



IV-122 - AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS DE NITROGÊNIO NA PORÇÃO FINAL DO RIO PIRACICABA A PARTIR DO EMPREGO DE MODELO MATEMÁTICO DE QUALIDADE DE ÁGUA

José Antonio Tosta dos Reis

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. Professor da Coordenadoria de Saneamento Ambiental do Instituto Federal do Espírito Santo.

Liziane de Lima Souza

Graduada do Curso Superior de Tecnologia em Saneamento Ambiental do Instituto Federal do Espírito Santo.

Tatiana Candeia da Silva

Graduada do Curso Superior de Tecnologia em Saneamento Ambiental do Instituto Federal do Espírito Santo.

Marco Aurélio Costa Caiado

Doutor em Biological Systems Engineering pela Virginia Polytechnic Institute and State University. Professor da Coordenadoria de Saneamento Ambiental do Instituto Federal do Espírito Santo.

Fernando das Graças Braga da Silva

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Itajubá.

Endereço: Instituto Federal do Espírito Santo. Avenida Vitória, 1729, Jucutuquara, Vitória, ES. CEP: 29.040-780. Tel.: (27) 3331-2237.

RESUMO

Além de presentes nos esgotos de origem doméstica, os compostos de nitrogênio apresentam-se recorrentemente nos efluentes de diferentes tipos de indústrias. Num corpo d'água, as diferentes formas de nitrogênio podem deplecionar os níveis de oxigênio, estimular o processo de eutrofização ou apresentar toxicidade para peixes. Este trabalho teve como principal objetivo avaliar, a partir do emprego de um modelo matemático de qualidade de água, o comportamento dos compostos de nitrogênio da porção final do rio Piracicaba. Os resultados demonstraram que, para o trecho simulado do referido curso d'água, não foram estimadas concentrações de amônia, nitrito ou nitrato superiores aos padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução Conama nº 357/2005 para rios classe 2. As concentrações das formas mais oxidadas de amônia apresentaram-se pouco expressivas, mesmo naquelas simulações computacionais em que foram assumidas as menores razões de diluição para o efluente.

PALAVRAS-CHAVE: Nitrogênio, modelagem, modelo matemático de qualidade de água, rio Piracicaba.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O nitrogênio está presente em vários compostos devido ao alto número de estados de oxidação que pode assumir. As principais formas de nitrogênio presentes no meio ambiente são o nitrogênio orgânico e a amônia (estado de oxidação -3), nitrogênio gasoso (zero), nitritos (+3) e nitratos (+5).

No ciclo do nitrogênio as reações de maior importância incluem a fixação, amonificação, assimilação, nitrificação e desnitrificação. Uma detalhada discussão destas reações foi desenvolvida por Barnes & Bliss (1983) e USEPA (1975).

A fixação é o processo através do qual o nitrogênio gasoso (N₂) da atmosfera é convertido a nitrogênio orgânico. A fixação biológica, realizada por microrganismos especializados, representa aproximadamente 60% do nitrogênio fixado da atmosfera, sendo o restante fixado através de descargas elétricas na atmosfera e por manufaturas químicas, principalmente de explosivos e fertilizantes.

Através da amonificação, o nitrogênio orgânico é convertido a amônia. O nitrogênio orgânico é obtido principalmente dos tecidos mortos de animais e vegetais e da matéria fecal. O nitrogênio também pode ser encontrado na urina, principalmente como uréia.



Na assimilação, a amônia ou os nitratos são utilizados pelos vegetais clorofilados para a formação de proteínas. A nitrificação é a oxidação biológica da amônia a nitritos e nitratos, respectivamente. As bactérias do gênero *Nitrossomonas* geralmente são responsáveis pela conversão da amônia a nitritos sob condições aeróbias. Já oxidação dos nitritos a nitratos é normalmente realizada por bactérias do gênero *Nitrobacter*. Os nitratos, por sua vez, formados a partir da nitrificação podem ser assimilados ou, através da desnitrificação, convertidos a nitrogênio gasoso. É relevante observar que a desnitrificação ocorre apenas sob condições anóxicas.

Em corpos d'água, as principais fontes de nitrogênio são a precipitação, a deposição de partículas sólidas suspensas na atmosfera, o escoamento superficial, a água dos mananciais subterrâneos que podem alimentar o corpo d'água e as descargas diretas de efluentes municipais e industriais.

As principais reações que dão forma ao ciclo do nitrogênio num corpo d'água são a amonificação, assimilação, nitrificação e desnitrificação. Através da amonificação, o nitrogênio orgânico é convertido a amônia. Na assimilação, a amônia ou o nitrato são utilizados pelos microrganismos durante a formação de proteínas. A nitrificação é a oxidação biológica da amônia a nitritos e nitratos, respectivamente. As bactérias do gênero *Nitrossomonas* geralmente são responsáveis pela conversão da amônia a nitritos sob condições aeróbias. A oxidação dos nitritos a nitratos é normalmente realizada por bactérias do gênero *Nitrobacter*. Os nitratos formados a partir da nitrificação podem ser assimilados ou, através da desnitrificação, convertidos a nitrogênio gasoso.

Alguns problemas ambientais associados ao ciclo do nitrogênio merecem particular atenção:

- Os processos de amonificação e nitrificação produzem, respectivamente, amônia e nitratos, que são os compostos que mais facilmente podem ser assimilados pela flora aquática. Disponíveis em abundância, a amônia e os nitratos podem suscitar um crescimento exagerado destas algas e plantas aquáticas criando sérios problemas de qualidade de água;
- A amônia, particularmente na forma não-ionizada, é tóxica para peixes;
- A nitrificação é uma reação de oxidação; nas reações de oxidação ocorrem adições de oxigênio (ou eliminação de hidrogênio) à molécula orgânica. Assim, a nitrificação pode deplecionar os níveis de oxigênio do corpo d'água;

As transformações do nitrogênio orgânico para amônia, nitritos e nitratos, que ocorrem dentro do ciclo do nitrogênio, podem ser simuladas com auxílio de modelos matemáticos de qualidade de água. A modelagem matemática pode permitir, por exemplo, a previsão das mudanças na grandeza, qualidade e localização de fontes de nitrogênio. Pode também fornecer suporte para a definição dos níveis mínimos de tratamento de esgotos de tal maneira que os padrões desejados de qualidade nos rios e lagos sejam mantidos.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar, a partir do emprego de um modelo matemático de qualidade de água, o comportamento dos compostos de nitrogênio da porção final do rio Piracicaba.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

As simulações computacionais realizadas neste trabalho consideram as características hidrodinâmicas e de qualidade de água da porção final do Rio Piracicaba.

Na bacia do Rio Piracicaba predominam as atividades mineradoras e as indústrias de transformação do ramo siderúrgico. Também são encontradas indústrias ligadas ao ramo de minerais não-metálicos, de produtos alimentares, mobiliário, vestuário e madeira. Outra atividade que merece destaque na região é a silvicultura, apresentando grandes áreas de reflorestamento, principalmente nas proximidades das usinas siderúrgicas.

Como consequência da vocação industrial, vários municípios de pequeno e médio porte se estabeleceram ao longo das margens do Rio Piracicaba e de seus afluentes, estabelecendo a poluição por esgotos domésticos como um principais problemas a serem enfrentados na bacia hidrográfica.



Informações fluviométricas

As condições críticas quanto à qualidade da água de qualquer manancial superficial normalmente acontecem nos períodos de vazões mínimas. Nos estudos ambientais normalmente é utilizada a vazão média mínima para sete dias consecutivos com período de retorno de dez anos ($Q_{7,10}$).

Para o trecho final do Rio Piracicaba foi avaliada a vazão $Q_{7,10}$ a partir do emprego do ajuste da distribuição de probabilidade Eventos Extremos Tipo III. Para a apropriação foram considerados os registros de vazão da estação de ACESITA. No início do trecho simulado a vazão $Q_{7,10}$ assumiu o valor de 20,7 m³/s.

Formulação matemática para o ciclo do nitrogênio

O modelo matemático utilizado neste trabalho representa os processos de conversão do nitrogênio orgânico para amônia, sedimentação do nitrogênio orgânico particulado, conversão da amônia para nitrito e conversão da amônia para nitrato. As taxas de variação dos diferentes processos são descritas pelas seguintes equações:

$$N'_{org} = -K_{org} \cdot N_{org} - K_{sed} \cdot N_{org} \quad (01)$$

$$N'_{amon} = K_{org} \cdot N_{org} - K_{amon} \cdot N_{amon} \quad (02)$$

$$N'_{nitri} = K_{amon} \cdot N_{amon} - K_{nitr} \cdot N_{nitri} \quad (03)$$

$$N'_{nitra} = K_{nitr} \cdot N_{nitri} \quad (04)$$

Nas expressões anteriores N'_{org} representa a taxa de variação temporal do nitrogênio orgânico, N'_{amon} a taxa de variação temporal da amônia total, N'_{nitri} a taxa de variação temporal do nitrito, N'_{nitra} a taxa de variação temporal do nitrato, N_{org} a concentração de nitrogênio orgânico, N_{amon} a concentração de amônia total, N_{nitri} a concentração de nitrito, N_{nitra} a concentração de nitrato, K_{org} a constante cinética para a conversão de nitrogênio orgânico para amônia, K_{sed} o coeficiente de perda de nitrogênio orgânico por sedimentação, K_{amon} a constante cinética para a conversão de amônia para nitrito e K_{nitr} a constante cinética para a conversão de nitrito para nitrato.

Constantes cinéticas

Von Sperling (2007) apresenta uma síntese das faixas usuais de variação dos coeficientes e das constantes cinéticas envolvidas no ciclo do nitrogênio. Valores mais elásticos para as diferentes constantes cinéticas são sugeridas por Brown e Barnwell (1987), quando da implementação do modelo computacional Qual2EU. Os valores sugeridos por Von Sperling e por Brown e Barnwell estão reunidos na Tabela 1.

Tabela 1: Coeficientes e constantes cinéticas envolvidas no ciclo do nitrogênio

Constante cinética	Valores Típicos (dia ⁻¹)	
	Von Sperling (2007)	Brown e Barnwell (1987)
K_{org}	0,20 a 0,25	0,02 a 0,40
K_{sed}	Remansos: 0,10 Rios lentos com águas naturais e moderadamente poluídas: 0,05 Rios lentos com águas naturais e fortemente poluídas: 0,10 Rio rápidos com águas naturais: 0,02 Rio rápidos com águas moderadamente poluídas: 0,05 Rio rápidos com águas fortemente poluídas: 0,10	0,001 a 0,1
K_{amon}	0,15 a 0,25	0,10 a 1,00
K_{nitr}	Rios profundos: 0,10 a 0,50 Rios rasos: 0,20 a 1,00	0,20 a 2,00

Nas simulações computacionais realizadas neste trabalho o coeficiente de perda de nitrogênio por sedimentação variou entre 0,001 e 0,10 dia⁻¹, a constante cinética para a conversão de nitrogênio orgânico para amônia entre 0,02 a 0,40 dia⁻¹, a constante cinética para a conversão de amônia para nitrito entre 0,10 a 1,00 dia⁻¹ e a constante cinética para a conversão de nitrito para nitrato entre 0,20 a 2,00 dia⁻¹.



Simulações computacionais

Diferentes grupos de simulações computacionais foram realizadas com o objetivo de avaliar a capacidade de assimilação de compostos de nitrogênio na porção final do rio Piracicaba. Em todas as simulações o curso d'água funcionava com a vazão $Q_{7,10}$, estava destituído de compostos nitrogenados e recebia um lançamento de um efluente doméstico bruto típico, com vazão variando entre 1 e 5% da vazão mínima de referência do rio. As concentrações de nitrogênio orgânico e de amônia variaram dentro dos limites sugeridos por Metcal e Eddy (1991); as concentrações de nitrogênio orgânico oscilaram entre 15 e 30 mg/L e de amônia entre 20 e 40 mg/L.

As concentrações estabelecidas em cada simulação computacional para a amônia, nitrito e nitrato foram comparadas com os padrões de qualidade sugeridos pela Resolução Conama nº 357/2005 para cursos d'água classe 2, classe a qual pertence o Rio Piracicaba no trecho simulado. Na comparação com os padrões Conama considerou-se a adoção de valor para o pH igual a 8,0. Silva (2005), ao reunir valores de pH registrados em diferentes campanhas de campo para o trecho simulado, não observou valores inferiores a 7,6.

Modelo Matemático de Qualidade

Neste trabalho as simulações de qualidade de água foram realizadas com auxílio do modelo computacional QUAL-UFGM, detalhadamente apresentado por Von Sperling (2007).

O modelo QUAL-UFGM, desenvolvido para o ambiente computacional da planilha Microsoft Excel, possibilita a modelagem de rios através da utilização de um modelo baseado no QUAL2-EU, modelo desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). O QUAL-UFGM torna possível uma simulação rápida e simples das variáveis Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Oxigênio Dissolvido (OD), nitrogênio total e as suas frações, fósforo total e as suas frações e os coliformes termotolerantes.

RESULTADOS OBTIDOS

As figuras 1 e 2 apresentam os resultados das simulações computacionais nas quais os diferentes processos que constituem o ciclo do nitrogênio ocorrem com as taxas mais baixas sugeridas por Brown e Barnwell (1987). Adicionalmente são considerados os limites superiores sugeridos por Metcalf e Eddy (1991) para as concentrações de nitrogênio orgânico e amônia. Este cenário proporciona o acúmulo de nitrogênio orgânico e amônia, dificultando a formação de nitritos e nitratos.

Figura 1: Variação dos compostos de nitrogênio considerando o lançamento de um efluente doméstico bruto com vazão igual a 1% da vazão $Q_{7,10}$ do Rio Piracicaba e a adoção de constantes cinéticas que favorecem a acumulação das formas menos oxidadas de nitrogênio

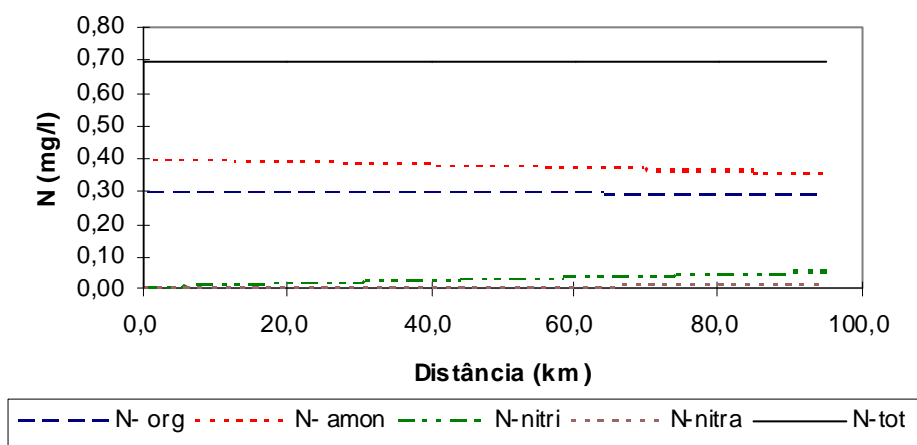
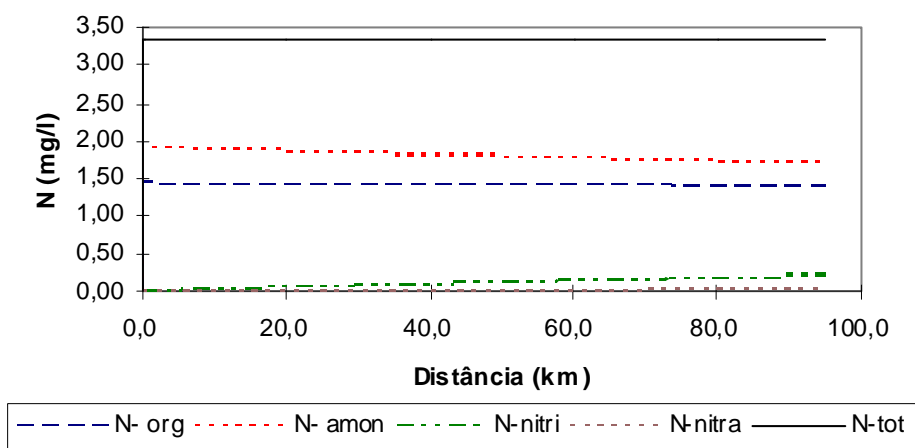




Figura 2: Variação dos compostos de nitrogênio considerando o lançamento de um efluente doméstico bruto com vazão igual a 5% da vazão $Q_{7,10}$ do Rio Piracicaba e a adoção de constantes cinéticas que favorecem a acumulação das formas menos oxidadas de nitrogênio



Os gráficos das figuras 3 e 4, por sua vez, ilustram os resultados das simulações nas quais as diferentes formas de nitrogênio são mais rapidamente intercambiadas no curso d'água; nesta caso foram adotadas as taxas mais elevadas sugeridas por Brown e Barnwell (1987). Neste grupo de simulações, as concentrações de nitrogênio orgânico e amônia assumiram os valores de 15 mg/L e 20 mg/L, respectivamente.

Figura 3: Variação dos compostos de nitrogênio considerando o lançamento de um efluente doméstico bruto com vazão igual a 1% da vazão $Q_{7,10}$ do Rio Piracicaba e a adoção de cinéticas que favorecem a acumulação das formas mais oxidadas de nitrogênio

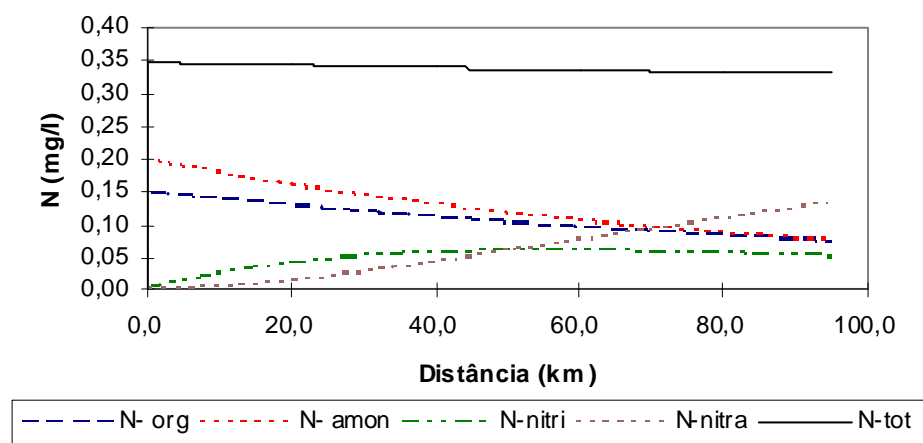
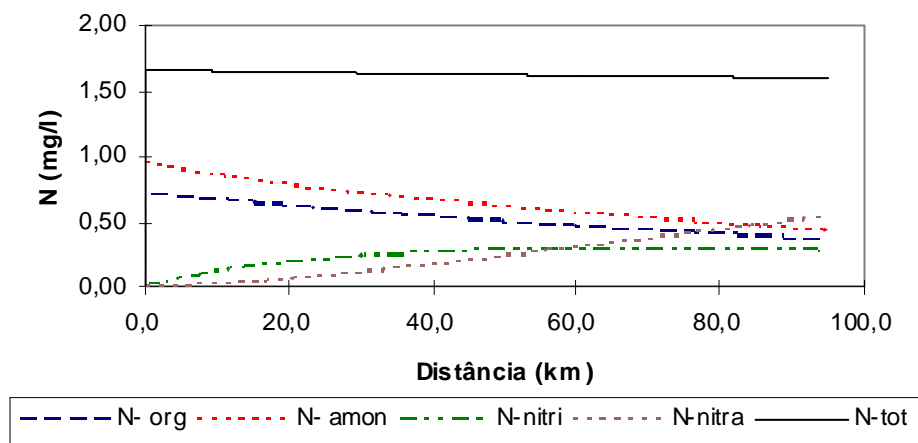


Figura 4: Variação dos compostos de nitrogênio considerando o lançamento de um efluente doméstico bruto com vazão igual a 5% da vazão $Q_{7,10}$ do Rio Piracicaba e a adoção de constantes cinéticas que favorecem a acumulação das formas mais oxidadas de nitrogênio



Da análise dos resultados produzidos a partir das diferentes simulações computacionais apresentam-se como relevantes as seguintes considerações:

- Em nenhuma das simulações realizadas, as concentrações de amônia superaram os limites sugeridos pela Resolução Conama nº 357/2005 para cursos d'água classe 2 no trecho simulado. É relevante observar que as vazões testadas para o efluente variaram entre 1% e 5% da vazão $Q_{7,10}$ do Rio Piracicaba, o que corresponde a um equivalente populacional variando entre aproximadamente 90 mil e 450 mil habitantes, quando se considera uma produção média diária de esgotos de 200 litros/habitante.dia;
- Os valores de nitrito e de nitrato apresentaram-se substancialmente menores que os limites propostos pelo Conama. Em nenhuma das simulações realizadas, mesmo naquelas que favorecem a acumulação das formas oxidadas de nitrogênio, as concentrações de nitrito superaram 0,30 mg/L (parâmetro cujo padrão para rios classe 2 é de 1,0 mg/L); as concentrações de nitrato, por sua vez, mantiveram-se abaixo de 0,60 mg/L (parâmetro com padrão de 10 mg/L).

CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou, a partir do emprego de um modelo matemático de qualidade de água, a capacidade de assimilação de compostos de nitrogênio pela porção final do Rio Piracicaba. Foi avaliada a disposição de diferentes vazões de efluentes domésticos brutos e a combinação de diferentes constantes cinéticas que regulam a transformação dos diferentes compostos dentro do ciclo do nitrogênio.

Para a porção final do Rio Piracicaba não foram estimadas concentrações de amônia, nitrito ou nitrato superiores aos padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução Conama nº 357/2005 para rios classe 2. As concentrações das formas mais oxidadas de amônia apresentaram-se pouco expressivas, mesmo nas simulações computacionais em que foram assumidas as menores razões de diluição para o efluente.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROWN, L. C. & BARNWELL Jr, T. O. **The Enhanced Stream Water Quality Models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: Documentation and User Manual**. Georgia : USEPA, 1987, 189p.
2. SILVA, Raphaela Cunha da ; SILVA, Fernando das Graças Braga da ; REIS, José Antonio Tosta dos . **Calibração de um modelo de qualidade de água a partir da aplicação da Programação Não-Linear**. In: VII Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste. ABRH: São Luis do Maranhão, 2004.
3. METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse**. New York: Metcalf e Eddy Inc, 1991.
4. USEPA. **Process Design Manual for Nitrogen Control**. Washington, D.C.:EPA, 1975. Cap 2 : Nitrogenous Materials in the Environmental and Need for Control in Wastewater Effluents : p.2.1-2.23.
5. VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias - Estudos e Modelagem da Qualidade da Água de Rios**. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2007.