

## MODELING OF THE NITROGEN PARAMETER OF THE PARAÍBA DO SUL RIVER USING THE QUAL-UFMG METHOD

GOMES, Bhetina Cunha<sup>1\*</sup>; MARTINS, Thiago de Souza<sup>2</sup>; MEGGIOLARO, Felipe Santos<sup>3</sup>; FILHO, Antônio Carlos Simões de Santana<sup>3</sup>; PEREIRA, Orlando dos Santos; PEREIRA<sup>4</sup>, Cristiane de Souza Siqueira<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidade de Vassouras, Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Brasil.

<sup>2</sup> Companhia Siderúrgica Nacional, Gerência de Inovação e Tecnologia, Brasil

<sup>3</sup> Companhia Siderúrgica Nacional, Gerência de Meio Ambiente Siderúrgica, Brasil.

<sup>4</sup> Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Matemática, Brasil.

\* Corresponding author

e-mail: [bhetinacgomes@gmail.com](mailto:bhetinacgomes@gmail.com)

Received 02 March 2023; received in revised form 16 April 2023; accepted 27 May 2023

### ABSTRACT

**Background:** Due to population growth and increased use of water resources, there has been a need to implement management measures to control and monitor river parameters. **Aims:** This study aims to demonstrate the application of mathematical modeling using the QUAL-UFMG model for studying nitrogen concentration in the Paraíba do Sul River located in Volta Redonda. **Methods:** Through mathematical modeling, it is possible to identify areas of greater impact, evaluate the effectiveness of control measures, and propose a strategy to improve water quality and preserve the balance of local aquatic ecosystems. **Results:** The results obtained during the study showed that the nitrogen parameters and their derivatives are within the pre-established limits set by CONAMA. **Discussion:** During the modeling, it was observed that there is a tendency for nitrate levels to increase along the points, indicating good self-purification of the river. Organic nitrogen values increase along the points, which is due to the contribution of sewage discharge along the course of the river, as organic nitrogen and ammonia have a physiological origin in domestic sewage. **Conclusions:** Through the QUAL-UFMG model, it was possible to validate the conducted analyses and create future projections of the water quality in the Paraíba do Sul River along the studied points.

**Keywords:** *Mathematical modeling; Nitrogen levels; Paraíba do Sul River; Water resources; QUAL-UFMG.*

### 1. INTRODUCTION

Os rios são caracterizados como escoadouros naturais das áreas de drenagem adjacentes que formam bacias hídricas e possuem um sistema complexo por possuírem terra, geologia e tamanho (Toledo & Nicolella, 2002). Além de complexa, é um recurso natural esgotável e muito escasso pois cerca de 60% do consumo global de água vem de reservatórios subterrâneos não renováveis. (Resende, 2002)

Com o crescimento populacional e o aumento do uso da água em diversas áreas houve também um aumento na geração de esgotos e efluentes que vem degradando os recursos

hídricos. Através disso, foram estabelecidas normas e parâmetros em diversos países com o intuito de proteger o constituinte natural valioso que é a água (Vasconcelos, 2020).

A gestão hídrica do País está disposta na Lei nº. 9.433 de 8 de janeiro de 1997, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos onde o permite a utilização do uso da água e a cobrança pelo seu uso. A cobrança pela utilização do recurso incentiva a racionalização do uso e arrecada recursos para financiamento de projetos relacionados aos recursos hídricos. Segundo a Lei nº. 9.433/97 e a resolução nº 48/2005 do CNRH além da cobrança, é também observado o volume lançado e seu regime de variação,

características físico-químicas, biológicas e de toxicidade detendo o objetivo de uma boa qualidade e uso (Teodoro et al 2013).

A presença de diversos tipos de nutrientes na água é proveniente dos ciclos normais da natureza e o problema de contaminação está restrito a alguns micronutrientes como o nitrogênio (N) e o fósforo (P) (Resende 2002)

Um dos parâmetros que interferem na qualidade da água são as diversas formas de nitrogênio presentes na natureza. Eles estão presentes de diversas formas na natureza como nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato. São diversas fontes desse material nos corpos hídricos sendo o principal o despejo de esgotos sanitários, efluentes industriais e fertilizantes provenientes do escoamento da água das chuvas em solos em áreas agrícolas (Theodoro et al, 2020).

Segundo a ANA (Agência Nacional de Água e Saneamento Básico), Volta Redonda pertencente ao estado do Rio de Janeiro, possui uma população de 261.403 pessoas e possui uma carga de esgoto de 13.915 sendo 8.500 remanescentes (ANA, 2022). Diante ao relatório apresentado pelo ANA, não temos o ponto de atenção ao nitrogênio, porém o nitrogênio é um parâmetro importante para que possamos monitorar a qualidade da água ao longo do tempo. Quantificar as principais formas de nitrogênio podem revelar desequilíbrios que são resultados de catástrofes naturais ou antropogênicas (SUTTI et al, 2016).

O nitrogênio possui cerca de  $4 \times 10^{21}$  g na atmosfera, solo e água sendo assim, um dos elementos mais abundantes da Terra. O ciclo do nitrogênio possui íons solúveis e espécies gasosas que são solúveis em água desta forma facilita a dispersão no ambiente (GARCIA & Cardoso 2013). Elemento fundamental na vida dos organismos e no desenvolvimento da biota aquática, porém em excesso pode ser prejudicial pois provoca a eutrofização de reservatórios e lagos com danos consideráveis com meio ambiente (GONÇALVES, 2011).

O nitrogênio pode atingir as águas fluviais principalmente através da deposição atmosférica, efluentes de esgotos, descargas fluviais e fluxo de águas subterrâneas (SUTTI et al, 2016). Parâmetros como Nitrogênio Amoniacal ( $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) são gerados a partir da decomposição das substâncias contidas em esgotos sanitários e são

prejudiciais pois consomem o oxigênio dissolvido além de ser tóxico. O nitrato é bastante utilizado na agricultura e seu aumento na água pode causar malefícios como a doença infantil metaemoglobineína (SUTTI et al, 2016).

Com o objetivo de auxiliar o controle a gestão dos recursos hídricos são utilizadas ferramentas que possibilitam a análise e prognóstico dos corpos d'água. Os modelos matemáticos são ótimas ferramentas que permitem a simulação dos processos de autodepuração dos rios e auxilia na tomada de decisões. Esse tipo de ferramenta proporciona a simulação de condições futuras e alternativas propostas para o corpo d'água (Ide & Ribeiro 2009).

O modelo QUAU-UFMG desenvolvido por Von Sperling (2007) é considera a modelagem unidimensional do corpo hídrico e permite a modelagem de diversos constituintes como demanda bioquímica de oxigênio, oxigênio dissolvido, nitrogênio total e suas frações (orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato), fósforo total, fósforo orgânico e inorgânico e coliformes termotolerantes ou E.Coli. A modelagem é de fácil utilização e foram desenvolvidos em planilhas de Excel e tem como base o QUAL2-E desenvolvido pela US Environmental Protection Agency (USEPA) (Ide & Ribeiro 2009).

O rio Paraíba do Sul pertence a três estados da região sudeste e ocupa uma área de aproximadamente 57.000 km<sup>2</sup> sendo 13.605 km<sup>2</sup> no estado de São Paulo, 20.500 km<sup>2</sup> no estado de Minas e 22.600 km<sup>2</sup> no estado do Rio de Janeiro. O curso natural do rio Paraíba do Sul, no território paulista, é ladeado pelas Serras do Mar e Mantiqueira. O rio é formado pela união do rio Paraitinga e Paraibuna e após percorrer 1.180 km e deságua no Oceano Atlântico. (Marego & Alves 2005).

### 1.1. Aims

Avaliar as concentrações de amônia no Rio Paraíba do Sul ao longo dos anos e demonstrar a aplicação da modelagem matemática para o estudo da concentração de nitrogênio no Rio Paraíba do Sul. A partir dos resultados, analisar se os parâmetros estão dentro dos limites pré-estabelecidos pelo órgão regulamentador.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

As amostras foram coletadas através de um balde coletor de aço inox, corda e foram armazenadas em frascos de 300 ml previamente preservados com ácido sulfúrico 1:1 e enviados ao laboratório através de caixas térmicas com gel para o acondicionamento com refrigeração das amostras (CETESB 2011).

### 2.2. Methods

As análises experimentais foram realizadas em um laboratório credenciado pelo Inmetro através da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 e a metodologia utilizada são baseadas no o "Standard Methods" (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017) citadas abaixo:

Nitrato: SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 4500 NO<sub>3</sub>- B

Nitrito: SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 4500 NO<sub>2</sub>- B

Nitrogênio Amoniacal: SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 4500 NH<sub>3</sub>- E

Nitrogênio Orgânico: SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 4500 Norg C, NH<sub>3</sub> E

#### 2.2.1. Método QUAL-UFMG

O modelo matemático QUAL-UFMG foi desenvolvido por Von Sperling (2007) e tem como o objetivo a modelagem da qualidade da água em rios. A estrutura da modelo QUAL-UFMG foi baseado na modelagem do QUAL2E e contém algumas simplificações como a não inclusão de algas e todas as suas interrelações com as demais variáveis. Além disso, o autor Von Sperling (2007) realizou também simplificações na dispersão longitudinal e a integração pelo método de Euler (Fraga 2015).

O QUAL-UFMG permite possibilita a modelagem dos seguintes parâmetros da água do rio como (Tonon 2014):

- Demanda bioquímica de oxigênio;
- Oxigênio dissolvido

- Nitrogênio total e sua fração orgânica, amoniacal, nitrito e nitrato;
- Fósforo total e suas frações orgânicas e inorgânicas
- Coliformes Termotolerantes ou E.Coli.

A modelagem é realizada através do programa Excel que foi baseado no modelo QUAL-2E e possibilita uma simulação rápida e simples. Após a entrada dos dados, os resultados podem ser visualizados facilmente através dos gráficos contidos na planilha. Os gráficos possuem os dados que são expressões pelo potencial da distância do percurso e os resultados de acordo com cada parâmetro estudado (Perin 2013).

Na modelagem foi utilizada a metodologia simplificada baseada nos principais processos de conversão como amonificação, conversão de nitrogênio orgânico em amônia, e a oxidação do nitrato em nitrito. Para a modelagem de nitrogênio foram utilizadas as equações abaixo:

Nitrogênio Orgânico, Equação 1.

$$N_{org} = N_{org0} \cdot e^{-(K_{oa}+K_{so}) \cdot t} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

N<sub>org</sub>= Nitrogênio Orgânico (mg/L);

N<sub>org0</sub>= Nitrogênio Orgânico (mg/L);

K<sub>oa</sub>= Coeficiente de Conversão do Nitrogênio Orgânico a Amônia;

K<sub>so</sub> = coeficiente de sedimentação do N orgânico;

t = tempo (dias);

Nitrato, Equação 2.

$$N_{nitra} = N_{nitra0} \cdot e^{K_{nn} \cdot t} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

$N_{nitra}$  = Nitrato (mg/L);

$N_{nitra0}$  = Nitrato Inicial (mg/L);

$K_{nn}$  = Coeficiente de Conversão do Nitrito a Nitrato;

Amônia

$$N_{am} = \frac{K_{oa}N_{org} + \frac{S_{namon}}{H}}{K_{an}} + C \cdot e^{-K_{an}t} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

$N_{am}$  = Amônia (mg/L);

$K_{oa}$  = Coeficiente de Conversão do Nitrogênio Orgânico a Amônia;

$N_{org}$  = Nitrogênio Orgânico (mg/L);

$S_{namon}$  = Fluxo de Liberação de Amônia pelo Sedimento de fundo;

$C$  = Constante da Integral;

$H$  = Profundidade (m);

$K_{an}$  = Coeficiente de Conversão da Amônia a Nitrito.

Nitrito

$$N_{nitri} = \frac{K_{nn}N_{am}}{K_{nn}} + C \cdot e^{-K_{nn}t} \quad (\text{Eq. 4})$$

Através das equações acima foi possível calcular o nitrogênio total utilizando a Equação 5.

$$N_{tot} = N_{org} + N_{nitra} + N_{am} + N_{nitri} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:  $N_{tot}$  = Nitrogênio total

Para a utilização do modelo QUAL-UFMG, e desenvolvimento da modelagem para concentração de nitrogênio foram usados os

coeficientes apresentados na Tabela 1 (VON SPERLING, 2007).

Tabela 1 - Coeficiente para amônia de acordo com a QUAL-UFMG

Símbolo	Faixa de valores	Adotado
$K_{nitrOD}$	0 a 1	0,6
$K_{oa}$	0,02 a 0,40	0,4
$K_{so}$	0,001 a 0,1	0,1
$K_{nn}$ (nia)	0,2 a 2	0,2
$K_{an}$	0,1 a 1	0,1
$K_{nn}$ (nii)	0,2 a 2	0,2

Fonte: (Von Sperling, 2007)

### 2.2.2. Local da coleta

Foram coletadas 4 amostras em pontos distintos no rio Paraíba do Sul por trimestre nos anos de 2019 até julho de 2022. Os pontos escolhidos foram estratégicos ao longo do Rio Paraíba onde temos o primeiro ponto a montante que é o ponto 1 (22°31'14.04"S, 44° 7'56.72"O), ponto central 2 (22°30'24.27"S, 44° 6'49.39"O), o primeiro ponto a jusante no ponto 3 (22°30'6.68"S, 44° 5'18.30"O) e o ponto mais distante que é o ponto 4 (22°29'55.98"S, 43°56'4.74"O). Os pontos estão identificados conforme figura 1. Nominalmente os pontos são denominados Ponte Alta, CAC, Aero e Vargem Alegre.

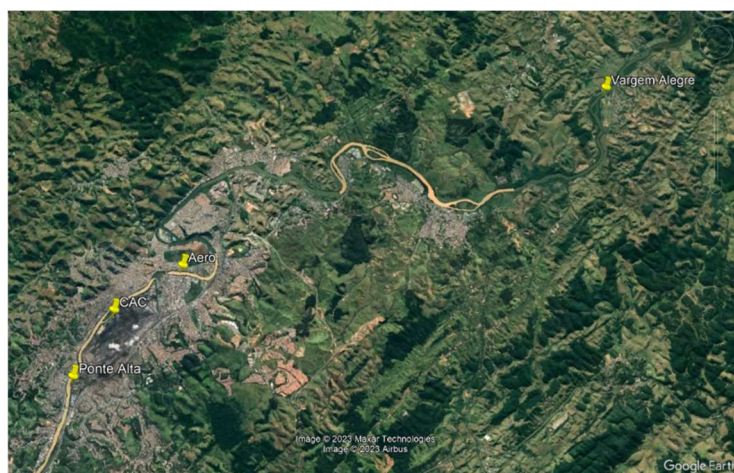


Figura 1 - Pontos de amostragem no mapa  
Fonte: (Google Earth, 2022)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Resultados

No gráfico 1 podemos observar que os valores experimentais são similares e a curva de Nnitra possui um aumento ao longo do tempo. Observa-se que o Nam possui pontos próximo de zero e que tende a aumentar entre os pontos. O nitrogênio amoniacal é encontrado predominantemente em ambientes poluídos e o nitrato, a forma mais comum de nitrogênio, é encontrado em águas naturais não poluídas (Fraga, 2015). Desta forma, podemos observar que a modelagem mostra valores negativos para nitrogênio amoniacal e valores crescentes para o nitrato, mostrando que há uma tendência de uma boa autodepuração do rio. O nitrato caracteriza uma poluição remota pois o nitrogênio se encontra no seu último estágio de oxidação.

Conforme podemos verificar no Gráfico 2, os valores de nitrito e nitrato praticamente se mantêm constante ao longo dos pontos, o nitrogênio amoniacal observamos uma diminuição nos últimos pontos.

#### 3.2. Discussões

Conforme observamos nos gráficos 1 e 2, o valor de nitrogênio orgânico aumenta ao longo dos pontos, isso é devido a contribuição de lançamento de esgotos ao longo do curso do rio, pois o nitrogênio orgânico mais a amônia tem origem fisiológica nos esgotos domésticos.

Para aplicação do modelo da concentração de nitrogênio foram calculados a concentração inicial através da média dos resultados experimentais apresentados na tabela 3.

Comparando os resultados experimentais com os valores determinados pela norma CONAMA nº430/11 obtemos a Tabela 2.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros de nitrogênio e limites da CONAMA 430/11

Parâmetros	Valores (ppm)	CONAMA 430/11 (ppm)
Nnitri	0,1075	1,0
Nam	0,1778	3,7
Nnitra	1,1144	10,0
Norg	0,6146	-

A modelagem foi realizada utilizando as

equações descritas acima e através da média dos resultados experimentais e estão representados no gráfico 1.

Observamos que os valores estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela CONAMA nº 430/11, e que através da modelagem demonstrada no gráfico 1 observamos uma crescente do parâmetro nitrito ao longo do tempo.

### 4. CONCLUSÕES

De posse dos dados obtidos através da análise experimentais, e cálculos realizados para modelagem matemática, utilizando modelo QUAL-UFMG para o estudo da qualidade da água do Rio Paraíba, localizado na cidade de Volta Redonda, observou-se que haverá um aumento significativo do nitrito ao longo do tempo, o que demonstra uma poluição remota visto que o nitrogênio se encontra em seu último estágio de oxidação.

Comprando os resultados experimentais com a CONAMA nº 430/11 todos os parâmetros estão dentro dos limites permitidos para consumo.

O modelo utilizado QUAL-UFMG possui diversas vantagens quando comparadas com os demais modelos, devido à facilidade de manuseio e possuir alta eficiência nos resultados obtidos, e desta forma podemos validar as análises realizadas além de criar projeções futuras.

### 5. DECLARAÇÕES

#### 5.1. Limitações do estudo

O estudo é limitado as amostras analisadas nas condições especificadas.

#### 5.2. Agradecimentos

À Companhia Siderúrgica Nacional pela infraestrutura e suporte técnico.

À Universidade de Vassouras pelo suporte técnico e apoio.

### 5.3. Funding source

The authors funded this research.

### 5.4. Competing Interests

The authors declare that they have no conflict of interest.

### 5.5. Open Access

This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 (CC BY 4.0) International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution, and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third-party material in this article are included in the article's Creative Commons license unless indicated otherwise in a credit line to the material. Suppose material is not included in the article's Creative Commons license, and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use. In that case, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

## 7. REFERENCES:

1. Agência Nacional de Águas (ANA). (2022). Atlas Esgotos. Recuperado de <http://atlasesgotos.ana.gov.br/> (Acessado em 24 de setembro de 2022).
2. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Ed. 23).
3. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. (2011). Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas. C. J. Brandão et al. (Eds.). São Paulo: CETESB; Brasília: ANA.
4. Fraga, M. S. (2015). Modelagem da qualidade da água do Rio Piracicaba visando a avaliação de sua capacidade de autodepuração. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola.
5. Garcia, G., & Cardoso, A. A. (2013). Da escassez ao estresse do planeta: Um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. *Química Nova*, 36(9), 1468-1476.
6. Google Earth. (s.d.). Google Earth. Recuperado de <https://earth.google.com/web/> (Acessado em 19 de outubro de 2022).
7. Gonçalves, C. P. (2011). Balanço dos fluxos fluviais de N e P no trecho médio-baixo do rio paraíba do sul, RJ. Universidade Federal Fluminense, Niterói.
8. Ide, W. R., & Ribeiro, M. L. (2009). Calibração do modelo de qualidade de água QUAL-UFMG para o rio Taquarizinho em período de estiagem. X Encontro de iniciação científica da UFMS.
9. Marengo, J. A., & Alves, L. M. (2005). Tendência hidrológica da bacia do Rio Paraíba do Sul. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 20(2), 215-226.
10. Nascimento, K. C. S. (2020). Avaliação ambiental do Rio Brandão no município de Volta Redonda-RJ. Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental.
11. Perin, L. T. (2013). Uso do modelo QUAL-UFMG no estudo da qualidade da água e da capacidade de autodepuração do rio Km119 - Campo Mourão- PR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Coordenação de Engenharia Ambiental, Campo Mourão.
12. Resende, Á. V. (2002). Agricultura e qualidade da água: Contaminação da água por nitrato (Documentos / Embrapa Cerrados, ISSN 1517-5111: n.57). Planaltina: Embrapa Cerrados.
13. Sutti, B. O., Borges, R. P., Guimarães, L. L., & Schmiegelow, J. M. M. (2016). Nitrogênio e matéria orgânica em dois rios com diferentes graus de impactos no sistema estuarino de Santos (São Paulo, Brasil). *Em Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology* (Vol. 20, Issue 1, p. 93–104). Editora UNIVALI. <https://doi.org/10.14210/bjast.v20n1.6864>
14. Gomes, S. H. R., Guedes, H. A. S., Siqueira, T. M., Corrêa, L. B., Andreazza, R., & Hüffner, A. N. (2018). Modelagem sazonal da qualidade da água do Rio dos

- Sinos/RS utilizando o modelo QUAL-UFMG. In Engenharia Sanitaria e Ambiental (Vol. 23, Issue 2, pp. 275–285). FapUNIFESP (SciELO). <https://doi.org/10.1590/s1413-41522018169332>
15. Toledo, L. G. de, & Nicolella, G. (2002). Índice de qualidade de água em microbacia sob uso agrícola e urbano. Em Scientia Agricola (Vol. 59, Issue 1, p. 181–186). FapUNIFESP (SciELO). <https://doi.org/10.1590/s0103-90162002000100026>
16. Tonon, K. (2014). Modelagem da qualidade da água utilizando os modelos Streeter-Phelps e QUAL-UFMG na bacia do rio Lambari – Poços de Caldas (MG) (Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental). Poços de Caldas, MG: Universidade Federal de Alfenas.
17. Theodoro, C. N. B., Assis, G. P., Perreira, O. S., & Siqueira, C. S. (2020). Aplicação da modelagem matemática para estudo da concentração de nitrogênio na microbacia do Rio das Mortes – Vassouras (RJ) utilizando o modelo QUAL-UFMG. In Ebook do programa de mestrado profissional em ciências ambientais (pp. 404-425). Vassouras.
18. Vasconcelos, R. C. (2020). Tratamento de efluentes líquidos: Uma perspectiva para o desenvolvimento sustentável. Editora Amplla.
19. Von Sperling, M. (2007). Estudos e modelagem da qualidade da água de rios (7588p). Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais; Editora UFMG.

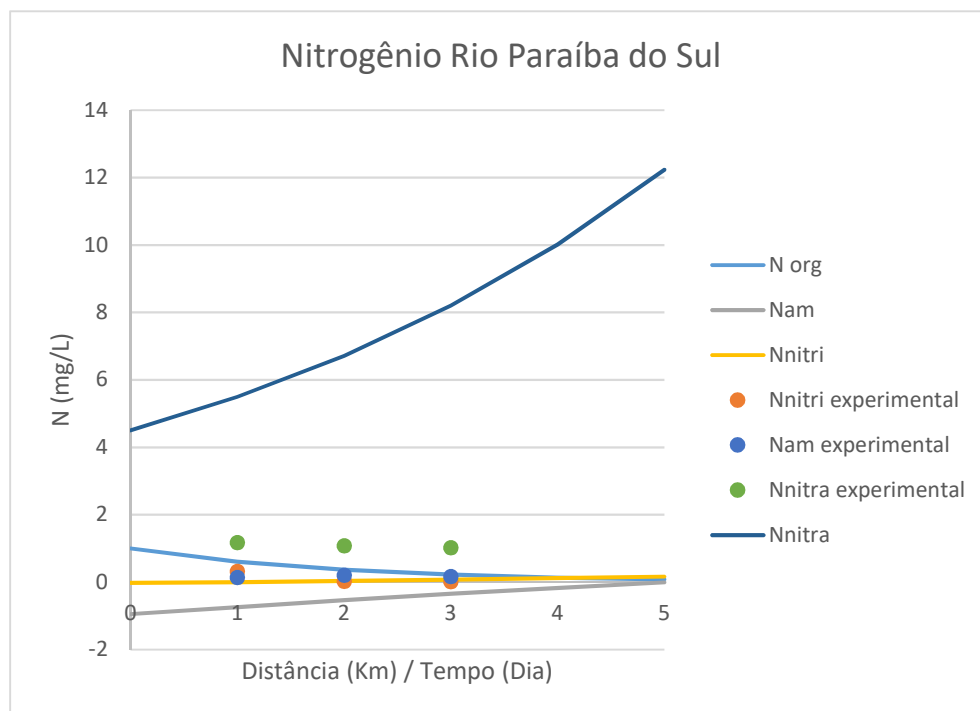


Gráfico 1 - Dados da modelagem e experimentais

**Figure 2.** Example of a figure that exceeds 8.5 cm (extrapolated from the measurements of the column), so it is placed at the end of the article. Source: the author

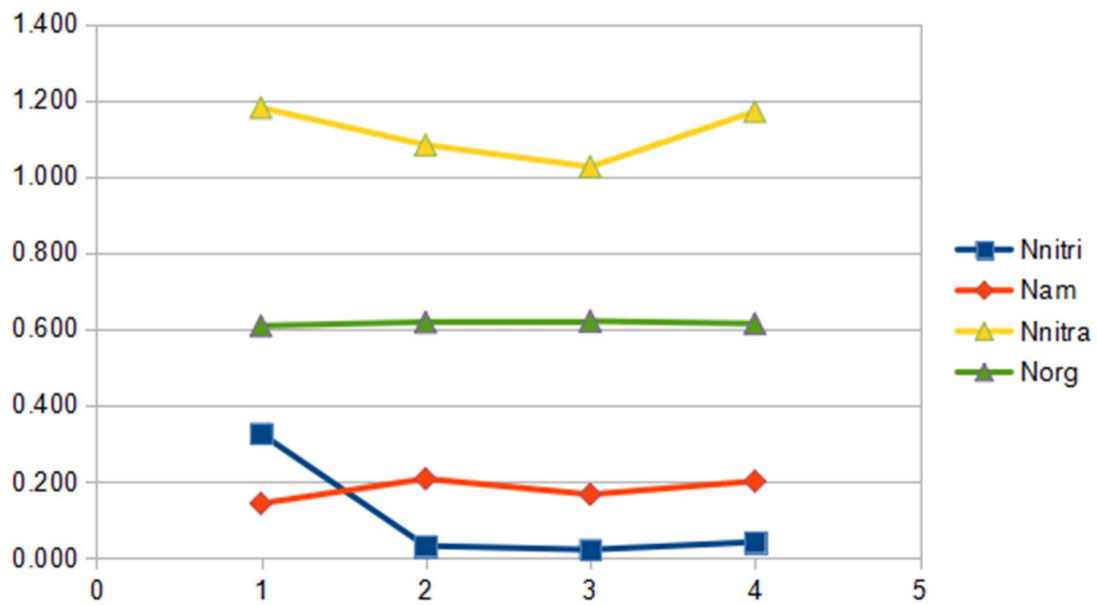


Gráfico 2 - Dados experimentais no ponto 1, 2,3 e 4

**Figure 2.** Example of a figure that exceeds 8.5 cm (extrapolated from the measurements of the column), so it is placed at the end of the article. Source: the author