

Estimativa de parâmetros de um modelo fenomenológico de consumo de nitrito por bactérias anammox

Parameter estimation of a phenomenological model of nitrite consumption by anammox bacteria

RESUMO

Felipe Moura Dias

diasf@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Marina Celant de Prá

marinapra@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Matheus de Almeida Loureiro

mloureiro@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Gracielle Johann

graciellej@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

O excesso de nitrogênio tem graves implicações ecológicas se disposto inadequadamente no meio ambiente. Seus feitos são onerosos à vida e geram preocupação quanto as formas de sua remoção. Os processos de remoção biológica de nitrogênio veem alcançando novos patamares de eficiência e economia com o descobrimento das bactérias anammox. Esses sistemas podem alcançar níveis maiores de produtividade com o auxílio da modelagem matemática fenomenológica. Simular, controlar e otimizar, são funções possíveis desta ferramenta. Pensando nisso, este trabalho teve como objetivo testar um modelo matemático fenomenológico clássico, aplicado em bactérias autotróficas nitrificantes, e verificar sua aplicabilidade em bactérias anammox utilizando dados da cinética de consumo de nitrito da literatura. O modelo mostrou ser eficiente, pois 99% dos dados calculados se adequaram aos experimentais, bem como a soma dos desvios médios dos dados foram muito baixas, no valor de 0,34%, o que fornece como indicativo que o mesmo pode ser utilizado em estratégias de simulação, controle e otimização do consumo de nitrito do processo anammox.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção biológica de nitrogênio. Modelagem matemática. Processo anammox.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Excess nitrogen has serious ecological implications if improperly disposed of in the environment. Their deeds are costly to life and cause concern about the ways of their removal. Biological nitrogen removal processes are reaching new heights of efficiency and economy with the discovery of anammox bacteria. These systems can achieve higher levels of productivity with the help of phenomenological mathematical modeling. Simulating, controlling and optimizing are possible functions of this tool. With this in mind, this work aimed to test a classical phenomenological mathematical model applied to nitrifying autotrophic bacteria and to verify its applicability to anammox bacteria using data from the nitrite consumption kinetics of the literature. The model proved to be efficient, since 99% of the calculated data were adequate to the experimental ones, as well as the sum of the average deviations of the data were very low, in the value of 0,34%, which provides as an indication that it can be used in simulation, control and optimization strategies for anammox process nitrite consumption.

KEYWORDS: Biological nitrogen removal. Nitrogen. Math. Mathematical modeling. Anammox process.

INTRODUÇÃO

É comum ver nas grandes mídias, jornais e outros meios de comunicação, a divulgação do provável legado que a humanidade vem deixando para o mundo. Em países como o Brasil, onde há grandes riquezas naturais, há atualmente a exploração exagerada das mesmas. O desmatamento crescente (SONTER et al., 2017), o consumo e a produção acelerada, deixam clara a falta de preocupação em preservar os recursos para as futuras gerações.

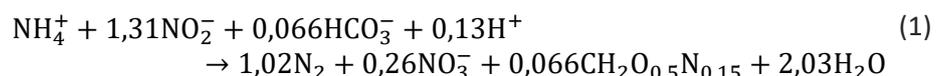
As estratégias de desenvolvimento acelerado sem um bom planejamento ambiental, impactam de maneira exacerbada nos ciclos biogeoquímicos (JARAMILLO; DESTOUNI, 2015). Quando nos referimos sobre os desequilíbrios causados pelo excesso de nitrogênio, as consequências tendem a ser inúmeras e em todos os casos onerosas.

Em ambientes aquático, tem-se a formação e proliferação de algas, sendo o nitrogênio o principal responsável pelo processo de eutrofização em ambientes lênticos e lóticos. Também, devido a elevada demanda por oxigênio, a presença de formas nitrogenadas em corpos hídricos pode causar a morte da fauna aquática (BEAULIEU; DELSONTRO; DOWNING, 2019). Para o solo, tem-se a diminuição de espécies vegetais (SUDING et al., 2005). Para a atmosfera, tem-se a formação de óxido nítrico (N_2O) um gás 300 vezes mais prejudicial que o gás carbônico para o aquecimento global (PAULETA; CAREPO; MOURA, 2019). Para a saúde humana, a concentração elevada de nitrito e nitrato oriunda da contaminação dos lençóis freáticos, proporcionam doenças como a metahemoglobinemia infantil (FOSEN JOHNSON, 2019), e a formação de nitrosaminas, que são compostos de conhecido poder carcinogênicos e mutagênicos (MAZARI; ALABA; SAEED, 2019).

Desta forma, é evidente que o excesso de nitrogênio tem graves implicações ecológicas se disposto inadequadamente no meio ambiente. Dentre as tecnologias existentes para remoção biológica desse nutriente, um novo processo vem se destacando devido as suas características consideradas revolucionárias. Essa nova tecnologia é conhecida como o processo anammox (ALI; OKABE, 2015).

Os atributos de destaque deste processo, são: i) Redução de cerca de 60% da demanda de oxigênio (ALI; OKABE, 2015); ii) não necessidade da inserção de carbono orgânico, como em outros processos de desnitrificação (VAN DONGEN; JETTEN; VAN LOOSDRECHT, 2001); iii) produção próxima de zero de óxido nítrico (N_2O) (OKABE et al., 2011); iv) redução de 90% da produção de lodo, devido à baixa velocidade de duplicação das bactérias anammox (STROUS; KUENEN; JETTEN, 1999), entre outros atributos.

As bactérias anammox, são o grupo de bactérias responsáveis por utilizarem o íon amônia e o nitrito do meio e converterem em nitrogênio gasoso e uma pequena parcela de nitrato, conforme a equação (1) (STROUS et al., 1998). As mesmas realizam tal processo de maneira anaeróbia e em condições de temperatura em torno de 20 a 35°C (HE et al., 2018).



Como afirmado por Ali e Okabe, (2015) o sistema anammox vem se mostrando um forte candidato para se tornar o novo paradigma dentre os processos biológicos de remoção de nitrogênio. Porém essa excelente tecnologia pode ainda ser simulada, controlada e otimizada, com a utilização de ferramentas como a modelagem matemática fenomenológica.

Pensando nos atributos oferecidos por essa ferramenta da matemática e o potencial do sistema anammox, esse trabalho teve como objetivo utilizar e otimizar os parâmetros do modelo fenomenológico de Sözen et al., (1996), um modelo clássico para determinar a taxa máxima de crescimento de bactérias autotróficas em sistemas de nitrificação, e verificar portanto, sua aplicabilidade para descrever o consumo de nitrito das bactérias anammox a partir de dados da literatura.

MATERIAL E MÉTODOS

1 Prospecção de dados da literatura

Utilizou-se os dados da cinética de consumo de nitrito das bactérias anammox de De Prá et al., (2016) para a validação do modelo fenomenológico. As principais condições utilizadas pelos autores foram: i) concentração inicial de nitrito: 387,2 mg.L⁻¹; ii) tempo de cinética: oito horas; iii) temperatura: 24,59 °C (DP = 0,78), iv) pH: 7,57 (DP = 0,15), v) oxigênio dissolvido: 0,15 mgO₂.L⁻¹ (DP = 0,04); vi) tempo de retenção hidráulica: 3 horas.

Os parâmetros utilizados de De Prá et al., (2016) no modelo fenomenológico, foram: concentração celular inicial ($X_{An,0}$): 2400 mg.L⁻¹ e taxa específica máxima de crescimento (μ_{An}): 0.0327 h⁻¹.

2 Modelo matemático

Para o modelo fenomenológico, utilizou-se como base o modelo de Sözen et al, (1996), aplicado pelos autores para determinar a taxa máxima de crescimento de bactérias autotróficas em sistemas de nitrificação. Para o presente estudo, estabeleceu-se a condição de que a concentração de nitrito é o fator de maior influência para o crescimento das bactérias anammox, visto que o mesmo é o substrato que pode causar grande inibição ao processo global.

A equação que relaciona o consumo de nitrito para a produção de biomassa pode ser descrita conforme a equação (2), por Sözen et al., (1996).

$$\frac{dS_{NO_2}}{dt} = - \frac{\mu_{An} X_{An} S_{NH_3}}{Y_{An} (K_{NH_3} + S_{NH_3})} \quad (2)$$

Onde:

S_{NO_2} = Concentração de nitrito que será consumido (mg.L⁻¹)

μ_{An} = Taxa máxima específica de crescimento das bactérias anammox (h⁻¹)

X_{An} = Concentração celular das bactérias anammox (mg.L⁻¹)

S_{NH_3} = Concentração de amônia (mg.L⁻¹)

Y_{An} = Coeficiente de rendimento global de biomassa (mg célula. mg N⁻¹)

K_{NH_3} = Coeficiente de saturação da amônia (mg.L⁻¹).

Considerando que a concentração do S_{NH_3} , é alta o suficiente para não se tornar o substrato limitante, podemos simplificar a equação (2), conforme é mostrado na equação (3).

$$\frac{dS_{No_2}}{dt} = - \frac{\mu_{na} X_{na}}{Y_{na}} \quad (3)$$

Para estas condições podemos assumir que o crescimento da biomassa anammox poder ser expressa como segue a equação (4).

$$\frac{dX_{An}}{dt} = (\mu_{An} - b_{An})X_{An} \quad (4)$$

Sendo:

b = Taxa de decaimento (h^{-1})

A resolução das equações diferenciais (3) e (4) foram feitas utilizando o *software Maple 2016*.

3 Estimativa dos parâmetros

Foi utilizado o *software Maple 2016*, rotina *NLPSolve*, com o método não linear simplex, para estimar os parâmetros: taxa de decaimento (b) e coeficiente de rendimento global de biomassa (Y), envolvidos nos balanços de massa que descrevem o crescimento das bactérias anammox em decorrer do consumo de NO_2^- . Para isto, conforme a equação (5) a função objetivo foi:

$$\sum_{i=1}^n (NO_{2i\text{Exp}} - NO_{2i\text{Mod}})^2 \quad (5)$$

Sendo:

$NO_{2i\text{Exp}}$: Os dados experimentais da concentração de nitrito da literatura,

$NO_{2i\text{Mod}}$: Os dados modelados da literatura.

4 Avaliação Estatística

Para validação dos dados calculados foram utilizados os seguintes testes estatísticos: R^2 , desvio médio relativo (DR) e o Qui quadrado a 95% de significância. Utilizou-se o *software Excel 2013* para a realização das avaliações estatísticas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores dos parâmetros estimados, são mostrados na tabela 1. A taxa de decaimento (b) foi estimada como $0,05392 h^{-1}$, um valor inferior à cultura de Tikilili e Chirwa, (2016), e superior à cultura de Wang et al., (2018). Já o coeficiente de rendimento global de biomassa (Y), foi menor em relação a de Tikilili e Chirwa, (2016), no entanto, ambos os parâmetros comparados seguiram a mesma ordem de grandeza.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros envolvidos nos balanços de massa que descrevem o crescimento das bactérias anammox.

Cultura	$X_{An,0}$ (mg.L ⁻¹)	μ (h ⁻¹)	b (h ⁻¹)	Y (mg de célula. mg N ⁻¹)
Autores, 2019 por de De Prá et al., (2016) ¹	2400	0,0327	0,05392	8,4929
Tikilili e Chirwa, (2016) ²	8,293	0,1011	0,11757	9,8910
Wang et al., (2018) ³	-	-	0,00067	-

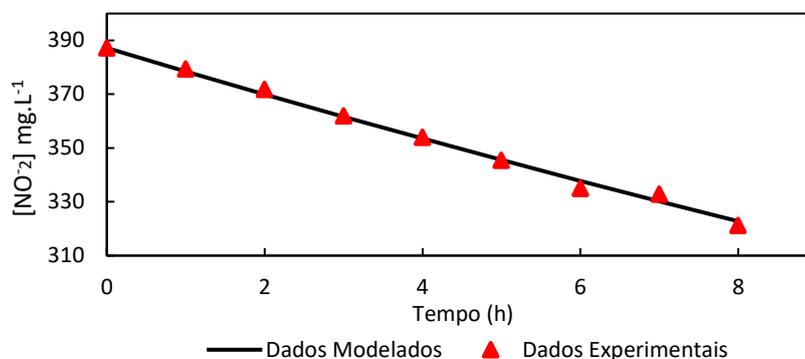
¹ efluente da suinocultura, ² efluente de estação de tratamento de esgoto, ³ efluente sintético.

Fonte: Autoria própria (2019).

A validação do modelo foi possível comparando os valores experimentais, como é mostrado nas figuras 1 e 2. O valor do R^2 obtido pela avaliação estatística

foi 0,9952, o que permite a conclusão de que o modelo se ajustou a 99% dos dados experimentais.

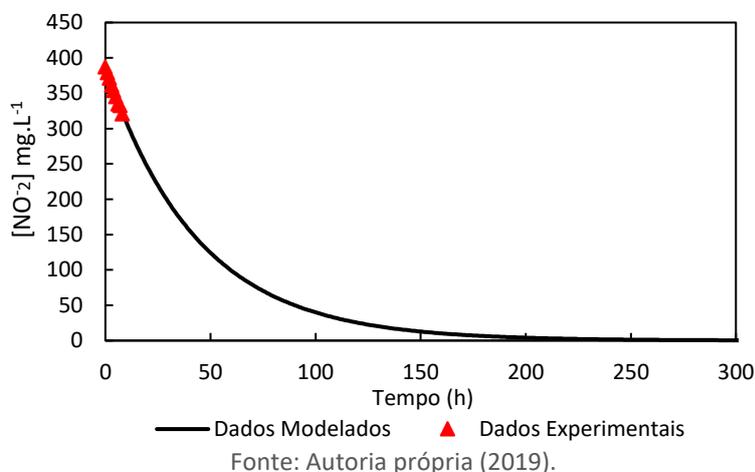
Figura 1 - Comparação dos valores modelados com os experimentais de De Prá et al., (2016)



Fonte: Autoria própria (2019).

A partir do modelo, foi possível prever o tempo necessário para que a concentração de nitrito se aproximasse de zero no reator De Prá et al., (2016). Ficando perceptível quando observado na figura 2 que tal fenômeno ocorreria por volta da hora 200 da cinética.

Figura 2 - Comparação dos valores modelados com os experimentais de De Prá et al., (2016) até o consumo final de NO₂⁻.



Fonte: Autoria própria (2019).

O valor tabelado do teste do Qui Quadrado foi de 14,067, e o calculado, 0,06412, portanto, podemos afirmar que não houve discrepância entre as concentrações experimentais e as calculadas pelo modelo. Podemos ainda afirmar, que houve apenas 0,34% de desvio entre os dados calculados e os experimentais, a partir dos resultados do DR. Portanto, o modelo conseguiu descrever o consumo de nitrito das bactérias anammox.

CONCLUSÃO

Foi possível utilizar e otimizar os parâmetros do modelo fenomenológico de Sözen et al., (1996). O modelo descreveu 99% dos dados experimentais, portanto, o modelo conseguiu descrever o consumo de nitrito das bactérias anammox. O que fornece como indicativo que o mesmo pode ser utilizado em estratégias de simulação, controle e otimização do consumo de nitrito do processo anammox.

REFERÊNCIAS

- ALI, M.; OKABE, S. Anammox-based technologies for nitrogen removal: Advances in process start-up and remaining issues. **Chemosphere**, v. 141, p. 144–153, 2015.
- BEAULIEU, J. J.; DELSANTO, T.; DOWNING, J. A. Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 3–7, 2019.
- DE PRÁ, M. C. et al. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 33–41, 2016.
- FOSSON JOHNSON, S. Methemoglobinemia: Infants at risk. **Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care**, v. 49, n. 3, p. 57–67, 2019.
- HE, S. et al. Effects of temperature on anammox performance and community structure. **Bioresource technology**, v. 260, n. March, p. 186–195, 2018.
- JARAMILLO, F.; DESTOUNI, G. Comment on “planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet”. **Science**, v. 348, n. 6240, p. 1217–c, 2015.
- MAZARI, S. A.; ALABA, P.; SAEED, I. M. Formation and elimination of nitrosamines and nitramines in freshwaters involved in post-combustion carbon capture process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103111, 2019.
- OKABE, S. et al. N₂O emission from a partial nitrification-anammox process and identification of a key biological process of N₂O emission from anammox granules. **Water Research**, v. 45, n. 19, p. 6461–6470, 2011.
- PAULETA, S. R.; CAREPO, M. S. P.; MOURA, I. Source and reduction of nitrous oxide. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 387, p. 436–449, 2019.
- SONTER, L. J. et al. Mining drives extensive deforestation in the Brazilian Amazon. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2017.
- SÖZEN, S.; ORHON, D.; SAN, H. A. A new approach for the evaluation of the maximum specific growth rate in nitrification. **Water Research**, 1996.
- STROUS, M. et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study.pdf. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 50, p. 589–596, 1998.
- STROUS, M.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. **Applied and Environmental Microbiology**, 1999.
- SUDING, K. N. et al. Functional- and abundance-based mechanisms explain diversity loss due to N fertilization. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 2005.
- TIKILILI, P. V.; CHIRWA, E. Searching for indigenous anaerobic ammonium oxidizing (anammox) bacteria in South African habitats: Pretoria region. **Biotechnology and Biotechnological Equipment**, v. 30, n. 6, p. 1097–1105, 2016.
- VAN DONGEN, U.; JETTEN, M. S. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. The SHARON®-Anammox® process for treatment of ammonium rich wastewater. In: Water Science and Technology, **Anais...**2001.
- WANG, Q. et al. Evaluating death and activity decay of Anammox bacteria during anaerobic and aerobic starvation. **Chemosphere**, v. 201, p. 25–31, 2018.