

ERHA 7039

Princípios da Modelagem e Controle da Qualidade da Água Superficial

REGINA TIEMY KISHI

<http://www.ufpr.br/~rtkishi.dhs/ERHA7039>

16 - Nitrogênio

Entradas de Nitrogênio

Esgoto

- Compostos de nitrogênio orgânico (ex.: proteínas, uréia) e amônia

Atmosfera

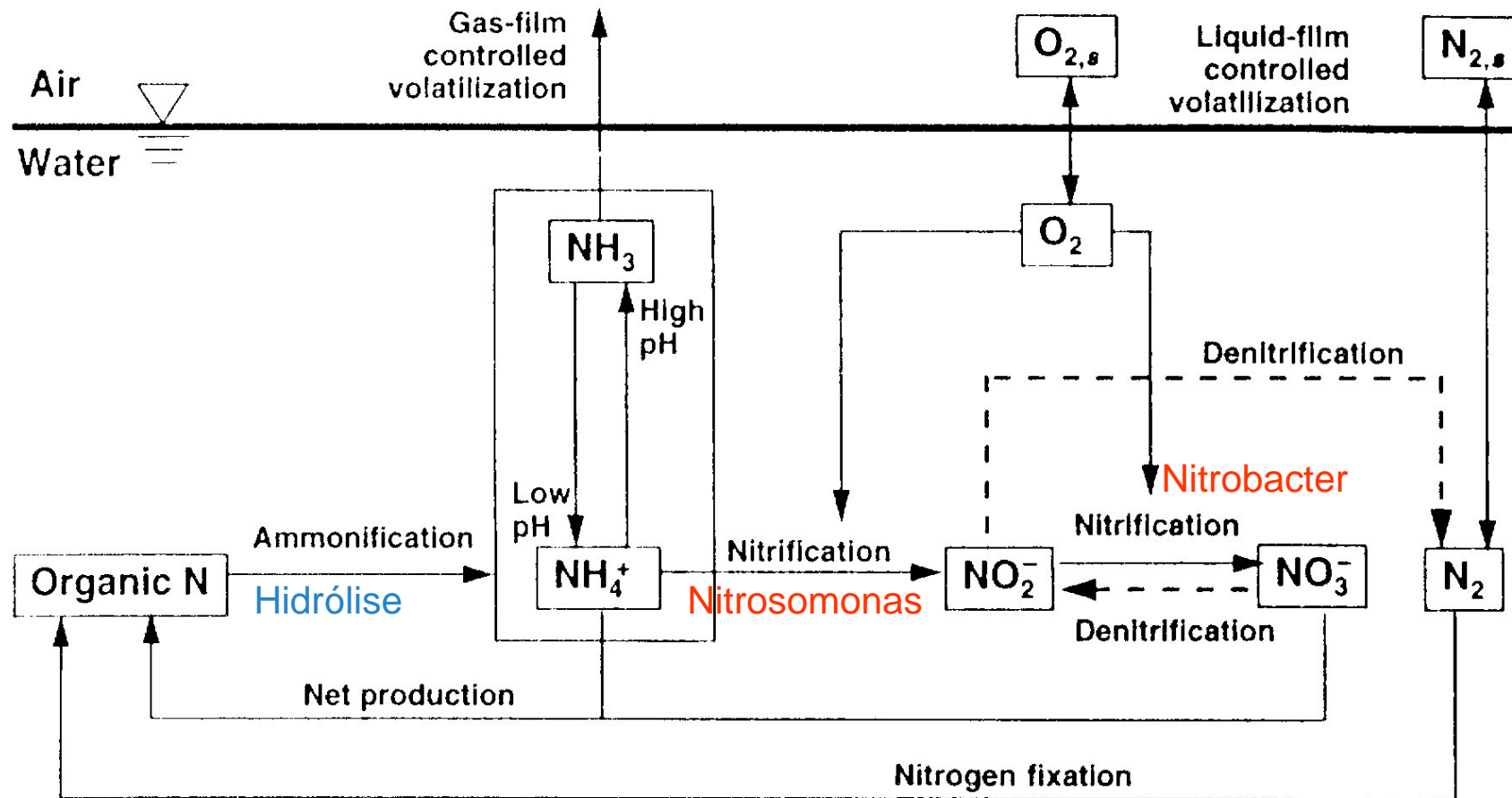
- N_2 ; NO_x , NH_3

Escoamento superficial

- Fertilizantes aplicados nas áreas agrícolas (forma de sais de amônio)
- Pastagens

Métodos de estimativa
de cargas externas se
encontram no módulo 8

Ciclo do Nitrogênio



Efeitos da Presença do Nitrogênio

Excesso de nutrientes \Rightarrow Eutrofização

Nitrificação/desnitrificação \Rightarrow alteração no nível de OD

Nitrato \Rightarrow sérios efeitos na saúde de bebês (limitação na água potável)

Amônia \Rightarrow tóxico para peixes

- Amônia existe em duas formas no ambiente aquático: ion NH_4^+ e o gás NH_3 (forma tóxica a peixes).
- Águas com alto pH \Rightarrow amônia estará principalmente na forma não-ionizada.
- Amônia não-ionizada na ordem de 0,01-0,1 mgN/l pode ser tóxico a peixes.

Nitrificação

Com o tempo, os compostos de nitrogênio orgânico são hidrolizados para criar amônia. Bactérias autotróficas assimilam a amônia para criar nitrito e nitrato.

Obs.: Taxa de crescimento das 2 bactérias autotróficas é menor do que das heterotróficas.

Bactéria *Nitrosomonas*:



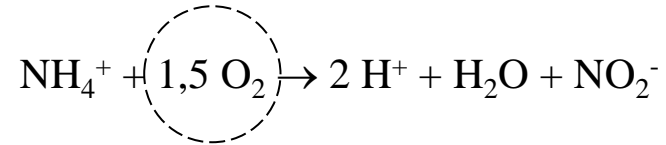
Bactéria *Nitrobacter*:



Conversão de nitrito para nitrato é mais rápida do que do NH₄⁺ para nitrito

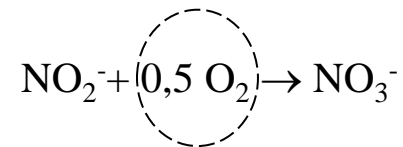
Consumo de oxigênio devido nitrificação

$\text{NH}_4^+ \rightarrow$ Nitrito:



$$r_{a-ni} = \frac{1,5(2 * 15,9994)}{14,0067} = 3,43 \frac{\text{gO}}{\text{gN}}$$

Nitrito \rightarrow Nitrato:



$$r_{ni-na} = \frac{0,5(2 * 15,9994)}{14,0067} = 1,14 \frac{\text{gO}}{\text{gN}}$$

Quantidade de oxigênio consumido por unidade de massa de nitrogênio oxidado no processo total de nitrificação:

$$r_n = r_{a-ni} + r_{ni-na} = 4,57 \text{ gO/gN}$$

Realidade: $r_n < 4,57 \text{ gO/gN}$

Uma parte de NH_4^+ será usada para produção da célula bacterial

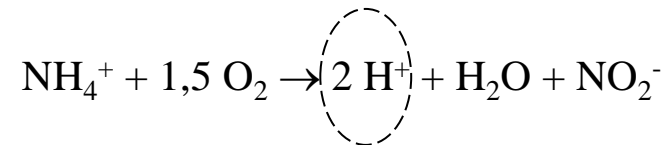
Fatores limitantes da nitrificação

Presença de NH_4^+

Presença número suficiente de bactérias nitrificantes

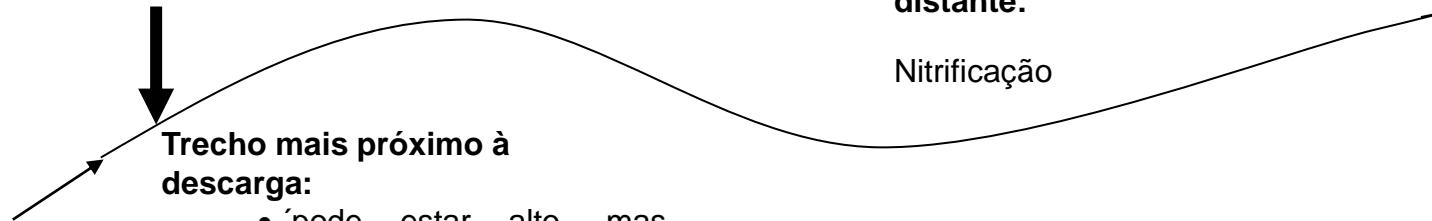
pH alcalino (ideal aproximadamente 8) – tende a neutralizar o ácido que é produzido.

Suficiente OD (maior que 1-2 mg/l)



Curso de água

Descarga

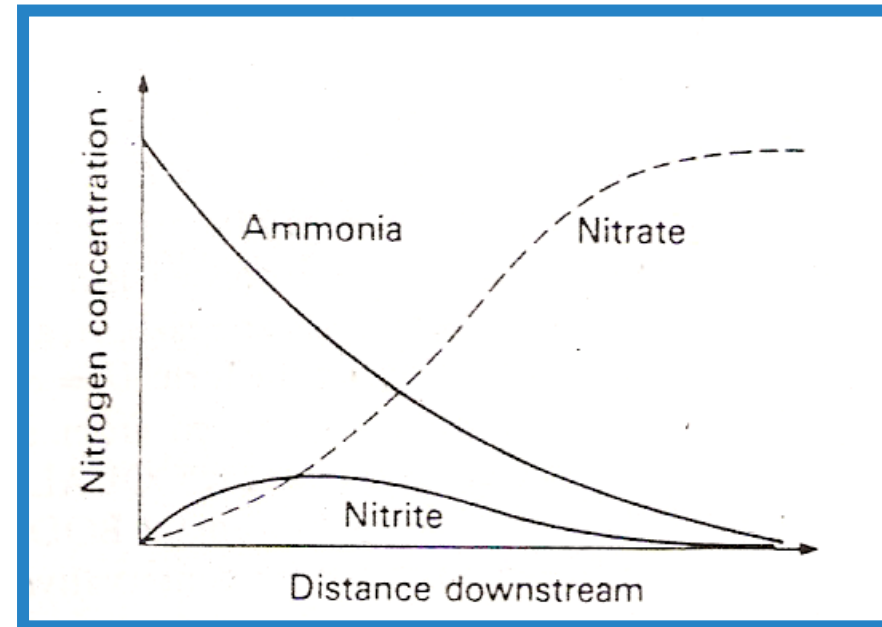


Trecho mais próximo à
descarga:

- pode estar alto, mas descendo OD
- Decomposição da MO carbonácea
- Aclimação das bactérias nitrificantes.

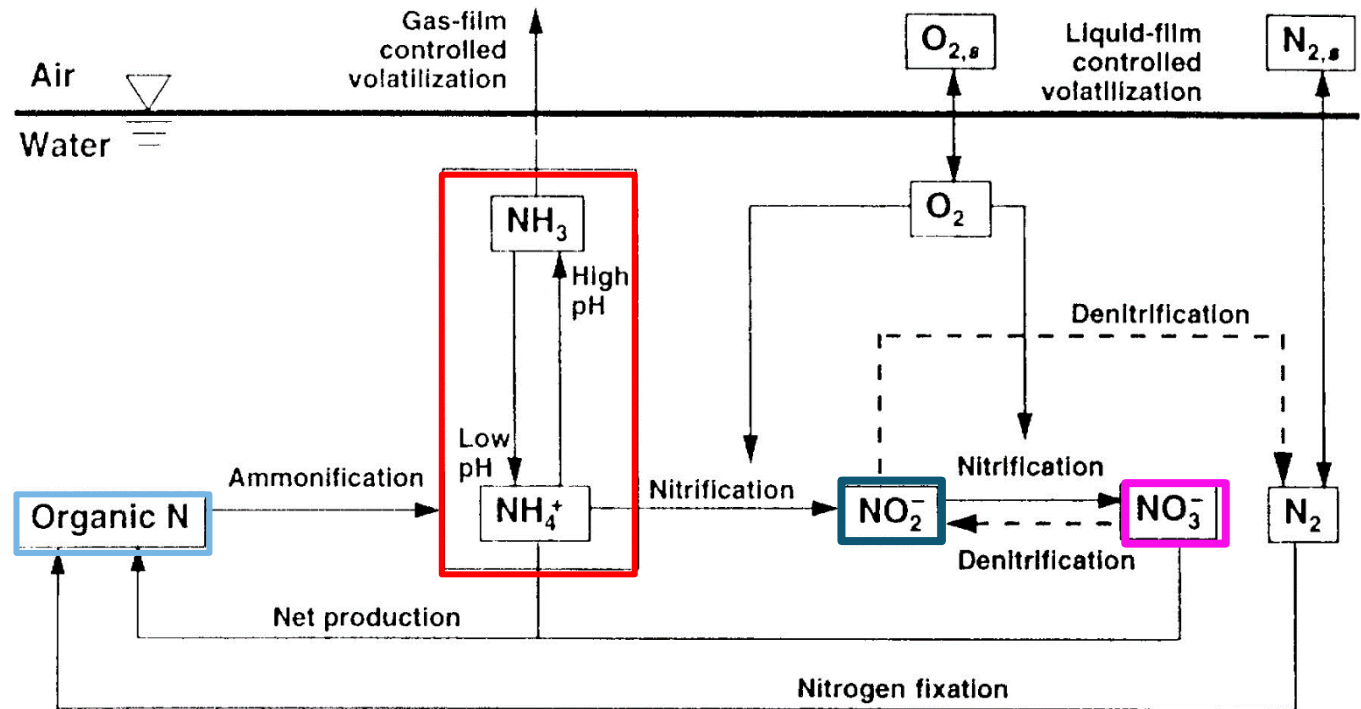
Trecho mais
distante:

Nitrificação



Simulação da Nitrificação

O processo da **nitrificação** é assumida cinética de primeira ordem.



N-orgânico:

$$\frac{dN_o}{dt} = -k_{o-a} N_o$$

NH_4^+ :

$$\frac{dN_a}{dt} = k_{o-a} N_o - k_{a-ni} N_a$$

Nitrito:

$$\frac{dN_{ni}}{dt} = k_{a-ni} N_a - k_{ni-na} N_{ni}$$

Nitrato:

$$\frac{dN_{na}}{dt} = k_{ni-na} N_{ni}$$

Balanço de OD

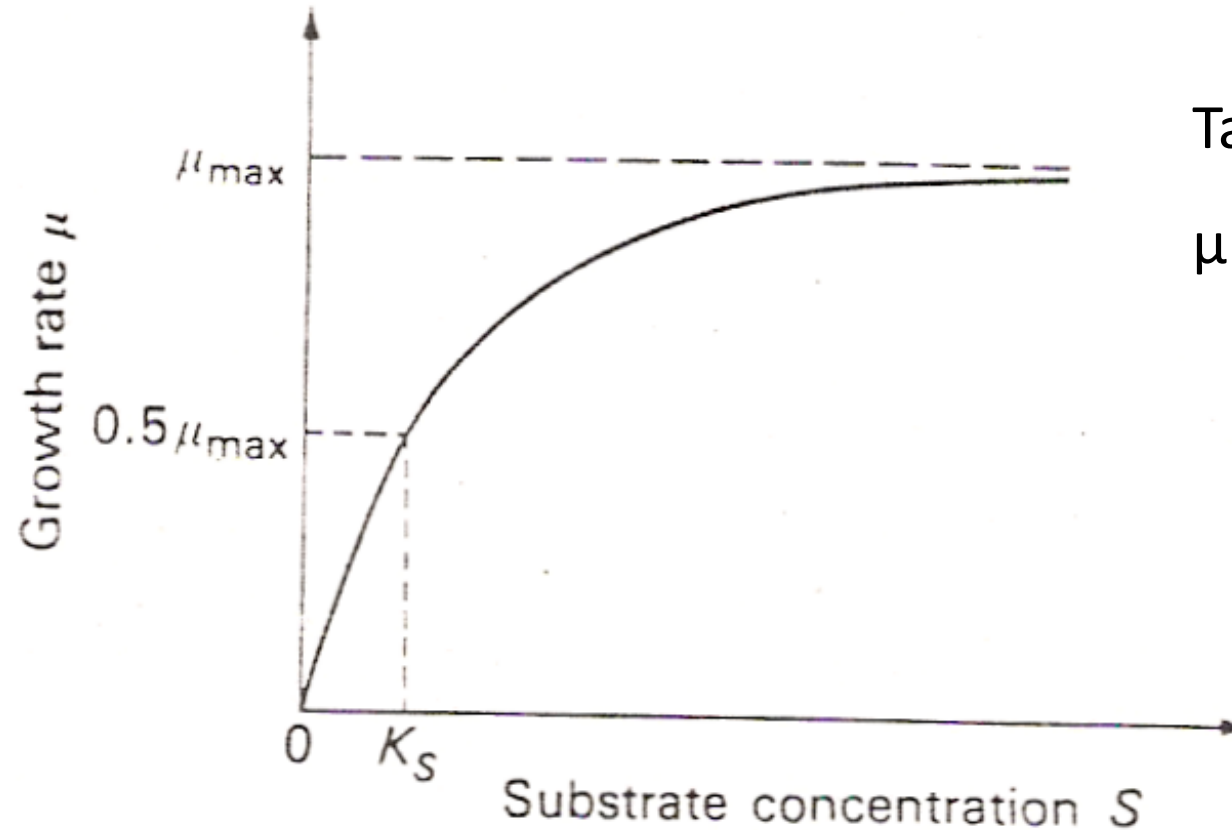
D – Déficit de OD

$$\frac{dD}{dt} = r_{a-ni} k_{a-ni} N_a + r_{ni-na} k_{ni-na} N_{ni} + K_d L - k_a D$$

Obs: Os fatores inibidores não estão sendo considerados.

Modelo Michaelis-Menten do ciclo de N aeróbio

Utilização de substrato: *Cinética de Michaelis-Menten*



Taxa de crescimento:

$$\mu = \mu_{\max} [S / (K_s + S)]$$

Modelo Michaelis-Menten do ciclo de N aeróbio

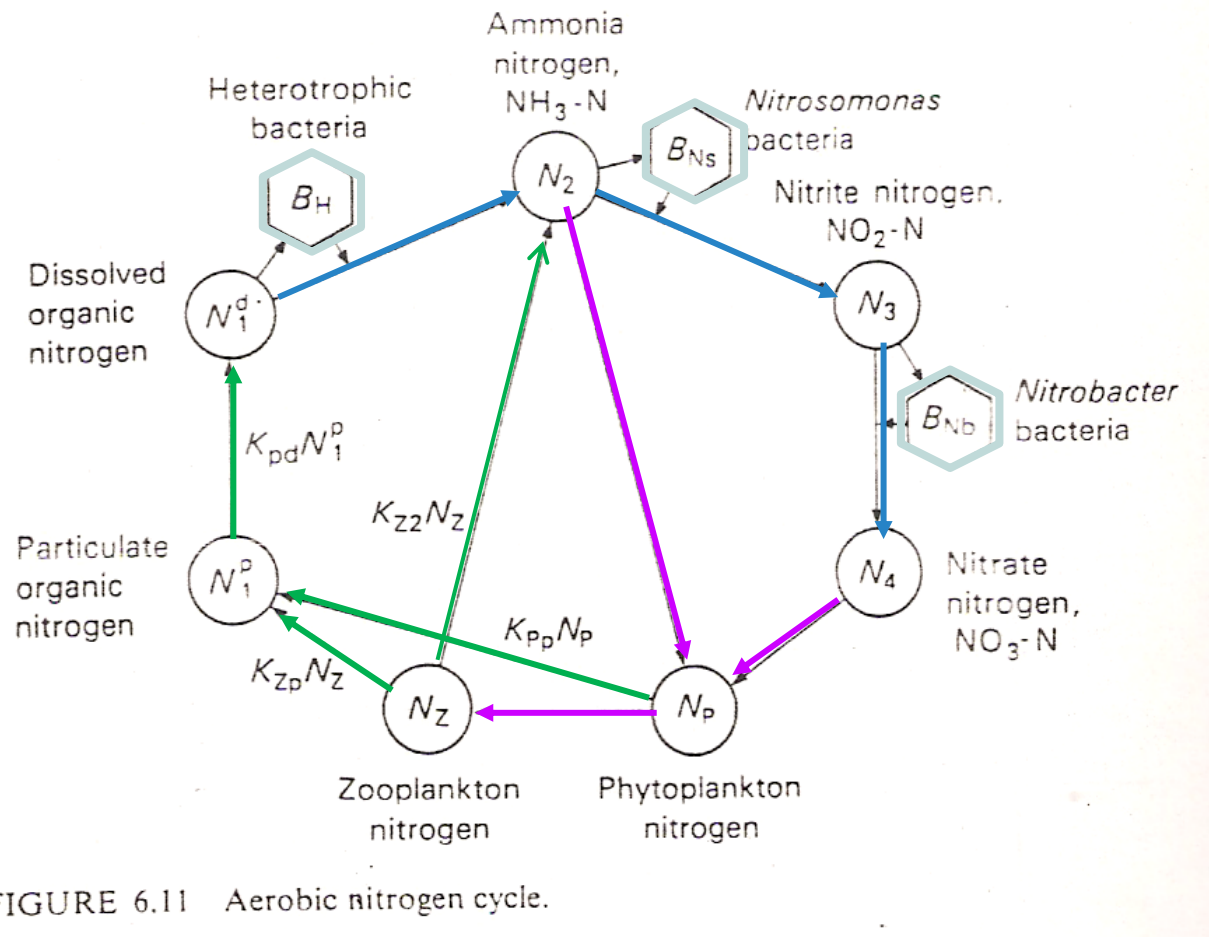


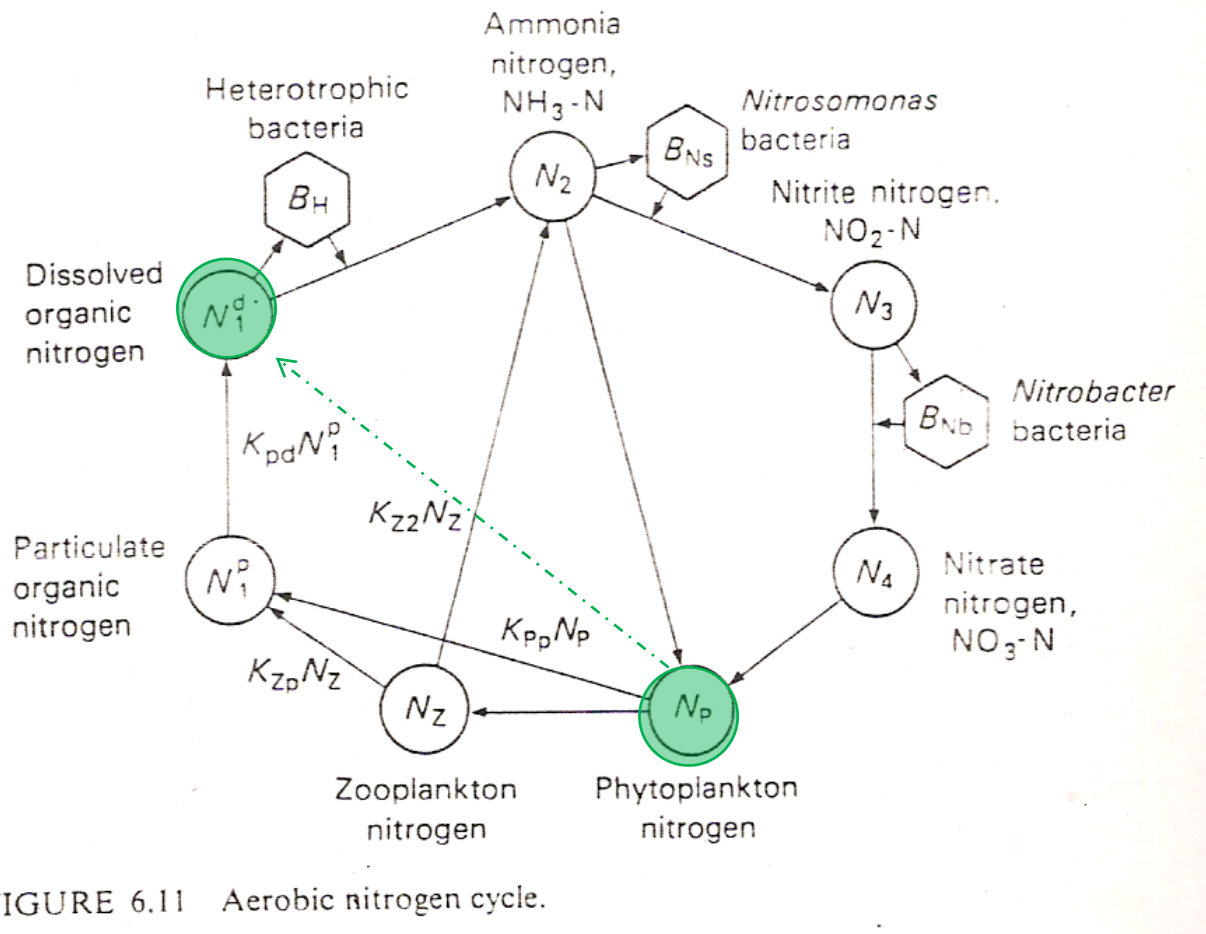
FIGURE 6.11 Aerobic nitrogen cycle.

- A concentração de bactérias afeta a taxa de conversão

- A assimilação do N pelo plâncton segue cinética de Michaelis-Menten

- Coeficientes de 1ª. Ordem: frações convertidas por unidade de tempo

Modelo Michaelis-Menten do ciclo de N aeróbio



Não incluem:

- N livre
- Troca de N entre atmosfera e sedimento fundo

Transformação de fitoplâncton diretamente para Nitrogênio orgânico dissolvido negligenciável em relação a outros processos de transformação

Outras constantes do modelo

Também incluem:

- Taxa máxima de absorção de N pelo fitoplâncton
- Constante a meia-saturação da amônia para nitrato
- Inibições

Formulações matemáticas

Amônia-N

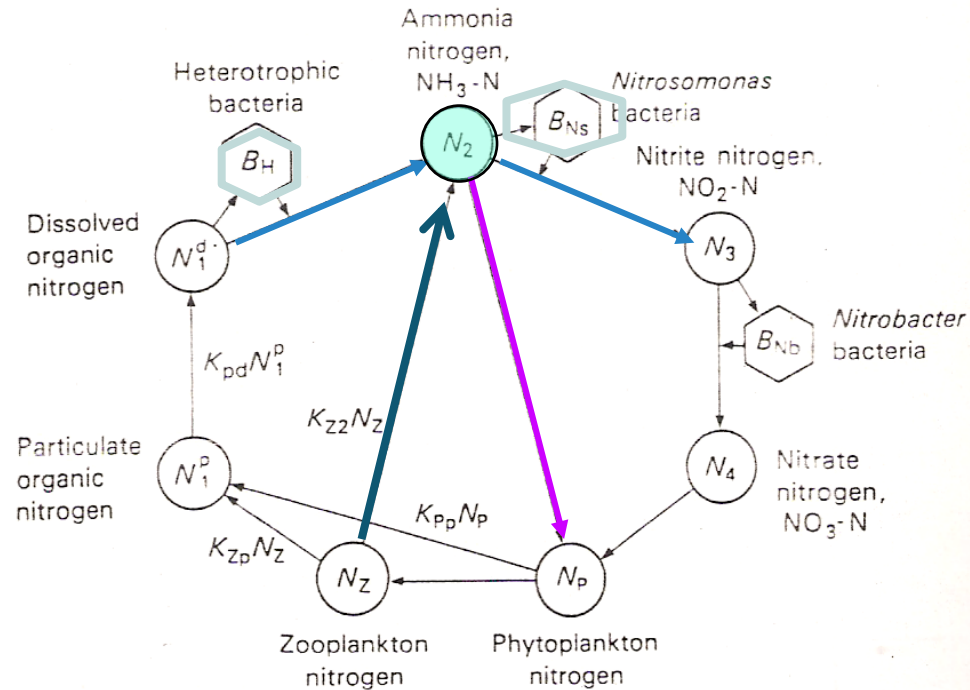


FIGURE 6.11 Aerobic nitrogen cycle.

$$\frac{dN_2}{dt} = -a_{N_2} B_{Ns} \mu_{B_{Ns}} \left(\frac{N_2}{K_{N_2} + N_2} \right) B_{Ns} + a_{N_2 B_H} \mu_{B_H} \left(\frac{N_1^d}{K_{N_1^d} + N_1^d} \right) B_H + K_{Z_2} N_z - \mu_{N_p N_2} \left(\frac{N_2}{K_{N_2}^p + N_2} \right) N_p$$

decrease in N_2 from growth of *Nitrosomonas*, B_{Ns}
increase in N_2 from growth of heterotrophic bacteria, B_H
increase in N_2 from regeneration by zooplankton, N_z
decrease in N_2 from growth of phytoplankton, N_p

Nitrito-N

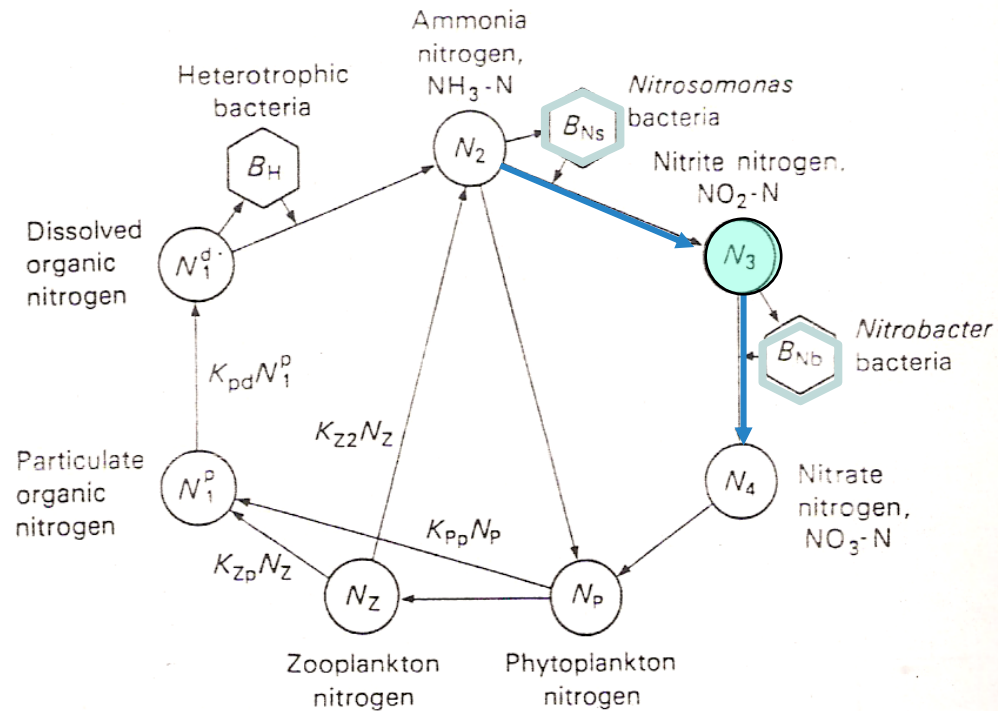


FIGURE 6.11 Aerobic nitrogen cycle.

$$\frac{dN_3}{dt} = a_{N_2 B_{Ns}} \mu_{B_{Ns}} \left(\frac{N_2}{K_{N_2} + N_2} \right) B_{Ns} - a_{N_3 B_{Nb}} \mu_{B_{Nb}} \left(\frac{N_3}{K_{N_3} + N_3} \right) B_{Nb}$$

increase in N_3 from growth of *Nitrosomonas*, B_{Ns}

decrease in N_3 from growth of *Nitrobacter*, B_{Nb}

Nitrato-N

$$\frac{dN_4}{dt} = a_{N_3 B_{Nb}} \mu_{B_{Nb}} \left(\frac{N_3}{K_{N_3} + N_3} \right) B_{Nb} - \mu_{N_P N_4} \left(\frac{N_4}{K_{N_4}^P + N_4} \right) N_P$$

increase in N_4 from growth of *Nitrobacter*, B_{Nb} decrease in N_4 due to growth of phytoplankton, N_P

Fitoplâncton-N

$$\frac{dN_P}{dt} = \mu_{N_P N_2} \left(\frac{N_2}{K_{N_2}^P + N_2} \right) N_P + \mu_{N_P N_4} \left(\frac{N_4}{K_{N_4}^P + N_4} \right) N_P - \mu_{N_Z N_P} \left(\frac{N_P}{K_{N_P}^Z + N_P} \right) N_Z - K_{P_r} N_P$$

increase in N_P from phytoplankton uptake of ammonia nitrogen, N_2 increase in N_P from phytoplankton uptake of nitrate nitrogen, N_4 decrease in N_P from zooplankton grazing decrease in N_P from endogenous respiration

Zooplâncton-N

$$\frac{dN_Z}{dt} = \underbrace{\mu_{N_Z N_P} \left(\frac{N_P}{K_{N_P}^Z + N_P} \right) N_Z}_{\text{increase in } N_Z \text{ from zooplankton grazing of phytoplankton, } N_P} - \underbrace{K_{Z_2} N_Z}_{\text{decrease in } N_Z \text{ due to regeneration of ammonia nitrogen, } N_2} - \underbrace{K_{Z_p} N_Z}_{\text{decrease in } N_Z \text{ from endogenous respiration}}$$

Nitrogênio Orgânico Particulado

$$\frac{dN_1^p}{dt} = \underbrace{K_{Pp} N_P + Z_{Zp} N_Z}_{\text{increase in } N_1^p \text{ from endogenous respiration of phytoplankton, } N_P, \text{ and death and defecation of zooplankton, } N_Z} - \underbrace{K_{pd} N_1^p}_{\text{concentration of } N_1^p \text{ transformed to dissolved organic nitrogen, } N_1^d}$$

Nitrogênio Orgânico dissolvido

$$\frac{dN_1^d}{dt} = K_{pd} N_1^p - a_{N_2 B_H}^{N_1^d} \mu_{B_H} \left(\frac{N_1^d}{K_{N_1^d} + N_1^d} \right) B_H$$

increase in N_1^d from solution of particulate organic nitrogen, N_1^p

decrease in N_1^d from growth of heterotrophic bacteria, B_H , and production of ammonia nitrogen, N_2

Nitrosomonas

$$\frac{dB_{Ns}}{dt} = \mu_{B_{Ns}} \left(\frac{N_2}{K_{N_2} + N_2} \right) B_{Ns} - \rho_{Ns} B_{Ns}$$

growth of B_{Ns} from uptake of ammonia nitrogen, N_2

reduction of B_{Ns} from endogenous respiration

Nitrobacter

$$\frac{dB_{Nb}}{dt} = \mu_{B_{Nb}} \left(\frac{N_3}{K_{N_3} + N_3} \right) B_{Nb} - \rho_{Nb} B_{Nb}$$

growth of B_{Nb} from uptake of nitrite nitrogen, N_3 reduction of B_{Nb} from endogenous respiration

Bactérias heterotróficas

$$\frac{dB_H}{dt} = \mu_{B_H} \left(\frac{N_1^d}{K_{N_1^d} + N_1^d} \right) B_H - \rho_H B_H$$

growth of B_H from uptake of dissolved organic nitrogen, N_1 reduction of B_H from endogenous respiration

Comparação - Nitrito

Modelo QUAL

$$\frac{d\text{NO}_2}{dt} = \beta_1 \text{NH}_3 - \beta_2 \text{NO}_2.$$

Taxa de oxidação de amônia para nitrito
Taxa de oxidação de nitrito para nitrato

Modelo Michaelis-Menten

$$\frac{dN_3}{dt} = a_{N_2 B_{Ns}} \mu_{B_{Ns}} \left(\frac{N_2}{K_{N_2} + N_2} \right) B_{Ns} - a_{N_3 B_{Nb}} \mu_{B_{Nb}} \left(\frac{N_3}{K_{N_3} + N_3} \right) B_{Nb}$$

increase in N_3 from growth of
Nitrosomonas, B_{Ns}

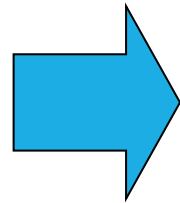
decrease in N_3 from growth of
Nitrobacter, B_{Nb}

Amônia → Nitrito

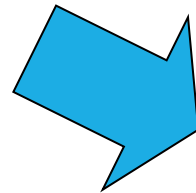
Nitrito → Nitrato

Considerações finais

Combinação da
cinética de
Michaelis-Menten
e de primeira
ordem



Melhores resultados que
somente cinética de
primeira ordem



Problema de
disponibilidade de dados

Entradas:

22 constantes

Concentração inicial de:

- 7 formas de N e

- 3 espécies de bactérias