacar que, à medida que se processa o tratamento, a tendência é que a fração mais facilmente biodegradável seja consumida. Assim, a razão entre DBO/DQO – próxima de 0,5 em esgoto bruto doméstico - diminui, com a predominância de material carbonáceo mais resistente à

degradação biológica, particularmente sólidos em suspensão, cuja natureza é diversa (KAMIYAMA 1988; BLUNDI; POVINELLI; LALLUCE, 1990; SAWYER et al. 2002). É evidente, portanto, que é esta natureza de conteúdo orgânico e sua origem que determinam o valor de K_D .

O valor de L_0 é mostrado na Tabela 4.2 com a seguinte ordem de grandeza: $L_{OA4} < L_{OA3} < L_{OA1} < L_{OA5} < L_{OA2}$. A correlação entre L_0 e K_D foi negativa, com certa distinção entre os métodos de estimativa empregados. Foi mais representativa com o método de Thomas, seguida dos métodos Mínimos Quadrados, Fujimoto e Logaritmo das Diferenças ($r = -0,777$; $-0,635$; $-0,388$ e $-0,202$, respectivamente, para $\alpha = 0,05$).

Tabela 4.2: Valores da DBO_{ÚLTIMA} (L_0) obtidos com os diferentes métodos considerados no estudo.

Método	Amostra				
	1	2	3	4	5
Thomas	212,71	1845,21	195,00	21,00	306,50
Fujimoto	210,64	1752,73	184,07	20,39	288,59
Mínimos Quadrados	201,81	1696,82	186,43	20,53	305,9
Logaritmo das Diferenças	199,52	1655,77	160,83	19,91	250,89

Fonte: autor

4.2 A hipótese de primeira ordem do processo

Conforme já relatado no texto, o ensaio de DBO é um processo em batelada representado por cinética de primeira ordem. Esta ordem ($n = 1,0$) é entendida como valor aproximado. Apesar disso, é possível verificar a descrição desta cinética a partir da evolução da fração demandada (F_d) de L_0 ao longo do tempo (Figura 4.1).

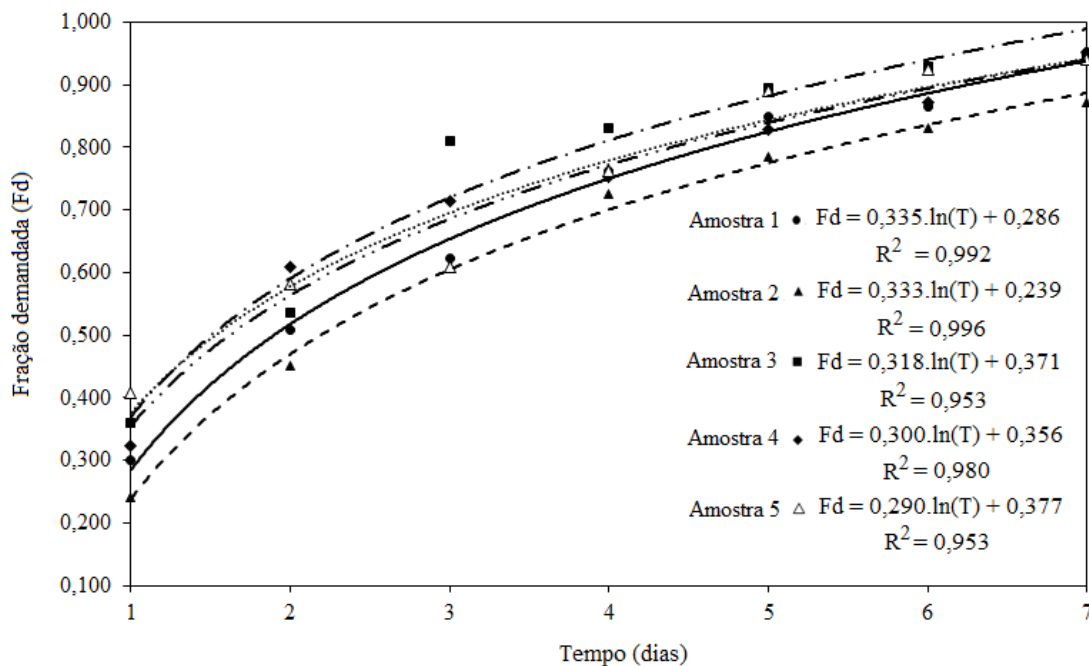


Figura 4.1: Evolução da fração de DBO demandada (F_d) ao longo do tempo, com base no valor de L_0 estimado.

Outra forma de constatar tal premissa é dada pela evolução do valor de K_D em função da fração demandada (F_d). Como o valor de K_D é proporcional à concentração de substrato disponível (matéria orgânica biodegradável), a correlação com a F_d é negativa. O valor da constante é tanto menor, quanto menor a fração remanescente (Figura 4.2).

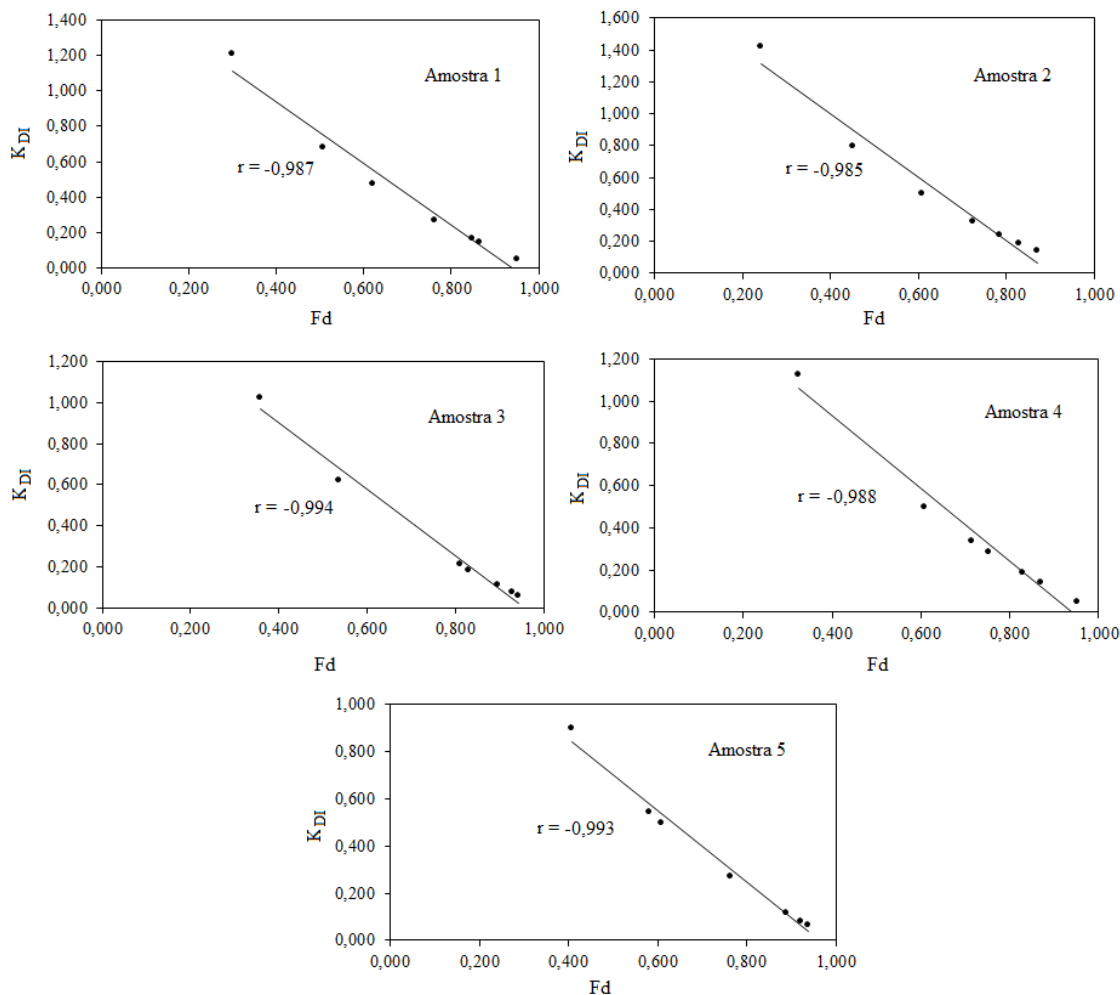


Figura 4.2: Correlação entre a fração de DBO demandada (F_d) e a constante de desoxigenação (K_D) em cada intervalo, do 1º ao 7º dia.

4.3 Análise de erro

Mesmo sendo soluções para o problema (a determinação de K_D e L_0) os métodos empregados não são analíticos. Por terem caráter numérico são entendidos como estimativas, soluções aproximadas. Em razão disto é necessário decidir qual a precisão dos cálculos com que se pretende obter a solução desejada. A precisão dos cálculos é, também, critério para a seleção de um algoritmo particular.

O fato é que haverá incertezas de medição, com dispersão dos valores em processo de réplica. Assim, a repetição traduz o grau de concordância entre resultados de medições

sucessivas e pode variar. Isto ocorrerá inclusive para uma mesma amostra analisada por diferentes laboratórios ou analistas (BUONACCORSI, 2010; HUGHES; HASE 2010).

Apresentam-se as Tabelas 4.3 a 4.6, em que são mostrados os valores de DBO observados (L_{OBS}) e os simulados (L_{SIM}) para os quatro métodos. Na linha final de cada tabela é mostrado o desvio absoluto médio ($Md = |1 - [\sum (L_{SIM}/L_{OBS})/n]|$, em que $n = 7$ observações), que conta com robustez semelhante ao do erro absoluto médio.

Para as amostras objeto do estudo os desvios médios variaram um pouco com o método empregado. Em geral, porém, a ordem nos valores de Md foi na seguinte sequência: $Md_{A2} < Md_{A1} < Md_{A3} < Md_{A4} < Md_{A5}$. Quanto aos métodos a ordem foi: $Md_{TH} < Md_{FJ} < Md_{MQ} < Md_{LD}$.

Tabela 4.3: Razão entre valor simulado (L_{SIM}) e observado (L_{OBS}), método de Thomas (TH).

Tempo (dias)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}
1	0,9604	1,0428	0,9612	1,0147	0,8424
2	0,9805	0,9813	1,0750	0,8984	0,9798
3	1,0446	0,9660	0,9033	0,9733	1,1786
4	0,9980	0,9657	1,0045	1,0570	1,0671
5	0,9907	0,9981	1,0102	1,0402	0,9879
6	1,0395	1,0223	1,0254	1,0437	0,9965
7	0,9901	1,0295	1,0409	0,9850	1,0083
Md^1	5,42E-04	8,35E-04	2,93E-03	1,77E-03	8,65E-03

Md^1 : média do desvio = $|1 - [\sum (L_{SIM}/L_{OBS})/7]|$.

Fonte: autor.

O cômputo do coeficiente de correlação de Pearson entre L_{OBS} e L_{SIM} sugere que valores mais elevados de r independem do método empregado para estimar L_O e K_D , ou o tipo de amostra. Entretanto, a Amostra 1 apresentou valores mais elevados para r , enquanto na Amostra 5 os valores foram menores. É claro o r mede apenas o grau de relacionamentos lineares, e os erros de predição para a reta são em y (L_{OBS}). O coeficiente de correlação de Pearson é apresentado na Tabela 4.7.

Tabela 4.4: Razão entre valor simulado (L_{SIM}) e observado (L_{OBS}), método de Fujimoto (FJ).

Tempo (dias)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}
1	0,8861	1,0591	1,0284	0,9412	1,1120
2	0,9141	0,9874	1,1200	0,8438	1,1853
3	0,9833	0,9637	0,9199	0,9267	1,3319
4	0,9480	0,9563	1,0052	1,0063	1,1449
5	0,9475	0,9819	0,9964	0,9943	1,0194
6	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
7	0,9578	1,0021	1,0063	0,9500	0,9920
Md ¹	5,19E-02	7,08E-03	1,09E-02	4,83E-02	1,12E-01

Md^1 : média do desvio = $|1 - [\sum (L_{SIM}/L_{OBS})/7]|$.

Fonte: autor.

Tabela 4.5: Razão entre valor simulado (L_{SIM}) e observado (L_{OBS}), método de Mínimos Quadrados (MQ).

Tempo (dias)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}
1	0,9967	1,1508	1,0075	1,0882	0,7904
2	1,0020	1,0491	1,1050	0,9453	0,9304
3	1,0541	1,0043	0,9139	1,0067	1,1314
4	0,9961	0,9798	1,0032	1,0823	1,0329
5	0,9796	0,9915	0,9982	1,0517	0,9629
6	1,0195	0,9974	1,0052	1,0437	0,9767
7	0,9646	0,9892	1,0136	0,9800	0,9931
Md ¹	1,79E-03	2,32E-02	6,66E-03	2,83E-02	2,60E-02

Md^1 : média do desvio = $|1 - [\sum (L_{SIM}/L_{OBS})/7]|$.

Fonte: autor.

Tabela 4.6: Razão entre valor simulado (L_{SIM}) e observado (L_{OBS}), método do Logaritmo das Diferenças (LD).

Tempo (dias)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}	L_{SIM}/L_{OBS}
1	0,9125	1,1381	0,9537	0,7500	0,6688
2	0,9288	1,0438	1,0240	0,6953	0,7821
3	0,9881	1,0044	0,8318	0,7800	0,9458
4	0,9428	0,9843	0,9006	0,8734	0,8598
5	0,9346	0,9999	0,8862	0,8851	0,7982
6	0,9794	1,0090	0,8850	0,9016	0,8074
7	0,9323	1,0033	0,8875	0,8700	0,8188
Md ¹	5,45E-02	2,61E-02	9,02E-02	1,78E-01	1,88E-01

Md^1 : média do desvio = $|1 - [\Sigma (L_{SIM}/L_{OBS})/7]|$.

Fonte: autor.

Tabela 4.7: Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre L_{SIM} e L_{OBS} (para $\alpha = 0,05$).

Amostra	Método			
	<i>Thomas</i>	<i>Fujimoto</i>	<i>Mínimos Quadrados</i>	<i>Logaritmo das Diferenças</i>
1	0,9969	0,9971	0,9959	0,9968
2	0,9967	0,9979	0,9995	0,9992
3	0,9843	0,9867	0,9863	0,9870
4	0,9862	0,9858	0,9868	0,9818
5	0,9688	0,9306	0,9727	0,9707

Fonte: autor.

Os resultados de análise com base nos critérios de erro quadrático médio ($RMSE$), magnitude da razão das variâncias (ABS) e índice de Pielke (D_{PIELKE}) são apresentados nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente. Cada recurso empregado sugere um método mais adequado de estimativa em relação às diferentes amostras.

Hallak e Pereira Filho (2011) ressaltam que o $RMSE$ é usado para expressar a acurácia dos resultados simulados, com valores de erro nas mesmas dimensões da variável analisada. Quanto menor o $RMSE$ da simulação, mais próxima está da observação. O valor de ABS , por sua vez, diz se os desvios padrão se equivalem e a interpretação é semelhante ao do $RMSE$. Assim, quanto mais próximo de zero, menor a magnitude da razão e maior a “proximidade” entre os valores simulados e os observados. No caso do D_{PIELKE} o seu valor faz a correspondência ponto a ponto entre a solução proposta e as observações, com medição da habilidade (ou destreza) do modelo em reproduzir ou prever os dados observados. Quanto mais

próximo de zero, maior a destreza. A condição de aceitação do modelo de simulação é que o $D_{PIELKE} < 2$.

Tabela 4.8: Valor de erro quadrático médio (*RMSE*).

Amostra	Método			
	<i>Thomas</i>	<i>Fujimoto</i>	<i>Mínimos Quadrados</i>	<i>Logaritmo das Diferenças</i>
1	3,67	6,95	4,06	8,14
2	31,28	29,12	30,90	27,33
3	7,08	6,48	6,40	17,10
4	0,74	0,94	0,73	2,52
5	14,09	29,52	11,72	40,37

Fonte: autor.

Tabela 4.9: Magnitude da razão das variâncias (*ABS*).

Amostra	Método			
	<i>Thomas</i>	<i>Fujimoto</i>	<i>Mínimos Quadrados</i>	<i>Logaritmo das Diferenças</i>
1	0,0244	0,0107	0,0299	0,0388
2	0,0202	0,0234	0,0752	0,0511
3	0,0341	0,0562	0,0335	0,1949
4	0,0639	0,0387	0,0168	0,0186
5	0,0741	0,1445	0,0856	0,1168

Fonte: autor.

Tabela 4.10: Valor do índice de Pielke (D_{PIELKE}).

Amostra	Método			
	<i>Thomas</i>	<i>Fujimoto</i>	<i>Mínimos Quadrados</i>	<i>Logaritmo das Diferenças</i>
1	0,177	0,226	0,200	0,289
2	0,173	0,157	0,224	0,176
3	0,363	0,357	0,331	0,810
4	0,383	0,395	0,318	0,729
5	0,516	0,907	0,483	0,940

Fonte: autor.

Os resultados do cálculo do índice NSE e o do C2M para cada método aplicado com os dados das nas cinco amostras são mostrados na Tabela 4.11. Para as amostras 1 e 2 os valores

de NSE e C2M são próximos para todos os métodos. No caso das demais amostras (3, 4 e 5), é mais notável uma discrepância para o método do logaritmo das diferenças, com valores abaixo de 0,9. Isto sugere baixa confiabilidade do método.

Na Tabela 4.12 estão os resultados do cômputo do IC. Quanto mais próximo de 1, maior será a concordância entre os valores simulados e os observados. O IC tem a vantagem de considerar o tamanho relativo das diferenças, podendo ser usado para comparar diferentes simulações de um mesmo fenômeno, com no presente estudo. Tal como observado com as outras abordagens para a análise do erro, houve certa variação entre distinção entre métodos e amostras.

Tabela 4.11: Índices *NSE* e *C2M*.

Amostra	Thomas		Fujimoto		Mínimos Quadrados		Diferença dos Logaritmos	
	<i>NSE</i>	<i>C2M</i>	<i>NSE</i>	<i>C2M</i>	<i>NSE</i>	<i>C2M</i>	<i>NSE</i>	<i>C2M</i>
1	0,9969	0,9938	0,9888	0,9778	0,9962	0,9924	0,9846	0,9697
2	0,9967	0,9934	0,9972	0,9943	0,9968	0,9936	0,9975	0,9950
3	0,9874	0,9751	0,9894	0,9791	0,9897	0,9796	0,9265	0,8631
4	0,9877	0,9758	0,9798	0,9604	0,9870	0,9744	0,8500	0,7392
5	0,9736	0,9485	0,9063	0,8286	0,9755	0,9522	0,8048	0,6733

Fonte: autor.

Tabela 4.12: Índice de concordância (*IC*).

Amostra	Método			
	<i>Thomas</i>	<i>Fujimoto</i>	<i>Mínimos Quadrados</i>	<i>Diferença dos Logaritmos</i>
1	0,99923	0,99714	0,99903	0,99598
2	0,99918	0,99927	0,99917	0,99936
3	0,99689	0,99730	0,99739	0,97908
4	0,99701	0,99488	0,99682	0,96022
5	0,99361	0,97714	0,99398	0,94458

Fonte: autor.

A inacurácia da determinação dos valores de DBO é concernente a um desvio sistemático do valor verdadeiro, que depende do analista, dos equipamentos e dos insumos empregados. Em paralelo, há uma incerteza, aqui entendida como imprecisão, que atinge a todo

e qualquer procedimento analítico. As incertezas trazem implicações na avaliação dos modelos de estimativa de K_D e L_0 .

Uma vez que modelos são simplificações do sistema natural, a incerteza participa como elemento (SKEFFINGTON, 2006). No caso das leituras sucessivas de DBO as incertezas são de caráter de imprecisão, conforme conceitua Vieira (2005) e sumarizado no Quadro 4.1.

Quadro 4.1: Tipos de incerteza quanto à origem para o presente estudo.

<i>Tipo de incerteza</i>	<i>Origem</i>
Varição estatística	Decorre do erro randômico em medidas de quantidade
Variabilidade	Diz respeito a eventos ou quantidades que variam no espaço ou tempo, cuja população amostral descreve as distribuições de frequência e de probabilidade.
Randomicidade inerente	É inerente a eventos ou fenômenos e não permite a incerteza mesmo com aporte de novos conhecimentos ou informações experimentais
Aproximação	Decorre de simplificações impostas aos modelos na representação do mundo real

Fonte: autor, adaptado de Vieira (2005).

A redução do grau de incerteza é alcançada com adição de informações e preenchimento de falhas de dados. Para o presente estudo tal possibilidade depende da extensão do tempo de leitura de DBO (i.e. até 10, 15 ou 20 dias). Também, a redução do passo de tempo de registro da informação, a cada 6, 8 ou 12 horas para leitura dos valores de DBO, pode melhorar a representação matemática.

O fato é que com dados disponíveis limitados há imposição de simplificações. Assim, a análise quantitativa da imprecisão atua como recurso de identificação do grau de robustez dos resultados alcançados com o modelo. Apesar disto, cabe lembrar que há também uma ignorância de fenômenos e mecanismos, que resultam de omissões na formulação ou nos parâmetros de concepção.

A despeito dos diferentes resultados sobre as estimativas de erros dos métodos empregados, é possível afirmar que os métodos dos Mínimos Quadrados e o de Thomas foram mais eficientes. O Quadro 4.2 mostra um sumário dos resultados com base no valor médio de cada critério empregado para estimar a eficácia dos modelos

Quadro 4.2: Resumo da qualidade dos métodos empregados para estimar K_D e L_0 , com base nos critérios de verificação de erro.

Critério	Ordem de Qualidade na Simulação			
	<i>Melhor resultado ↔ Pior resultado</i>			
R	Mínimos Quadrados	Logaritmo das Diferenças	Thomas	Fujimoto
$RMSE$	Mínimos Quadrados	Thomas	Fujimoto	Logaritmo das Diferenças
ABS	Thomas	Fujimoto	Mínimos Quadrados	Logaritmo das Diferenças
D_{PIELKE}	Mínimos Quadrados	Thomas	Fujimoto	Logaritmo das Diferenças
NSE	Mínimos Quadrados	Thomas	Fujimoto	Logaritmo das Diferenças
$C2M$	Mínimos Quadrados	Thomas	Fujimoto	Logaritmo das Diferenças
IC	Mínimos Quadrados	Thomas	Fujimoto	Logaritmo das Diferenças

5 CONCLUSÃO

Foram selecionados quatro métodos para estimativa de parâmetros cinéticos de degradação de matéria orgânica (MO) em meio aquoso. O estudo foi relativo a amostras coletadas em cinco tipos de fontes (três de esgoto doméstico, uma de lodo de tanque séptico e uma de rio poluído).

As estimativas de K_D obedeceram à seguinte ordem de grandeza: $K_{D \text{ Amostra } 2} < K_{D \text{ Amostra } 1} < K_{D \text{ Amostra } 4} < K_{D \text{ Amostra } 3} < K_{D \text{ Amostra } 5}$. Independentemente do valor estimado para L_0 as amostras apresentaram distintos graus de biodegradabilidade aeróbia. Comparativamente, as Amostras 3 e 5 eram de mais fácil biodegradação aeróbia, sendo as Amostras 1 e 2 apresentaram maior conteúdo de material lentamente biodegradável.

A premissa de cinética de primeira ordem para degradação de matéria orgânica foi ratificada pelo cômputo da fração demandada (F_d) de L_0 ao longo do tempo. Também, observou-se a redução de K_D à medida a fração demandada crescia. Portanto, o valor da constante foi tanto menor, quanto menor a fração remanescente.

As abordagens empregadas para avaliar a proximidade entre valores observados (L_{OBS}) e valores simulados (L_{SIM}) apresentaram resultados com certa divergência. Isto ficou evidente quando referido aos critérios: coeficiente de correlação de Pearson (r), $RSME$ e ABS . Entretanto, é possível afirmar os métodos dos Mínimos Quadrados e o de Thomas foram mais eficientes. Isto é referente ao emprego dos critérios: D_{PIELKE} , NSE , $C2M$, IC .

A abordagem empreendida, com transferência dos procedimentos de estimação de parâmetros cinéticos utilizados para amostras de água e efluentes mostrou-se potencialmente útil visto que resultados simulados foram bem próximos dos obtidos experimentalmente. Uma vez que o presente estudo apresentou resultados de aproximação inicial, sugere-se para investigações futuras o seguinte: 1) estender a aplicação da abordagem deste estudo a um número e diversidade maiores de amostras; 2) avaliar a relação dos parâmetros cinéticos estimados com outros parâmetros descritores e/ou atributos de águas residuais (e.g. demanda química de oxigênio, carbono lábil e carbono orgânico total); 3) avaliar o potencial de aplicação de outros métodos de estimação de K_D e L_0 , como o da Dupla-exponencial e Momentos.

REFERÊNCIAS

- ADRIAN, D. D.; SANDERS, T. G. Oxygen SAG equation for second-order BOD decay. **Water Research** v. 32, n. 3, p. 840-848, March, 1998.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18. ed. American Public Health Association. Washington, DC. 1992. 1100p.
- ARAÚJO, A. L. C. **Diagnóstico de sistemas de lagoas de estabilização no Rio Grande do Norte**. Fundação Nacional de Saúde – FUNASA. Relatório final. Natal - RN, 2010. 286 p.
- AUER, M. T. et al. Biologia. In: **Engenharia ambiental: fundamentos, sustentabilidade e projeto**. Capítulo 5, p. 141-190. Editado por J.R. Mihelcic e J.B. Zimmermann. 1. ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos LTDA. Rio de Janeiro, 2012. 617p.
- AVNIMELECH, Y. et al. Rates of organic carbon and nitrogen degradation in intensive fish ponds. **Aquaculture** v.134, p.211-216, 1995.
- BENEFIELD, L. D., RANDALL, C. W., 1980. **Biological process design for wastewater treatment**. Prentice Hall: New Jersey, 526 p.
- BHUSHAN, M. S. et al. An analytical review of plants for antidiabetic activity with their phytoconstituent & mechanism of action. **Int J Pharm Sci Res** v. 1, n. 1, p. 29-46, 2012.
- BITTON, G. **Wastewater microbiology**. 3 ed. New York: Wiley-Liss Publishing, 2005. 746p.
- BLUNDI, C. E. et al. Determinação de matéria orgânica em águas residuárias - 2. **Revista DAE** n. 159, p. 5-13, setembro-outubro, 1990.
- BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental – o desafio do desenvolvimento sustentável**. 2. ed. Pearson Prentice Hall. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP. São Paulo, 2005. 318 p.
- BRUM, R. S. et al. Modelagem ambiental: perspectivas e contribuições. **Revista Júnior de Iniciação Científica em Ciências Exatas e Engenharia** v. 1, n. 3, p. 15-20, Dezembro, 2011.
- BUONACCORSI, J. P. **Measurement error - models, methods, and applications**. Chapman & Hall/CRC press, Boca Raton, 2010. 428p.
- CHAPRA, S. C. **Surface water quality modelling**. McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. Boston: WCB/McGraw-Hill, 1997. 844 p.
- COKER, A. K. **Modeling of chemical kinetics and reactor design**. Gulf Publishing Company, Houston, TX, 2001. 1095p.
- DERÍSIO, J. C. **Introdução ao controle da poluição ambiental**. 2. ed. Editora Signus. São Paulo. 2000. 164 p.
- DONOSO-BRAVO, A. et al. Explicit temperature-based model for anaerobic digestion: Application in domestic wastewater treatment in a UASB reactor. **Bioresource Technology** v. 133, p. 437-442, 2013.
- FIA, R. et al. Cinética de degradação da matéria orgânica de águas residuárias de origem animal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 33, 2004. São Pedro, SP. **Anais...**, São Pedro, SP, CD ROOM.
- FIELD, C. B., CAMPBELL, J. E., LOBELL, D. B. Biomass energy: the scale of the potential resource. **Trends in Ecology & Evolution** v. 23, n. 2, p. 65–72, 2008.

- FOLEY, J. A.; RAMANKUTTY, N. A primer on the terrestrial carbon cycle: what we don't know but should. In: **The global carbon cycle - integrating humans, climate, and the natural world**. Field, C.B., Raupach, M.R. (Eds.). SCOPE 62. Island Press, Washington, D.C., p. 279–294. 2004.
- FONTELLE, M. J. et al. Metodologia da pesquisa científica: diretrizes para elaboração de um protocolo de pesquisa. **Revista Paraense de Medicina**, v. 23, n. 3, p. 69-76, set/2009.
- GREAT BRITAIN. ROYAL COMMISSION ON SEWAGE DISPOSAL. Cornell University Library. ed. **Final report of the commissioners appointed to inquire and report what methods of treating and disposing of sewage (including any liquid from any factory or manufacturing process) may properly be adopted**. General summary of conclusions and recommendations. 1908.
- HAIDER, H.; AL, W.; HAYDAR, S. A review of dissolved oxygen and biochemical oxygen demand models for large rivers. **Pakistanian Journal of Engineering & Applied Science** v. 12, p. 127-142, January, 2013
- HALLAK, R.; PEREIRA FILHO, A. J. Metodologia para análise de desempenho de simulações de sistemas convectivos na região metropolitana de São Paulo com o modelo ARPS: sensibilidade a variações com os esquemas de advecção e assimilação de dados. **Revista Brasileira de Meteorologia** v.26, n.4, p. 591-608, Dezembro, 2011.
- HUGHES, I. G.; HASE, T. P. A. **Measurements and their uncertainties - a practical guide to modern error analysis**. Oxford University Press Inc., New York, 2010. 136 p.
- JOUANNEAU, S. et al. Methods for assessing Biochemical Oxygen Demand (BOD): a review. **Water Research** v. 49, n. 1, p. 62-82, February, 2014.
- KAMIYAMA, H. A complexidade da DBO. **Revista DAE** v. 48, n. 152, p. 28-32, setembro-julho, 1988.
- KRAUSE, P.; BOYLE, D. P.; BÄSE, F. Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment. **Advances in Geosciences** v. 5, p. 89–97, 2005.
- LETTINGA, G.; REBAC, S.; ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology*, v. 19, n. 9, p. 363–370, 2001.
- MARTINS, C. R. et al. Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre. **Cadernos Temáticos da Química Nova na Escola** n. 5, p. 28-41, Novembro, 2003.
- MASON, I. A.; MCLACHLAN, R. I.; GÉRARD, D. T. A double exponential model for biochemical oxygen demand. **Bioresource Technology** v. 97, n. 2, p. 273–282, January, 2006.
- MASTERS, G. M. **Introduction to environmental engineering and sciences**. Prentice-Hall, New Jersey, 1991. 460p.
- MATHEVET, T. et al. A bounded version of the Nash_Sutcliffe critério for better model assessment on large sets of basins. Large Sample Basin Experiments for Hydrological Parameterization: Results fo Model Parameter Experiment – MOPEX. IAHS Publ. 307, 2006. 211-219. 2006. Wallingford, Oxfordshire OX10 8BB.
- MATOS, A.T.; GOMES FILHO, R.R. Cinética de degradação do material orgânico de águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1, 2000, Poços de Caldas, MG. **Anais...** Poços de Caldas, MG, 2000. V.2, p. 992-995.
- McKINNEY, R. E. **Environmental pollution control microbiology**. New York: Marcel Dekker, 2004. 453 p.

- MENEZES, P. C. et al. Deoxygenation rate, reaeration and potential for self-purification of a small tropical urban stream. **Rev. Ambient. Água** v. 10, n. 4, p. 748-757, Oct-Dec, 2015.
- METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 5. ed. New York: McGraw Hill Publication, 2003. 1819 p.
- MOTA, S. **Introdução à engenharia ambiental**. 5. ed. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, Rio de Janeiro, 2012. 524p.
- NAGEL, B., DELLWEG, H., GIERASCH, L. M. Glossary for chemists of terms used in biotechnology (IUPAC recommendations 1992). **Pure Appl. Chem.** v. 64, n. 1, p. 143-168, 1992.
- NASH, J. E.; SUTCLIFFE, J. V. River flow forecasting through conceptual models, Part I - A discussion of principles, **Journal of Hydrology** v. 10, n. 3, p. 282–290, April, 1970.
- OLIVEIRA, A. C. G. et al. NMP de bactérias nitrificantes e desnitrificantes e sua relação com os parâmetros físico-químicos em lodo ativado para remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário. **Revista DAE** n. 192, p. 60-69, Mai-Ago., 2013.
- PAGGA, U. Testing biodegradability with standardized methods. **Chemosphere** v. 35, n. 12, p. 2953-2972, December, 1997.
- PEAVEY, D. E. It's time for a change. *Management Accounting*, p.31-5, Feb. 1990.
- PEAVY, H. S.; ROWE, D. R.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Environmental Engineering**. McGraw-Hill. New York. 1985. 699 p.
- PELCZAR Jr., M. J. et al (1997). *Microbiologia: conceitos e aplicações*. 2. ed. São Paulo: Makron Books,.
- RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes**. 2. ed. Academic Publication, New York, 1983. 580p.
- REDDY, R. C.; FEIJTEL, T. C.; PATRICK, W. H. Effects of soil redox conditions on microbial oxidation of organic matter. In: CHEN, Y; AVNIMELECH, Y. (Ed), **The role of organic matter in modern agriculture**. Martinus Nijhoff Publ., p. 306, 1986.
- REUSCHENBACH, P., PAGGA, U., STROTMANN, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. **Water Research** v. 37, n. 7, p. 1571-1582, 2003.
- RUCHHOFT, C. C. et al. Variation on BOD velocity constant of sewage dilutions. **Industrial and Engineering Chemistry** v. 40, n. 7, p.1292-1295, July, 1948.
- SAWYER, C. N.; McCARTY, P.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering**. 4. ed. McGraw-Hill International Editions. New York, 1994. 658 p.
- SAWYER, D. **Evolução Demográfica, Qualidade de Vida e Desmatamento na Amazônia**. In: BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Causas e dinâmica do desmatamento na Amazônia. Brasília: MMA, 2001. p. 73-90.
- SELLERS, P. J. et al. A revised land surface parameterization (SiB2) for atmospheric GCMs, Part I: Model formulation. **Journal of Climate** v. 9, n. 4, 676-705, 1996.
- SINGH, B. A. **Determination of BOD Kinetic Parameters and Evaluation of Alternate Methods**. Master's Thesis. Department of Biotechnology & Environmental Sciences. Thapar Institute of Engineering & Technology. Patiala, India. 2004. 74 p.

- SIWIEC, T. et al. BOD measuring and modelling methods – review. **Annals of Warsaw University of Life Sciences – Land Reclamation** v. 43, n. 2, p. 143–153, 2011.
- SKEFFINGTON, R. A. Quantifying uncertainty in critical loads: (a) literature review. **Water, Air and Soil Pollutio**, v. 169, n. 1, p. 3-24, January, 2006.
- SPAREMBERGER, R. F. L.; SARRETA, C. L. Precaução e desenvolvimento: a importância do estudo de impacto ambiental para a sustentabilidade. **Desenvolvimento em Questão**, v. 2, n. 4, p. 119-140, Dezembro, 2004.
- STEFFEN, W. et al. **Global change and the earth system: a planet under pressure**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2004. 40p.
- SWISHER, R. D. **Surfactant Biodegradation**, 2. ed. Marcel Dekker, 1987
- TEBBUTT, T. H. Y. **Principles of water quality control**. 5. ed. Butterworth Heinemann, Oxford. 1998. 280p.
- THOMAS, H. A. Graphical determination of BOD rate constants. **Water Sewage Works** v. 97, p. 123-124, 1950.
- VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate**. 1. ed. John Wiley and Sons, 1994. 222 p.
- VESILIND, P. A.; MORGAN, S. **Introdução à engenharia ambiental**. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013. 524p.
- VIANELLO, R. L.; ALVES, A. R. **Meteorologia básica e aplicações**. Viçosa – MG. Imprensa Universitária, 1991. 449p.
- VIEIRA, V. P. P. B. **Análise de risco em recursos hídricos – fundamentos e aplicações**. Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH. Coleção ABRH 10. Porto Alegre, 2005. 372 p.
- VON SPERLING, M. **Estudo e modelagem da qualidade da água de rios**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG/DESA. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, volume 7, 2007. 588 p.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade de águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Universidade Federal de Minas gerais. Belo Horizonte. 1996. 243 p.
- WILLMOT, C. J. On the validation of models. **Physical Geography** v. 2, n. 1, p. 184–194, December, 1981.