



## SIMULAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM RIOS URBANOS

*Heloise G. Knapik*<sup>1\*</sup> & *Cristovão V. S. Fernandes*<sup>2</sup> & *Julio Cesar R. de Azevedo*<sup>3</sup>

**Resumo** – O objetivo do presente estudo foi o de desenvolver e implementar um modelo de simulação de transporte e decaimento de carbono orgânico em rios. A hipótese dessa abordagem é a de que diferentes frações de carbono orgânico existentes na coluna d'água, tais como as frações particulada, dissolvida, lábil e refratária, que diferem na sua composição em função de sua origem, tem diferentes mecanismos de degradação e, conseqüentemente, diferentes perfis de consumo de oxigênio utilizado para tal reação. O modelo foi estruturado em planilhas Excel e programação em VBA, com simulação unidimensional de regime permanente, com múltiplas entradas de cargas difusas e pontuais e um módulo de calibração baseado em rotinas de otimização por colônias de partículas. O estudo de caso foi realizado no Rio Iguaçu, localizado em uma área de intensa urbanização da região de Curitiba- PR, em uma área de 3.000 km<sup>2</sup> com aproximadamente 3 milhões de habitantes. Os dados de campo utilizados na calibração do modelo foram coletadas em 6 pontos de monitoramento, cobrindo 100 km do rio principal. Os resultados indicam que a simulação das frações de carbono orgânico têm potencial para ser aplicado em modelos de gestão de recursos hídricos.

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

## ORGANIC CARBON SIMULATION IN URBAN RIVERS

**Abstract** – The main goal of this paper was to develop and implement a model for organic carbon simulation in rivers. The motivation for this approach is based on the idea that different fractions of organic carbon, such as particulate, dissolved, labile and refractory, can differently impact the oxygen depletion due its composition. The model was implemented in Excel spreadsheet and VBA language, considering a one-dimensional and permanent flow, with multiple diffuse and point sources and an additional calibration module based on Particle Swarm Optimization algorithm. The case study was developed at Iguassu River, located in a high urbanized basin in Curitiba-PR, an area about 3.000 km<sup>2</sup> with approximately 3 million people. Samples used for the model calibration were collect in six monitoring sites in a length of 100 km of the main river. The results indicated that the different organic carbon fractions seems to be an interesting parameter in surface water quality and management models.

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

## INTRODUÇÃO

A utilização de modelos matemáticos de simulação, associado a um efetivo plano de monitoramento quali-quantitativo, são estratégias essenciais para o estudo, avaliação e acompanhamento da evolução temporal e espacial da qualidade da água em bacias urbanas. Dentro desse contexto, as tradicionais variáveis de interesse para o gestor de recursos hídricos são a concentração de oxigênio dissolvido (OD) e a demanda bioquímica de oxigênio, cujas intensidades

<sup>1</sup> Professora, Universidade Federal do Paraná: heloise.dhs@ufpr.br

<sup>2</sup> Professor, Universidade Federal do Paraná: cris.dhs@ufpr.br

<sup>3</sup> Professor, Universidade Tecnológica Federal do Paraná: jcravevedo@utfpr.edu.br



condicionam a existência ou não de espécies animais e vegetais no ambiente aquático. A DBO representa, indiretamente, o conteúdo de matéria orgânica biodegradável, enquanto que o OD, tanto via produtividade primária, quanto por processos de trocas com a atmosfera, é o elemento fundamental para que ocorra, através da ação de microrganismos, a oxidação e estabilização do conteúdo orgânico.

Os atuais modelos de simulação de qualidade de água utilizados em gestão de recursos hídricos fundamentam-se na relação OD-DBO, cujo resultado, além de ter como base um ensaio analítico subjetivo, com limitações e de difícil interpretação, não permite inferir sobre a composição do material orgânico presente. Adicionalmente, no ecossistema aquático, a matéria orgânica está presente naturalmente como parte da cadeia alimentar e no processo de ciclagem de nutrientes, encontrada nas formas dissolvida, particulada, nos sedimentos e na biota aquática. É formada por uma complexa mistura de compostos orgânicos de diferentes origens, e, conseqüentemente, de diferentes níveis de refratibilidade (Mostofa et al., 2013). Dentro deste contexto, o entendimento dos mecanismos de transporte e dos processos de transformação da matéria orgânica é fundamental para a avaliação do estágio de degradação e, conseqüentemente, da necessidade de recuperação do equilíbrio ecológico de um corpo aquático.

Proposto na década de 70 em virtude das incertezas e dificuldades nos ensaios da DBO, o carbono orgânico, nas suas formas dissolvida (DOC), particulada (POC) e total (TOC), é considerado como o parâmetro mais relevante para a determinação global da poluição orgânica em ambientes aquáticos (Leenheer and Croué, 2003; Thomas and Theraulaz; 2007). As frações de carbono orgânico existentes na coluna d'água, que diferem na sua composição em função de sua origem, tem diferentes mecanismos de degradação e, conseqüentemente, do consumo de oxigênio utilizado para tal reação. Quanto mais refratário for, menor é o impacto em um curto espaço de tempo, uma vez que o processo de decomposição será mais lento. Se a composição é lábil, o impacto será mais rápido no corpo hídrico.

No entanto, o carbono orgânico não é considerado pela maioria dos modelos de qualidade de água como o a variável central de simulação (Shanahan et al., 1998; Chapra; 1999). Chapra (1999) destaca que a composição do carbono orgânico em função de sua origem no sistema pode influenciar em aspectos de planejamento e gestão dos recursos hídricos. Historicamente, a dificuldade de sua determinação analítica foi o principal determinante para a não inclusão como variável de estado em modelos de simulação de qualidade de água. Atualmente, contudo, com o avanço de diferentes técnicas, tais como a espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível (Knapik, 2014), é possível uma avaliação mais detalhada sobre a composição do teor orgânico na amostra.

Há trabalhos com diferentes abordagens para a caracterização e modelagem dos fluxos de carbono orgânico em ecossistemas aquáticos (Karlsson, Richardson e Kiffney, 2005). A maioria dos trabalhos foca no aporte de carbono orgânico via escoamento superficial (Ouyang, 2003; Evans et al., 2004) e na dinâmica temporal em sistemas lacustres e/ou reservatórios (Westphal et al., 2004; Weissenberger et al., 2010) e oceanos (Mopper et al., 1991), em ambientes com pouca ou nenhuma influência antrópica. Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi o de desenvolver e implementar um modelo simplificado para o balanço e transporte de carbono em um rio urbano. O modelo foi aplicado para o trecho do Rio Iguaçu que drena a cidade de Curitiba e Região Metropolitana, considerando 6 estações de monitoramento de qualidade de água para a estimativa das cargas poluidoras e da vazão de escoamento. São apresentados nesse artigo a abordagem metodológica e os resultados de calibração e simulação da concentração das frações de carbono orgânico no Rio Iguaçu.

## ESTUDO DE CASO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU

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

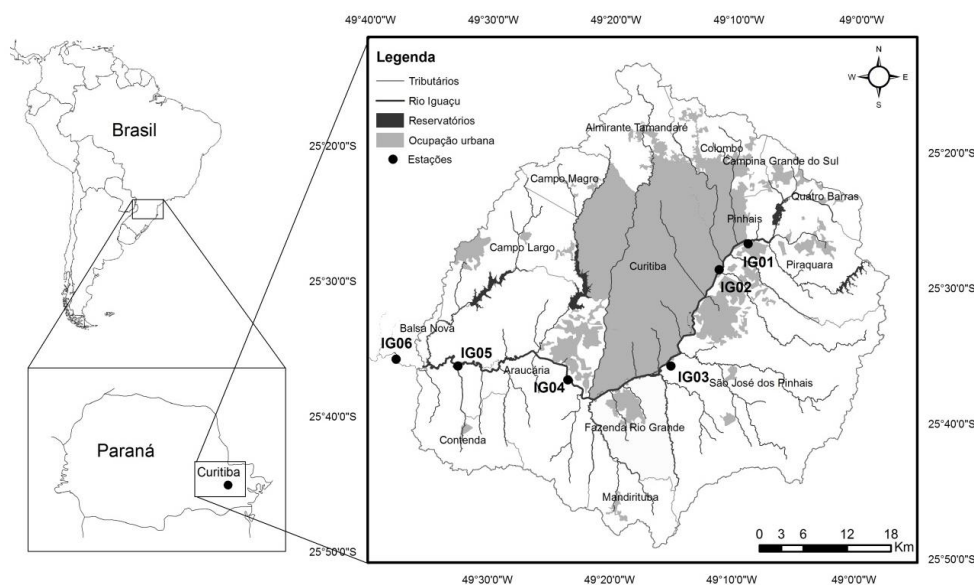


Figura 1: Representação da Bacia do Alto Iguaçu, principais sub-bacias, ocupação e pontos de monitoramento.

Para este estudo de caso, foram considerados os 107 km do rio Iguaçu pertencentes à área de drenagem da Bacia do Alto Iguaçu. Os dados de monitoramento de campo, necessários para a calibração do modelo, foram coletados em 6 estações de monitoramento quali-quantitativo, de forma a englobar tanto áreas de preservação ambiental (área a montante do ponto IG01), áreas de intenso desenvolvimento urbano (sites IG02, IG03 e IG04), e áreas a jusante do trecho mais impactado (sites IG05 e IG06) considerando, aproximadamente, uma área de drenagem de 3.000 km<sup>2</sup>. Na Figura 1 é apresentado um mapa da bacia em estudo e a localização das estações de monitoramento.

Da série de parâmetros monitorados desde o ano de 2005, serão utilizados no presente artigo as concentrações de DBO<sub>5</sub> (APHA, 1998: método 5210B e 4500C), OD (sonda Hach/ sensor de luminescência) e as frações de TOC, POC e DOC. A preparação das amostras para a determinação do COD foi realizada com membrana de acetato de celulose de 0.45 µm pré-lavada com água ultrapura, com preservação ácida de 0.5 % de H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> P.A. e armazenamento a 4°C, seguido do método de combustão catalítica NDIR a 680°C (TOC-V<sub>CPH</sub>, Shimadzu).

### MODELO DE SIMUAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO: ROCS-Model

O modelo de simulação de carbono orgânico em rios, denominado ROCS-Model (River Organic Carbon Simulation Model), foi desenvolvido com uma interface de entrada de dados estruturada em planilhas Excel e programação em VBA para as rotinas de geração de cargas, transporte, processos químicos e calibração. A estrutura está configurada em módulos de modo a

integrar dados de monitoramento e do modelo matemático para a bacia em estudo. Os principais módulos são: (i) geração de carga difusa com base na área e tipo de ocupação; (ii) geração de cargas pontuais de origem doméstica, industrial e de tributários; (iii) parâmetros hidráulicos; (iv) módulo de calibração; (v) módulo estatístico; entre outros. O simula o transporte unidimensional no sentido longitudinal do escoamento. É composto por uma série de reatores bem misturados de igual comprimento, que funcionam como os volumes de controle interligados no sistema. Podem ser simuladas múltiplas entradas e retiradas pontuais e contribuição via fonte difusa.

O modelo considera as frações de carbono orgânico particulado lábil e refratário (LPOC e RPOC), carbono orgânico dissolvido lábil e refratário (LDOC e RDOC), conforme equações detalhadas na sequência, além de parâmetros como DBO, OD, sério de nitrogênio e fósforo (decaimento de primeira ordem). Podem ser simulados os processos de sedimentação e resuspensão das frações particuladas, mineralização para formas inorgânicas, dissolução das frações particuladas para frações dissolvidas e decaimento entre as frações lábil e refratária. Na Figura 2 é apresentado o esquema dos processos considerados no balanço das frações de carbono orgânico.

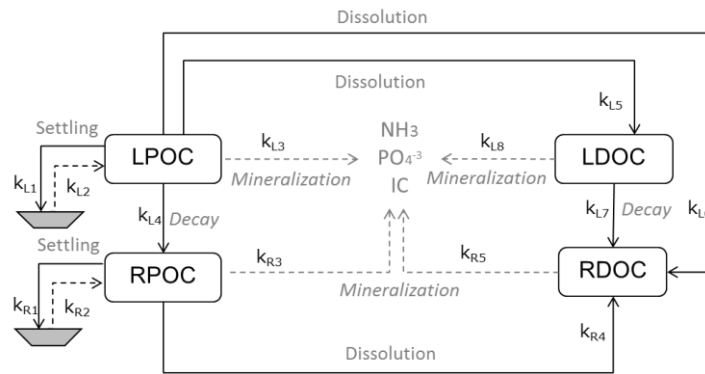


Figura 2: Representação dos processos considerados na simulação das frações de carbono orgânico

- Carbono orgânico particulado – fração lábil (LPOC):

$$\frac{dLPOC}{dt} = - \underbrace{\frac{k_{L1} \cdot LPOC}{H}}_{Sedimentation} - \underbrace{\frac{k_{L3} \cdot LPOC}{H}}_{Mineralization} - \underbrace{\frac{k_{L4} \cdot LPOC}{H}}_{Dissolution} - \underbrace{\frac{k_{L5} \cdot LPOC}{H}}_{Dissolution} - \underbrace{\frac{k_{L6} \cdot LPOC}{H}}_{Dissolution} + \underbrace{\frac{k_{L2}}{H}}_{Ressuspension} \quad (1)$$

- Carbono orgânico particulado – fração refratária (RPOC):

$$\frac{dRPOC}{dt} = + \underbrace{\frac{k_{L4} \cdot LPOC}{H}}_{Mineralization} - \underbrace{\frac{k_{R1} \cdot RPOC}{H}}_{Sedimentation} - \underbrace{\frac{k_{R3} \cdot RPOC}{H}}_{Mineralization} - \underbrace{\frac{k_{R4} \cdot RPOC}{H}}_{Decay} + \underbrace{\frac{k_{R2}}{H}}_{Ressuspension} \quad (2)$$

- Carbono orgânico dissolvido – fração lábil (LDOC):

$$\frac{dLDOC}{dt} = \underbrace{\frac{k_{L5} \cdot LPOC}{H}}_{Dissolution} - \underbrace{\frac{k_{L7} \cdot LDOC}{H}}_{Decay} - \underbrace{\frac{k_{L8} \cdot LDOC}{H}}_{Mineralization} \quad (3)$$

- Carbono orgânico dissolvido – fração refratária (RDOC):

$$\frac{dRDOC}{dt} = \underbrace{\frac{k_{L6} \cdot LPOC}{H}}_{Dissolution} + \underbrace{\frac{k_{L7} \cdot LDOC}{H}}_{Dissolution} + \underbrace{\frac{k_{R4} \cdot RPOC}{H}}_{Dissolution} - \underbrace{\frac{k_{R5} \cdot RDOC}{H}}_{Mineralization} \quad (4)$$



Em que: LPOC e RPOC são, respectivamente, as concentrações de carbono orgânico particulado lábil e refratário (mg/L); LDOC e RDOC são, respectivamente, as concentrações de carbono orgânico dissolvido lábil e refratário (mg/L),  $H$  é a profundidade (m),  $k_{L1}$ : sedimentação de LPOC ( $d^{-1}$ );  $k_{L2}$ : resuspensão de LPOC ( $gm^{-2} day^{-1}$ );  $k_{L3}$ : mineralização de LPOC ( $d^{-1}$ );  $k_{L4}$ : decaimento de LPOC para RPOC ( $d^{-1}$ );  $k_{L5}$ : decaimento de LPOC para LDOC ( $d^{-1}$ );  $k_{L6}$ : decaimento de LPOC para RDOC ( $d^{-1}$ );  $k_{R1}$ : sedimentação de RPOC ( $d^{-1}$ );  $k_{R3}$ : mineralização de RPOC ( $d^{-1}$ );  $k_{R4}$ : decaimento do RPOC para RDOC ( $d^{-1}$ );  $k_{R2}$ : resuspensão do RPOC ( $d^{-1}$ );  $k_{R5}$ : mineralização do RDOC ( $d^{-1}$ );  $k_{L5}$ : decaimento de LPOC para LDOC ( $d^{-1}$ );  $k_{L7}$ : decaimento de LDOC para RDOC ( $d^{-1}$ );  $k_{L8}$ : mineralização do LDOC ( $d^{-1}$ ). Detalhes sobre as respectivas soluções consideradas na implementação do modelo podem ser obtidas em Knapik (2014).

A calibração do modelo é feita de modo automático, com uma rotina de otimização baseada no algoritmo de PSO – Otimização por Colônias de Partículas. A calibração consiste na busca ótima de um conjunto de coeficientes que ajustam os dados simulados à mediana da série histórica de dados observados. Neste estudo de caso, conforme comentado anteriormente, foram utilizados 6 pontos de controle para a calibração do modelo (pontos de monitoramento – Figura 1). A base de dados utilizada para os testes de simulação, considerando os valores de referência para os coeficientes, as taxas de uso e ocupação do solo, taxas de coleta e tratamento de esgotos, entre outros dados, estão detalhados em Knapik (2014).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as simulações, primeiramente foi calibrada a vazão de campo com os dados monitorados. A partir desse perfil de escoamento, foram realizadas as simulações para as frações de carbono orgânico, bem como para a DBO. Na Figura 3 é apresentado o resultado da simulação analítica para as frações de carbono orgânico no Rio Iguazu. De acordo com os resultados, é interessante observar que o modelo permite interpretar a separação entre a fração lábil e refratária. Enquanto a simulação da concentração de TOC dá uma ideia geral a respeito do conteúdo orgânico na coluna d'água, as diferentes frações permitem identificar os trechos do rio onde há o predomínio de matéria orgânica de fácil degradação e que, conseqüentemente, representam um impacto direto na depleção da concentração de oxigênio dissolvido.

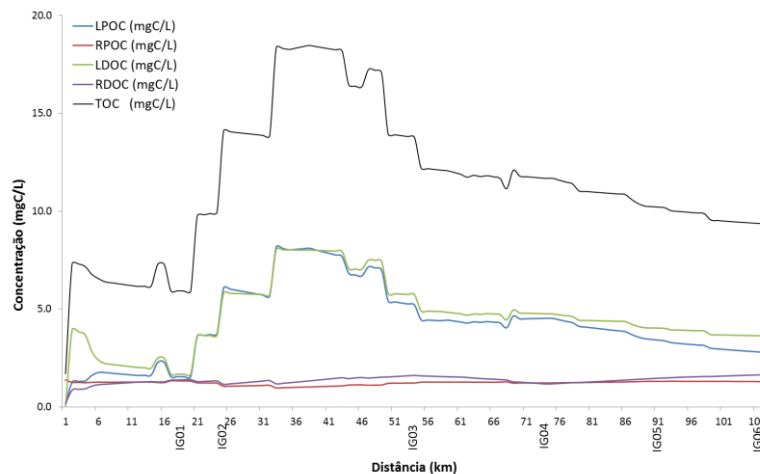


Figura 3: Resultado da simulação da concentração de TOC e as frações lábil particulada e dissolvida (LPOC e LDOC) e refratária (RPOC e RDOC) no rio Iguazu.

Complementarmente, a identificação das áreas mais impactadas pela poluição pode ser realizada pela interpretação conjunta da fração de carbono orgânico lábil e a DBO. Na Figura 4 são apresentados as simulações de DBO, TOC, e as respectivas concentrações lábil (LTOC) e refratária (RTOC) de carbono orgânico, considerando a concentração molar. De acordo com os resultados, pode ser observado que as curvas de DBO e LTOC tem um comportamento similar ao longo do trecho do rio simulado. As áreas mais poluídas estão localizadas no trecho intermediário da bacia, entre os pontos IG02 e IG04, onde há a presença de tributários com elevada carga de poluição orgânica.

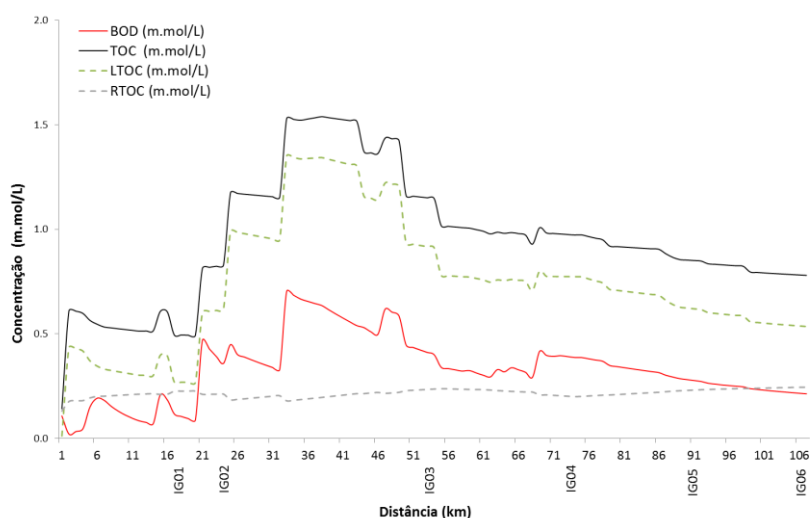


Figura 4: Comparação da simulação da concentração molar de DBO, TOC e as frações lábil (LTOC) e refratária (RTOC) no rio Iguaçú.

Os resultados da simulação de carbono orgânico (Figura 5) indicam que no trecho anterior à urbanização (ponto IG01), a proporção de carbono orgânico refratário era superior, com RTOC em torno de 39%, enquanto que a fração lábil, LTOC, situou na faixa de 61% em média. A jusante do ponto IG02, a proporção resultou em 22% da fração refratária (RTOC) e de 78% para a fração lábil (LTOC). Estes resultados corroboram com outros estudos que indicam uma porcentagem entre 40 e 80% de substâncias húmicas (matéria orgânica refratária) em ambientes aquáticos não poluídos (Zumstein and Buffle, 1989; Benner, 2003; Filella, 2009).

Enquanto a DBO apresenta um rápido decaimento, a concentração de TOC apresentou um decaimento mais lento. A razão para esta diferença de comportamento é em função das etapas consideradas na simulação, uma vez que para a concentração de carbono orgânico são calculadas também a conversão entre as diferentes frações. Por exemplo, parte da fração particulada de carbono orgânico pode passar por um processo de dissolução, aumentando a concentração da fração dissolvida. Complementarmente, as taxas calibradas através do algoritmo de otimização resultaram em valores mais baixos para os coeficientes do balanço de carbono orgânico em comparação com os coeficientes calibrados durante a simulação da DBO. Estes resultados indicam que, mesmo com o predomínio da matéria orgânica lábil, consequência direta da urbanização e da poluição orgânica proveniente de esgotos domésticos, ainda há uma porcentagem de matéria orgânica refratária na coluna d'água.

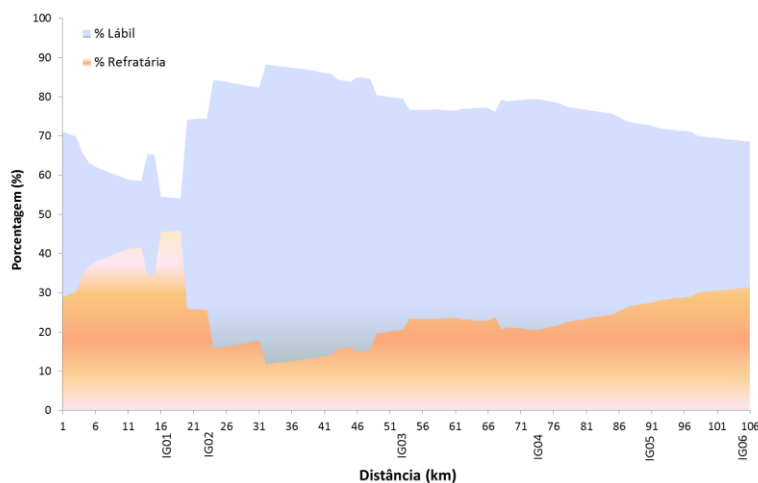


Figura 5: Comparação das frações lábil e refratária de carbono orgânico no rio Iguaçu.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados, o modelo proposto para a simulação e transporte de carbono orgânico, no que se refere a rios urbanos com significativa carga de poluentes, sintetiza uma importante estratégia de busca por um parâmetro diferente e representativo de qualidade de água, ainda um desafio para a gestão e planejamento dos recursos hídricos. Os resultados demonstram que o carbono orgânico é um parâmetro em potencial para ser utilizado em simulações do conteúdo orgânico aplicadas à gestão dos recursos hídricos, uma vez que não apresenta as limitações e a subjetividade inclusa na determinação e modelagem da DBO. As considerações em relação às frações lábil e refratária permitem avaliar com maior profundidade os respectivos processos de conversão, bem como as áreas mais susceptíveis à deterioração da qualidade da água.

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

Finalmente, a determinação das concentrações de TOC, POC e DOC têm vantagens com relação à menor subjetividade, maior rapidez e maior confiabilidade nas análises. Estas propriedades são relevantes, em especial em bacias com intensa atividade urbana, em que as estratégias de monitoramento devem focar em distintos parâmetros. Um desafio futuro, com base nos resultados aqui apresentados, é a inclusão do carbono orgânico pela legislação brasileira, bem como ser monitorado de forma sistemática pelos órgãos competentes.

## AGRADECIMENTOS

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



## REFERÊNCIAS

- APHA. *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. 20 ed. Washington: APHA, 1998
- CHAPRA, S. C. Organic carbon and surface water quality modeling. *Progress in Environmental Science* v. 1, n. 1, p. 49-70, 1999.
- EVANS, C. D.; MONTEITH, D. T.; COOPER, D. M. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution*, v. 137, p. 55-71, 2005.
- FILELLA, M. (2009). Freshwaters: which NOM matters? *Environmental Chemistry Letters* 7, 21-35.
- KARLSSON, O. M.; RICHARDSON, J. S.; KIFFNEY, P. M. Modelling organic matter dynamics in headwater streams of south-western British Columbia, Canada. *Ecological Modelling* v. 183, 463-476, 2005.
- KNAPIK, H. G., 2014. Organic matter characterization and modelling in polluted rivers for water quality planning and management. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná), 318 p.
- LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J. P. (2003) Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environmental Science and Technology*, v. 37 (1), p. 18-26.
- MOPPER, K.; ZHOU, X.; KIEBER, R. J.; KIEBER, D. J.; SIKORSKI, R. J.; JONES, R. D. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, v. 353, p. 60-63, 1991.
- MOSTOFA, K.M.G.; LIU, C.; MOTTALEB, M.A.; WAN, G.; OGAWA, H.; VIONE, D.; YOSHIOKA, T.; WU, F. (2013). Dissolved Organic Matter in Natural Waters. In: Mostofa, K. M. G.; Yoshioka, T.; Mottaleb, M. A.; Vione, D. (Editors). *Photobiogeochemistry of Organic Matter: Principles and Practices in Water Environments*. Environmental Science and Engineering, Springer-Verlag Berlin. p.1 – 137.
- OUYANG, Y. Simulating dynamic load of naturally occurring TOC from watershed into a river. *Water Research*, v. 37, p. 863-832, 2003.
- SHANAHAN, P.; HENZE, M.; KONCSOS, L.; RAUCH, W.; REICHERT, P.; SOMLYODY, L.; VANROLLEGHEM, P. (1998) River Water Quality Modelling II: Problem of the art. *Water Science and Technology* 38(11), 245-252.
- THOMAS, O.; THERAULAZ, F. (2007) Aggregate Organic Constituents. In: Thomas, O.; Burgess, C. (Editors) UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, v 27. Elsevier, p. 89 -113.
- WEISSENBERGER, S.; LUCOTTE, M.; HOUEL, S.; SOUMIS, N.; DUCHEMIN, E.; CANUEL, R. (2010) Modeling the carbon dynamics of the La Grande Hydroelectric complex in northern Quebec. *Environmental Modeling*, v. 221, p. 610-620.
- WESTPHAL, K. S.; CHAPRA, S. C.; SUNG, W. (2004) Modeling TOC and UV-254 absorbance for reservoir planning and operation. *Journal of the American Water Resources Association*, v. 40 (3), p.795-809.
- ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. (1989) Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Water Research*, v. 23 (2), p.229-239.