

**IV-012 – COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DESOXIGENAÇÃO ( $K_1$ )****Hugo Alexandre Soares Guedes<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Juiz de Fora. Mestre em Recursos Hídricos e Ambientais (CRRH/DEA/UFV) para Universidade Federal de Viçosa. Doutorando em Recursos Hídricos e Ambientais no CRRH/DEA/UFV.

**Bruno Marcel Barros da Silva**

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa. Mestrando em Recursos Hídricos e Ambientais no CRRH/DEA/UFV.

**Alisson Carraro Borges**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Ouro Preto. Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa.

**Demetrius David da Silva**

Agrônomo pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre em Recursos Hídricos e Ambientais (CRRH/DEA/UFV). Doutor em Recursos Hídricos e Ambientais (CRRH/DEA/UFV). Professor Associado II do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa. Bolsista de Produtividade nível 1A do CNPq.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua PH Rolfs s/n – Centro de Referência em Recursos Hídricos – Departamento de Engenharia Agrícola – Universidade Federal de Viçosa. Campus Universitário – Viçosa – Minas Gerais – CEP: 36570-000 – Brasil – Tel: +55 (31) 3899-3471 – e-mail: [hugo.guedes@ufv.br](mailto:hugo.guedes@ufv.br).

**RESUMO**

O coeficiente de desoxigenação ( $K_1$ ) depende das características da matéria orgânica, além da temperatura e da presença de substâncias inibidoras. Efluentes tratados, por exemplo, possuem taxa de degradação mais lenta, pelo fato da maior parte da matéria orgânica facilmente assimilável já ter sido removida, restando apenas a parcela de estabilização mais vagarosa. Assim, o presente trabalho teve como objetivo comparar diferentes métodos para determinação do coeficiente de desoxigenação ( $K_1$ ). Os valores de DBO utilizados no estudo foram gerados artificialmente por meio do utilitário Excel. Os métodos matemáticos e estatísticos utilizados no estudo foram o método dos Mínimos Quadrados, da Inclinação, de Thomas, das Diferenças de Logaritmos e a Regressão Não Linear. Utilizou-se a análise estatística dos mínimos quadrados para comparar os métodos selecionados. Os valores de  $K_1$  e L estimados no trabalho foram iguais a 0,30 d<sup>-1</sup> e 482,26 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Por meio dos resultados obtidos, concluiu-se que o método da regressão não linear foi o que melhor estimou os parâmetros  $K_1$  e L, pois teve o menor desvio em relação aos dados experimentais, e o método da diferença dos logaritmos foi o que pior estimou os parâmetros  $K_1$  e L, não sendo recomendado quando se tem leituras de DBO em períodos de tempo não regulares.

**PALAVRAS-CHAVE:** Regressão não linear, coeficiente de desoxigenação, qualidade da água, saneamento ambiental.

**INTRODUÇÃO**

Os rios possuem características essencialmente dinâmicas, seja nos aspectos físicos, químicos ou biológicos. Quando ocorre qualquer alteração de sua estabilidade, como lançamentos de efluentes, o mesmo tende a readquirir suas características anteriores.

As características das águas residuárias domésticas e, em grande parte das industriais, são que as mesmas possuem uma grande quantidade de matéria orgânica, as quais possuem, por outro lado, um grande poder energético, constituindo parte da alimentação de peixes, bactérias e protozoários. Ao ingerir esse alimento as bactérias e outros seres microscópicos transformam os compostos orgânicos em aminoácidos, amônia, ácidos graxos e outros, fontes vitais de energia (Faria, 2008).

Esses processos acontecem utilizando o oxigênio existente no meio, o qual pode se consumir por completo, dando continuidade a estabilização pelo processo anaeróbio. Com a estabilização dos compostos oxidáveis, o

consumo de oxigênio tende a diminuir, ocorrendo ainda outros fatores que possibilitem a estabilização do curso de água como: a sedimentação de matérias em suspensão, promovendo a clarificação da água com maior incidência solar; a proliferação de organismos fotossintetizantes devido ao aumento no oxigênio dissolvido, buscando novamente a estabilização do meio.

Em termos ecológicos, a repercussão mais nociva da poluição orgânica em corpo de água é a queda nos níveis de oxigênio dissolvido (OD), causada pela respiração dos micro-organismos envolvidos na depuração do esgoto. O impacto é estendido a toda a comunidade aquática e cada redução nos teores de oxigênio dissolvido é seletiva para determinadas espécies (Von Sperling, 1983).

A estabilização completa do material orgânico de águas residuárias demora mais que vinte dias e se desenvolve, ao longo desse tempo, em duas fases. Na primeira, que ocorre durante curto período de tempo (5 a 7 dias), são metabolizados, principalmente, os compostos carbonáceos prontamente disponíveis e, na segunda, os compostos nitrogenados e os compostos carbonáceos de difícil degradação (Carucci et al., 1996; Von Sperling, 2005).

A modelagem da taxa à qual a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é exercida em uma água residuária, quando lançada em corpo hídrico receptor ou em tratamento biológico, é importante para a estimativa do déficit de oxigênio nesses sistemas. A taxa de degradação do material orgânico pelos micro-organismos é, usualmente, descrita por cinética de primeira ordem ou cinética de Michaelis-Menton, sendo que estes dois modelos são praticamente idênticos, quando utilizados no ajuste de equações obtidas a partir de dados gerados em sistemas, em que substrato é fator mais limitante que a biomassa microbiana (Avnimelech et al., 1995).

O coeficiente  $K_1$  depende das características da matéria orgânica, além da temperatura e da presença de substâncias inibidoras. Efluentes tratados, por exemplo, possuem taxa de degradação mais lenta, pelo fato da maior parte da matéria orgânica facilmente assimilável já ter sido removida, restando apenas a parcela de estabilização mais vagarosa (Von Sperling, 2007).

Com base no pressuposto, este trabalho teve como objetivo comparar diferentes métodos para determinação do coeficiente de desoxigenação ( $K_1$ ).

## MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se, no presente trabalho, os seguintes métodos de determinação de  $K_1$ , a saber: Método dos Mínimos Quadrados (Reed-Theriault apud Barnwell, 1980); Método da Inclinação (Thomas, 1937); Método de Thomas (Metcalf & Eddy, 1981); Método das Diferenças de Logaritmos (Fair, 1936); e Método da Regressão Não Linear (Von Sperling, 2007). Os valores de DBO foram gerados artificialmente por meio do utilitário Excel. Uma breve descrição de cada método é apresentada a seguir:

### MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS, DE REED-THERIAULT

Em 1927, Reed e Theriault publicaram o seu tratado clássico sobre a análise estatística dos dados de DBO. Tal método foi, e ainda é, a mais importante e precisa abordagem para a estimativa das constantes do modelo de primeira ordem. Contudo, exigia laboriosos cálculos e disponibilidade de tempo, o que fazia com que fosse preterido em função dos outros métodos, mesmo sendo reconhecido a sua inquestionável precisão. Com o advento dos computadores e calculadoras eletrônicas, voltou a ser empregado, com vantagem sobre os outros (Von Sperling, 1983).

O método baseia-se na fixação de um valor inicial para  $K_1$  e sua posterior convergência através de processos iterativos, utilizando-se como método de cálculo o processo dos mínimos quadrados, até que a curva apresente o melhor ajustamento aos dados experimentais.

O objetivo é, portanto, determinar o valor de  $\Delta$ , que traduz a precisão da estimativa inicial de  $K$ . A segunda tentativa será feita com o valor inicial de  $K$  somado ao  $\Delta$ , e assim sucessivamente, até que  $\Delta$  seja inferior a um valor pré-fixado, quando se obterá o  $K$  final. Após tal, calcula-se o valor de  $L$ .

Segundo Von Sperling (1983), o método de Reed-Theriault, apesar de trabalhoso, justifica ser utilizado pela sua precisão. Após a dispendiosa fase de coleta de amostras de águas e análises em laboratório, nada mais natural que empreender-se um esforço adicional na busca à maior precisão.

## MÉTODO DA INCLINAÇÃO

O método da inclinação, também denominado na literatura como método dos mínimos quadrados, foi desenvolvido por Thomas em 1937 com o objetivo de simplificar as computações exigidas pelo método de Reed-Theriault, de difícil solução para a época. O método baseia-se na utilização de processos estatísticos de regressão linear, sendo requerido que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínimo.

## MÉTODO DE THOMAS

O método de Thomas é desenvolvido utilizando-se a série de McLaurin, sendo aplicada na função  $f(t) = e^{-K_1 t}$  e agregando-se tais valores na equação básica  $y = L(1 - e^{-K_1 t})$ , observa-se ser tal sequência similar à expressão (equação 1) desenvolvida pelo binômio de Newton. Analisando-se ambas, nota-se que começam a diferir no quarto termo e, sendo a série proposta convergente, pode-se, com um resíduo erro de truncamento, utilizar a última equação. Tal método é também de simples aplicação, embora perca em precisão para os precedentes (Von Sperling, 1983).

$$y = L.K_1.t \left( 1 + \frac{K_1.t}{6} \right)^{-3} \quad \text{equação (1)}$$

## MÉTODO DAS DIFERENÇAS DE LOGARITMOS

O método das diferenças de logaritmos foi utilizado por Fair, em 1936, com o objetivo de oferecer uma opção simplificada em relação ao método de Reed-Theriault, ou mesmo permitir encontrar um valor de  $K_1$  para a tentativa inicial da iteração necessária no processo de Reed-Theriault. O processo utiliza operações matemáticas lineares e o conceito do mínimo da soma dos quadrados residuais, similarmente ao expresso nos métodos anteriores, para estimar o valor de  $K$ .

## MÉTODO DA REGRESSÃO NÃO LINEAR

A facilidade de acesso a programas estatísticos em microcomputadores facilitou sobremaneira a determinação de  $K_1$ . Atualmente, o parâmetro é calculado usando o método de regressão não linear, em que a curva teórica é ajustada aos vários pontos experimentais de DBO, para se obter a estimativa simultânea dos valores dos parâmetros  $K_1$  e  $L$ .

Nos programas estatísticos, devem-se ter os valores de  $t$  e DBO em duas colunas para que, no módulo de regressão não linear, por meio da equação  $DBO = L(1 - e^{-K_1 t})$ , possa realizar o melhor ajuste dos parâmetros. Para a determinação de  $K_1$  e  $L$ , no presente trabalho, foi utilizado a ferramenta estatística Solver do Excel.

Posteriormente, os resultados encontrados foram comparados estatisticamente por meio da seguinte equação:

$$\sum R^2 = \sum (y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}})^2 \quad \text{equação (2)}$$

em que,

$R$  = residual, diferença entre os valores observados e calculados;

$y_{\text{obs}}$  = DBO observada na análise laboratorial; e

$y_{\text{calc}}$  = DBO calculada.

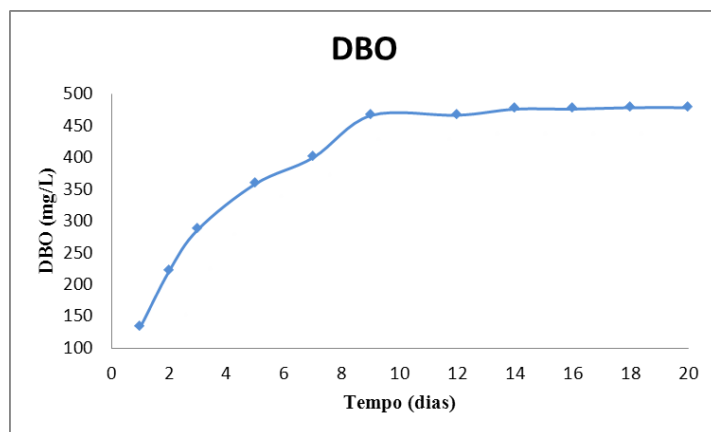
Para se obter os diversos valores de  $y_{calc}$ , segundo os vários métodos, basta utilizar-se a equação:

$$y_{calc} = L(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{equação (3)}$$

em que  $K_1$  e  $L$  são os valores determinados teoricamente, e o tempo varia de 1 a 20 dias.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 está apresentado o gráfico que relaciona a concentração de DBO ao longo do tempo e na Tabela 1 estão apresentados os resultados de  $K_1$  (coeficiente de desoxigenação) e  $L$  (demanda última de oxigênio) para cada método utilizado. Observa-se uma aproximação dos valores e, por esse motivo, os valores encontrados estão apresentados com três casas decimais.



**Figura 1: Concentração de DBO ao longo do tempo.**

**Tabela 1: Valores estimados de  $K_1$  e  $L$  para os valores simulados.**

Método	$K_1$ (d <sup>-1</sup> )	$L$ (mg L <sup>-1</sup> )
Reed-Theriault	0,291	481,992
Inclinação	0,302	486,836
Thomas	0,230	555,080
Diferença de logaritmos	0,284	148,835
Regressão não linear	0,295	482,258

Na Tabela 2 está apresentada a comparação entre os valores de DBO observados e calculados, para os métodos estudados, por meio da análise estatística.

**Tabela 2: Comparação entre os métodos utilizados no estudo.**

Tempo (d)	Y obs (DBO - mg/L)	Valores calculados (y calc)				
		Reed-Theriault	Inclinação	Thomas	Diferença dos logaritmos	Regressão não linear
1	133,14	121,70	126,90	114,05	36,80	123,20
2	221,80	212,66	220,72	204,67	64,50	214,93
3	287,65	280,67	290,09	276,67	85,35	283,22
5	359,71	369,49	379,29	379,32	112,86	371,93
7	401,01	419,13	428,05	444,13	128,45	421,10
9	467,40	446,87	454,70	485,04	137,28	448,36
12	467,77	467,32	473,85	519,95	143,91	468,27
14	477,45	473,79	479,74	532,90	146,04	474,50
16	477,45	477,41	482,96	541,08	147,25	477,96
18	479,78	479,43	484,71	546,24	147,94	479,87
20	479,78	480,56	485,68	549,50	148,33	480,94
Somatório R <sup>2</sup>		1123,05	1453,41	22458,19	862872,87	1091,48

De acordo com os resultados apresentados, os métodos que apresentaram os melhores resultados no trabalho, de acordo com a análise estatística dos mínimos quadrados, foram (discriminados em ordem decrescente de precisão):

1. Regressão Não Linear;
2. Mínimos Quadrados, de Reed-Theriault;
3. Inclinação;
4. Thomas; e
5. Diferença dos Logaritmos.

O método da regressão não linear foi o que melhor estimou os parâmetros  $K_1$  e  $L$ , pois apresentou o menor desvio em relação aos dados experimentais. Isso se deve ao fato do ajuste entre os dados medidos e estimados, e o cálculo dos parâmetros acontecerem simultaneamente. O método é facilitado por usar ferramentas estatísticas com o auxílio de computadores.

O método estatístico usado no método de Reed-Theriault é idêntico ao usado no método da regressão não linear, ou seja, o método dos mínimos quadrados. Esse é considerado o método de determinação de  $K_1$  mais preciso na literatura, porém apresenta a desvantagem no processo de iteração, em que o mesmo é feito manualmente. Nesse caso, o técnico precisa conhecer a água residuária em que se necessita estimar o parâmetro  $K_1$ , para que o número de iterações seja reduzido. No contrário, o processo de convergência é bastante trabalhoso.

O método da inclinação simplificou as computações exigidas pelos métodos anteriores. É importante ressaltar que o método trabalha com regressões lineares em que grande parte dos cálculos podem ser feitos diretamente por várias calculadoras científicas, com funções já pré-programadas. No presente trabalho, o método superestimou o valor de DBO última.

Já o método de Thomas foi o segundo menos preciso por linearizar graficamente a curva de ajuste. No presente trabalho, o valor de DBO última foi muito superestimado enquanto que o valor de  $K_1$  foi subestimado.

O método mais impreciso no estudo foi a diferença de logaritmos. Esse método é indicado apenas quando a diferença de tempo das análises de DBO for regular. Ao contrário, é recomendável que se utilize outros métodos. No presente trabalho, houve a necessidade de modificar os dias de análise para se chegar ao resultado de  $K_1$  e  $L$ .

É importante ressaltar que nenhum método será totalmente confiável se os resultados laboratoriais das concentrações de DBO não representarem a realidade. Desse modo, antes de se preocupar em determinar o valor de  $K_1$  é preciso minimizar os efeitos que possam alterar as concentrações de DBO.

Desse modo, o valor de  $K_1$  e  $L$  considerado mais satisfatório, de acordo com os resultados apresentados no trabalho, foi igual a  $0,30 \text{ d}^{-1}$  e  $482,26 \text{ mg L}^{-1}$ . Este valor, comparado com os valores apresentados na literatura especializada, é similar a uma amostra de efluente sanitário com baixa taxa de matéria orgânica ou um efluente primário (Von Sperling, 2007).

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, conclui-se que:

O método da regressão não linear foi o que melhor estimou os parâmetros  $K_1$  e  $L$ , pois teve o menor desvio em relação aos dados experimentais.

O método da diferença dos logaritmos foi o que pior estimou os parâmetros  $K_1$  e  $L$ , não sendo recomendado quando se tem leituras de DBO em períodos de tempo não regulares.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. AVNIMELECH, Y.; MOZES, N.; DIAB, S.; KOCHBA, M. Rates of organic carbon and nitrogen degradation in intensive fish ponds. *Aquaculture*, v.134, p.211-216, 1995.
2. CARUCCI, A.; RAMADORI, R.; ROSSETTI, S.; TOMEF, M.C. Kinetics of denitrification reactions in single sludge systems. *Water Research*, v.30, n.1, p.51-56, 1996.
3. FARIA, D.S. Capacidade de autodepuração do ribeirão Anicuns/GO: um estudo de caso. Monografia (Curso de Engenharia Ambiental). Universidade Católica de Goiás. 2008. 24p.
4. VON SPERLING, M. Estudos e modelagem da qualidade da água de rios. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, v.7, 1 Ed., 2007. 588 p.
5. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, v.1, 3 Ed., 2005. 452 p.
6. VON SPERLING, M. Autodepuração dos cursos d'água. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). Universidade Federal de Minas Gerais. 1983. 366 p.