

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM COMPUTACIONAL

Victor Wegner Maus

**Modelagem computacional aplicada ao transporte de contaminantes em águas
subterrâneas**

Juiz de Fora
2011

Victor Wegner Maus

**Modelagem computacional aplicada ao transporte de contaminantes em
águas subterrâneas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Modelagem Computacional.

Orientador: Elson Magalhães Toledo

Coorientador: Luis Paulo da Silva Barra

Juiz de Fora

2011

Maus, Victor Wegner.

Modelagem computacional aplicada ao transporte de contaminantes em águas subterrâneas / Victor Wegner Maus . – 2011.

98 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional)-
Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

Ciência da computação. 2. Poluição da água. 3.
Biorremediação. 4. Isotermas de sorção.I. Título.

CDU 681.3

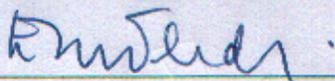
Victor Wegner Maus

**Modelagem computacional aplicada ao transporte de contaminantes em
águas subterrâneas**

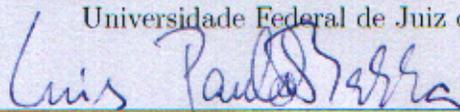
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Modelagem Computacional.

Aprovada em 24 de Fevereiro de 2011.

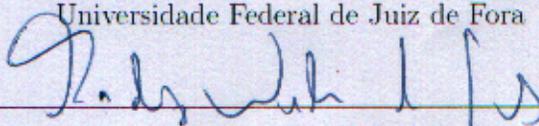
BANCA EXAMINADORA



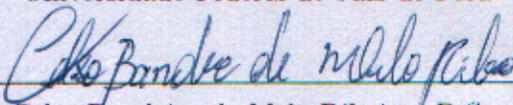
Elson Magalhães Toledo, D.Sc. - Orientador
Laboratório Nacional de Computação Científica
Universidade Federal de Juiz de Fora



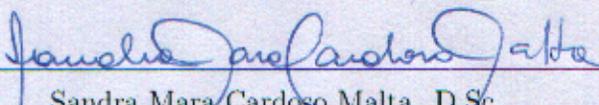
Luis Paulo da Silva Barra, D.Sc. - Coorientador
Universidade Federal de Juiz de Fora



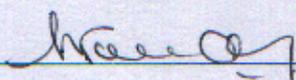
Rodrigo Weber dos Santos, D.Sc.
Universidade Federal de Juiz de Fora



Celso Bandeira de Melo Ribeiro, D.Sc.
Universidade Federal de Juiz de Fora



Sandra Mara Cardoso Malta, D.Sc.
Laboratório Nacional de Computação Científica



Regina Célia Paula Leal Toledo, D.Sc.
Universidade Federal Fluminense

*Dedico este trabalho aos meus
pais Sergio e Janice, meus
irmãos Augusto e Débora e à
minha noiva Diulha.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, que sempre me incentivaram a seguir em frente proporcionando condições que possibilitaram chegar até aqui. Aos meus irmãos, pelo apoio e parceria. À minha noiva Diulha, principalmente, pela compreensão na minha ausência e também por me incentivar a seguir em frente.

Agradeço especialmente aos professores, Elson Magalhães Toledo e Luis Paulo da Silva Barra, não apenas pela orientação, mas por tudo que me ensinaram e, principalmente, pela amizade.

Aos professores Maicon Ribeiro Corrêa, Rodrigo Weber dos Santos e Celso Bandeira de Melo Ribeiro pelo incentivo e apoio no desenvolvimento do trabalho. Agradeço também o apoio dos demais professores, em especial, Carlos Cristiano Hasenclever, Marcelo Lobosco, Henrique Steinherz Hippert, Ciro de Barros Barbosa, Ana Paula Couto da Silva, Michèle Cristina Resende, Flávio de Souza Barbosa e Afonso Celso de Castro Lemonge.

Aos meus professores da graduação Afranio Almir Righes e Adilson Ben da Costa, pelo estímulo a percorrer novos caminhos e pelas grandes contribuições em minha formação.

Aos colegas e amigos do mestrado: Gustavo, Ricardo, Bárbara, Franciane, Caroline, Alexandre, Roger, Anna Paula, Micael, Michelli, Francilene, Aline, Bernardo, Eduardo, Alessandra, Vivi, Patrícia, Wander e Nívea.

À Natália, pela atenção com os alunos do mestrado.

À todos os demais familiares e amigos.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

À Universidade Federal de Juiz de Fora.

Agradeço também a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

*“O pensamento parece uma coisa
à toa, mas como é que a gente
voa quando começa a pensar.”
(Lupicínio Rodrigues)*

RESUMO

Águas subterrâneas são econômica e socialmente importantes e sua contaminação gera grandes preocupações. Nesse sentido a modelagem computacional pode contribuir na gestão de águas subterrâneas e no planejamento da remediação de áreas contaminadas, realizando previsões considerando implicações de diversas alternativas sem o custo de esperar ou colocá-las em prática. O objetivo deste trabalho é estudar modelos matemáticos para os fenômenos envolvidos bem como desenvolver ferramentas numéricas para a simulação computacional que podem auxiliar na prevenção, no controle e na remediação da poluição das águas subterrâneas. Nos experimentos computacionais é simulado o transporte de múltiplas espécies. O problema corresponde a um sistema de equações diferenciais parciais não lineares de advecção-difusão-reação, acopladas pelas reações de biodegradação e sorção em modo de não equilíbrio. A biodegradação é representada pelo modelo cinético de Monod multiplicativo. A sorção, descrita pela isoterma de Freundlich, atua em modo de equilíbrio e não equilíbrio simultaneamente, e ocorre apenas sobre o contaminante. A solução do sistema de EDP's é obtida em dois passos. No primeiro resolve-se o transporte do contaminante e do oxigênio, onde a discretização espacial é realizada pelo método dos elementos finitos e um método da família trapezoidal generalizada para a discretização temporal. O método de Newton é utilizado para tratar a não linearidade gerada pela sorção de equilíbrio no transporte do contaminante. No passo seguinte, as reações são aproximadas pontualmente pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. Os resultados obtidos nos experimentos computacionais são comparados aos resultados de simulações encontradas na literatura. Nas simulações observou-se a influência da inclusão das reações não lineares de biodegradação e sorção de equilíbrio e não equilíbrio ocorrendo simultaneamente. Assim o estudo das interações entre as reações, pode trazer contribuições para a modelagem do transporte de contaminantes em águas subterrâneas.

Palavras-chave: Poluição de solos e aquíferos. Meios porosos. Biorremediação. Cinética Monod multiplicativa. Isotermas de sorção.

ABSTRACT

Groundwater contamination generates large concern related with public health and environmental conservation. The computational modeling can contribute to groundwater management and remediation planning of contaminated areas, making predictions for several scenarios of contamination without the cost of waiting or of putting them into practice. The aim this work is study mathematical models for the phenomena involved and develop numerical tools for the simulation that can assist in the prevention, control and remediation of groundwater pollution. In the computational experiments is simulated the multiple species transport. This problem is modeled for a system of nonlinear partial differential equations, coupled by the biodegradation and sorption reactions. Biodegradation is represented by the multiplicative Monod kinetic model. The sorption is described by the Freundlich isotherm and occur only with the contaminant. The solution of the PDE's sistem is obtained in two steps. In the first resolves the contaminant and oxygen transport, the finite elements method and Crank-Nicolson scheme are respectively used in the spatial and time discretizations. The Newton method is used to treat the non-linearity generated by the sorption equilibrium in the transport of the contaminant. The ordinary differential equations of the reactions is approximated by the fourth-order Runge-Kutta method. Numerical results presented in this work have shown good agreement with solutions introduced by others authors. In the simulations we observed the influence of the inclusion of non-linear reactions of biodegradation and sorption equilibrium and nonequilibrium happening simultaneously. So the study of interactions between the reactions should contribute to the modeling of contaminant transport in groundwater.

Keywords: Pollution of soils and aquifers. Porous media. Bioremediation. multiplicative Monod kinetic. Sorption isotherms.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	MODELAGEM.....	22
2.1	Meios porosos	22
2.2	Mecanismos de transporte em meios porosos	23
2.2.1	<i>Balanco de massa.....</i>	23
2.3	Reações	28
2.3.1	<i>Sorção.....</i>	30
2.3.1.1	<i>Isotermas de sorção.....</i>	32
2.3.2	<i>Biodegradação</i>	34
2.3.2.1	<i>Modelos de biodegradação</i>	36
2.4	Transporte com sorção e biodegradação	39
3	MODELO NUMÉRICO.....	45
3.1	Decomposição de operadores (DO)	45
3.2	Discretização da primeira etapa da DO: Transporte	48
3.3	Discretização da segunda etapa da DO: Reações	53
3.4	Implementação	54
4	EXPERIMENTOS COMPUTACIONAIS	56
4.1	Modelos	56
4.2	Cenários	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1	Experimentos 1D	65
5.1.1	<i>Efeito da sorção durante o transporte.....</i>	65
5.1.2	<i>Sorção de equilíbrio linear versus sorção de equilíbrio não linear</i>	66
5.1.3	<i>Sorção em modo de equilíbrio versus sorção em modo de não equilíbrio</i>	69
5.1.4	<i>Sorção de equilíbrio e não equilíbrio simultâneas.....</i>	72
5.1.5	<i>Efeito da sorção na biodegradação.....</i>	74

5.2 Experimentos 2D	82
6 CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS	90

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1.1	Exemplos de contaminação das águas subterrâneas (Adaptado de Bear & Cheng, 2010 [4]).	16
2.1	Ilustração de um meio poroso.	22
2.2	Volume de controle representativo Ω	24
2.3	Comportamento da Isoterma de Freundlich, equação (2.38), com $k_{f_j} = 1$ e valores de p_f indicados na legenda.	33
2.4	Comportamento da Isoterma de Langmuir, equação (2.39), com $k_{l_j} = 1$ e valores de Q_j^0 indicados na legenda.	34
3.1	Esquema representativo da metodologia da decomposição de operadores (Adaptado de Odencrantz, 1991 [14]).	46
4.1	Ilustração do domínio bidimensional com condições de contorno.	60
4.2	Ilustração do domínio unidimensional com condições de contorno.	60
5.1	Soluções analíticas e numéricas para os problemas: não reativo (vermelha), sob influência da sorção de equilíbrio com isoterma não linear (azul), e com isoterma linear (preto) nos tempos de 10, 30, 50 e 80 dias (da esquerda para a direita).	66
5.2	Curva característica do transporte para 1,0 m, 3,5 m e 6,0 m de distâncias da fonte, para o transporte não reativo (vermelhas) e sob influência da reação de sorção instantânea com isoterma não linear (azul) e linear (preto). . . .	67
5.3	Transporte com reações de sorção em modo de equilíbrio linear (vermelha) e não linear (preto), nos tempos de 0, 2, 6, e 12 dias (da esquerda para a direita).	68
5.4	Comparação entre os modelos de transporte com sorção de equilíbrio (Modelo 2) e transporte com sorção de não equilíbrio (Modelo 3) para o Cenário 1 nos tempos de 10, 30, 50 e 80 dias (da esquerda para a direita).	70

5.5	Comparação entre os modelos de transporte com sorção em modo de equilíbrio (vermelha) e em modo de não equilíbrio (preto) para o Cenário 2, nos tempos de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 15 dias (da esquerda para a direita).	71
5.6	Comparação entre os modelos de transporte com sorção não linear em modo de equilíbrio (vermelha) e em modo de equilíbrio junto com não equilíbrio (preto), nos tempos de 0, 2, 6, e 10 dias (da esquerda para a direita).	73
5.7	Perfis de concentração obtidos pela simulação do Modelo 5 com isoterma linear (preto) e não linear (vermelho) para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).	75
5.8	Perfis de concentração obtidos pela simulação do Modelo 6 com isoterma linear para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).	77
5.9	Perfis de concentração obtidos pela simulação do Modelo 6 com isoterma não linear para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).	78
5.10	Comparação entre os perfis de concentração obtidos pela simulação dos Modelos 5 e 6 com isoterma não linear para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).	80
5.11	Perfis de concentração obtidos pela simulação do Modelo 7 com isoterma linear (preto) e não linear (vermelha) para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).	81
5.12	Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 6 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma não linear para o Cenário 5 aos 20 dias.	83
5.13	Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 7 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma não linear para o Cenário 5 aos 20 dias.	83
5.14	Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 6 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma não linear para o Cenário 5 aos 60 dias.	84

5.15 Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 7 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma não linear para o Cenário 5 aos 60 dias.	84
5.16 Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 6 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma linear para o Cenário 5 aos 20 dias.	86
5.17 Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 7 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma linear para o Cenário 5 aos 20 dias.	86
5.18 Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 6 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma linear para o Cenário 5 aos 60 dias.	87
5.19 Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 7 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma linear para o Cenário 5 aos 60 dias.	87

LISTA DE TABELAS

4.1	Modelos propostos para as simulações computacionais.	56
4.2	Parâmetros utilizados nos cenários de representação unidimensional e bidimensional.	61
5.1	Parâmetros para simulação do Modelo 6 para o Cenário 4.	76

1 INTRODUÇÃO

Águas subterrâneas representam uma importante reserva de água doce para atender demandas como o abastecimento humano, dessedentação animal, irrigação, indústria e lazer. Contudo os diversos usos das águas estão condicionados ao atendimento de padrões de qualidade, principalmente, quando utilizadas para o consumo humano. Deste modo, a possível contaminação deste tipo de água gera grandes preocupações relacionadas a saúde pública e a conservação ambiental.

No Brasil, recentemente, em 03 de abril de 2008, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou a Resolução nº 396 [1], que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento, prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas. Nesta resolução são apresentados os valores máximos de concentração permitidos para os parâmetros de qualidade da água com maior probabilidade de ocorrência para cada um dos usos considerados preponderantes. Segundo essa Resolução, quaisquer tipos de disposição de resíduos ou efluentes nos solos não poderão conferir às águas subterrâneas características em desacordo com o seu enquadramento.

As atividades antrópicas geram resíduos e efluentes que podem variar o grau de toxicidade de acordo com os insumos utilizados e processos empregados. A instalação de atividades potencialmente poluidoras em áreas de recarga de águas subsuperficiais representam um grande risco à manutenção da qualidade desse recurso. Assim, a questão da qualidade das águas de subsuperfície vem se tornando cada vez mais importante no gerenciamento dos recursos hídricos [2].

O acondicionamento inadequado de resíduos sólidos sanitários ou industriais (Figura 1.1, a), o lançamento de efluentes sem tratamento prévio ou o vazamentos em dutos e tanques de armazenamento de combustíveis (Figura 1.1, b), são ocorrências que podem levar à contaminação dos solos e águas subterrâneas. Segundo o Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB) [3], o lixiviado gerado nos aterros sanitários, por exemplo, pode conter matéria orgânica solubilizada, nutrientes como nitrogênio e fósforo, ácidos orgânicos voláteis, metais pesados como cádmio, zinco e mercúrio, e organoclorados provenientes do descarte de inseticidas e/ou agrotóxicos, além de microrganismos. Quando lançado diretamente no ambiente o lixiviado de aterro sanitário pode causar danos,

principalmente, aos recursos hídricos. Esse tipo de efluente pode causar a eutrofização de corpos hídricos, ou seja, pode proporcionar um aporte de nutrientes como nitrogênio e fósforo aumentando a produção de biomassa e reduzindo a quantidade de oxigênio dissolvido, alterando as condições do ambiente aquático de aeróbio para anaeróbio.

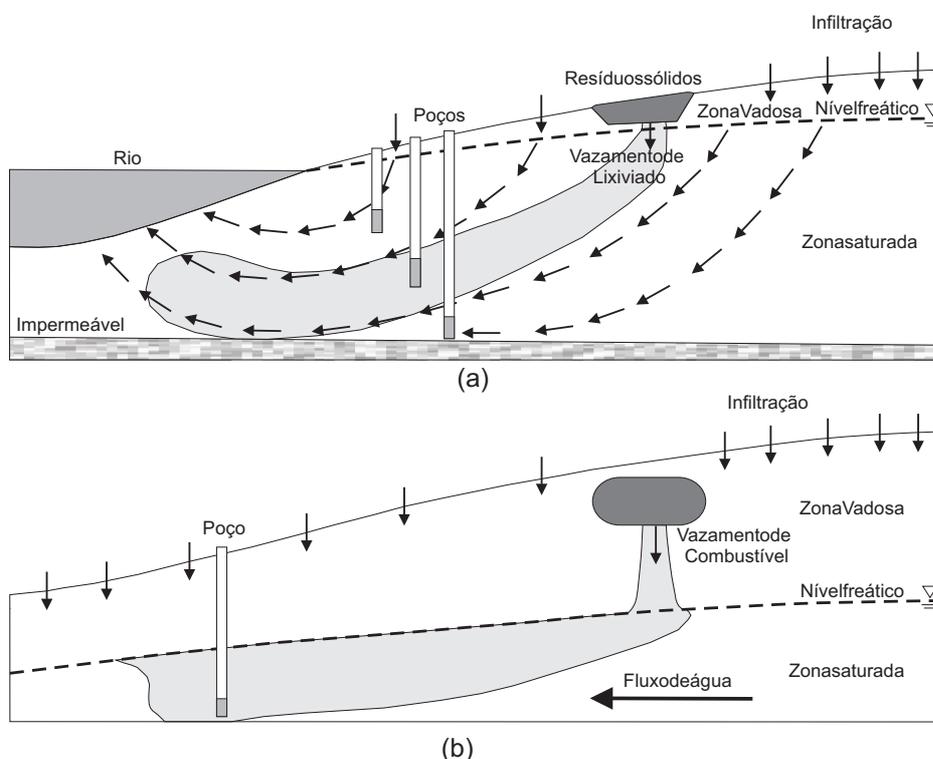


Figura 1.1: Exemplos de contaminação das águas subterrâneas (Adaptado de Bear & Cheng, 2010 [4]).

No caso do vazamento de combustíveis automotivos, os compostos de maior interesse para a saúde pública são os hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos). Esses compostos têm reconhecida toxicidade e mobilidade em ambientes de subsuperfície [5, 6, 7]. A identificação de vazamentos de derivados do petróleo é fundamental, principalmente, próximo de áreas onde as águas subterrâneas são usadas como fonte de abastecimento para o consumo humano. Entretanto, normalmente o armazenamento de combustíveis é feito em tanques subterrâneos o que dificulta a identificação de possíveis vazamentos.

Nesse sentido, buscam-se representações mais fiéis dos fenômenos que governam o transporte de substâncias naturais ou antrópicas, presentes em águas de subsuperfície. A geração de conhecimento sobre a evolução dessas substâncias em ambientes subterrâneos pode auxiliar na elaboração das políticas de gerenciamento de recursos hídricos, visando

à prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas bem como fornecer orientação para a remediação de áreas já contaminadas. O estudo dos mecanismos que governam esse fenômeno, que é de interesse para a engenharia ambiental, requer conhecimento multidisciplinar. A modelagem matemática e simulação computacional podem então ser utilizadas como ferramentas de auxílio na compreensão e previsão da migração de contaminantes em ambientes subsuperficiais.

No Brasil, o enquadramento dos corpos hídricos em classes segundo os usos preponderantes é um instrumento da Política Nacional de Recursos Hídricos [8]. As águas subterrâneas também estão sujeitas a esse enquadramento e devem ter os valores de alguns parâmetros dentro das faixas estipuladas para a classe na qual foram enquadradas [1].

Em levantamentos que precedem a instalação de um empreendimento potencialmente poluidor, por exemplo, a simulação computacional pode auxiliar prevendo alterações nas concentrações de contaminantes em eventos de vazamentos ou disposição inadequada de efluentes e resíduos, apontando quais medidas preventivas devem ser adotadas antes da instalação do empreendimento, ou indicando que o local não é apropriado para sua instalação.

Uma grande variedade de técnicas físicas, químicas e biológicas têm sido utilizada na remoção ou atenuação de contaminantes presentes em solos e águas subterrâneas. Processos de oxidação química são empregados frequentemente em locais com elevadas concentrações de contaminante, pois promovem uma rápida degradação dos mesmos. Esses processos também podem ser utilizados como uma etapa de pré-tratamento, promovendo melhores condições para o emprego de outras técnicas, como os tratamentos biológicos. Dentre os processos de oxidação química, os processos oxidativos avançados (POAs) destacam-se como uma alternativa promissora, já que têm potencial para destruir em curtos períodos de tempo contaminantes considerados de difícil degradação [9]. Os reagentes de Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}), por exemplo, possuem reconhecida eficiência na remoção de contaminantes em solos, onde a presença natural de espécies de ferro possibilita o uso da técnica de Fenton apenas pela adição do agente oxidante (peróxido de hidrogênio) [6, 10].

A biorremediação é um processo utilizado para a remediação de áreas contaminadas, pelo qual, os contaminantes são degradados por microrganismos de ocorrência natural ou introduzidos artificialmente (microrganismos cultivados). Em ambientes subsuperficiais,

geralmente, encontram-se bactérias, fungos, algas e protozoários [11], dos quais as bactérias são as mais importantes para a degradação de contaminantes em águas subterrâneas [9]. No processo de degradação biológica os compostos orgânicos (doador de elétrons) são oxidados, perdendo elétrons para um acceptor final (acceptor de elétrons). Diferentes substâncias podem ser utilizadas como acceptor de elétrons. Dentre elas, pode-se citar: oxigênio (O_2), íon nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}), entre outras [12]. Em alguns casos é conveniente o uso do oxigênio como acceptor de elétrons, pois os produtos finais da biodegradação aeróbia são o dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), que são inertes no meio. Entretanto, devido a baixa solubilidade do oxigênio e do seu rápido consumo pelos organismos aeróbios pode ser necessária a injeção de oxigênio no meio. Outra alternativa é utilizar a bioestimulação anaeróbia [7], cujos produtos podem ser: o íon nitrito (NO_2^-), óxido nitroso ($N_2O_2^-$), nitrogênio gasoso (N_2), ácido sulfídrico (H_2S), metano (CH_4), entre outros, dependendo do microrganismo e do receptor de elétrons por esse utilizado [12].

A técnica de atenuação natural para a degradação dos contaminantes é um processo passivo, ou seja, os contaminantes são degradados ou imobilizados por processos naturais de diversas naturezas sem a intervenção humana. Nesse caso, a destruição dos contaminantes de interesse é realizada, principalmente, pela ação de microrganismos [9]. Na atenuação natural, bem como nas demais técnicas, o monitoramento da área contaminada e a previsão da evolução da pluma de contaminação são imprescindíveis para evitar que águas contaminadas sejam utilizadas, principalmente, no abastecimento para consumo humano. Assim, a modelagem matemática e a simulação computacional mostram-se, claramente, como instrumentos de auxílio na previsão da evolução da contaminação, no desenvolvimento de tecnologias de remediação e no planejamento e escolha da técnica para a remediação de uma determinada área contaminada.

Os modelos permitem a simulação de diversos cenários em função das mudanças ambientais ou intervenções antrópicas, auxiliando na tomada de decisão. Além disso, a modelagem de problemas ambientais contribui para uma melhor compreensão dos mecanismos que governam os fenômenos naturais associados.

A modelagem do transporte de contaminantes em ambiente subsuperficial envolve propriedades hidrodinâmicas de fluxo no meio e reações (geração e/ou consumo) das substâncias transportadas. A evolução da concentração das substâncias é governada

por mecanismos físicos de advecção e dispersão hidrodinâmica além de reações que podem ser de natureza física, química ou biológica, dependendo das características da substância e do meio. Para os contaminantes orgânicos o principal fator de reação são os processos biológicos [13]. Além desse, devido à grande área interfacial entre o fluido (água) e os sólidos (solo ou rocha), podem atuar também mecanismos de transferência de massa das substâncias entre o fluido e os sólidos (sorção/dessorção, comumente chamado simplesmente de sorção) [14, 15].

Diferentes tipos de modelos de taxa de biodegradação e sorção são empregados para o transporte de contaminantes na subsuperfície. Os mecanismo de reação ocorrem simultaneamente durante o transporte e podem possuir comportamento não linear. Para sorção, segundo Barry et al. [13] os dois modelos mais comumente usados são o modelo de equilíbrio local e o modelo cinético de primeira ordem. Já para a biodegradação, os modelos de cinética Monod apresentam-se como os mais adequados para descrever a degradação de uma ampla variedade de substâncias em águas subterrâneas sob as mais diversas condições ambientais [13, 16].

Existem vários estudos numéricos sobre o transporte de contaminantes em subsuperfície. Alguns estudos apresentam modelos desconsiderando o acoplamento entre os processos reativos de sorção e biodegradação ou ainda desconsiderando que os dois processos possam ter comportamento não linear. Na literatura encontram-se alguns modelos representando apenas reações de degradação [17, 18, 19, 20], considerando apenas sorção de equilíbrio [21] ou sorção de não equilíbrio [22]. Outros trabalhos apresentam modelos com cinéticas de sorção em equilíbrio e não equilíbrio acopladas [23, 24, 25, 26, 27], contudo, desconsideram as reações de decaimento da biodegradação.

Modelos mais completos, levando em conta biodegradação e sorção de equilíbrio acopladas podem ser encontrados em [14, 28, 29, 30, 31, 32] ou ainda utilizando sorção de não equilíbrio ao invés da sorção em modo de equilíbrio [33]. O acoplamento entre biodegradação linear, sorção de equilíbrio e não equilíbrio também são encontrados na literatura [34, 35, 36]. Contudo, modelos lineares de biodegradação podem levar a erros significativos na predição do comportamento da pluma de contaminação [37]. Além disso, modelos de sorção lineares mostram-se inadequados para descrever muitos sistemas subsuperficiais, ao passo que modelos não lineares como o de Freundlich revelam-se mais adequados para a maioria dos sistemas [13]. Um modelo englobando reações não lineares,

com cinética Monod de biodegradação, sorção em modo de equilíbrio e sorção em modo de não equilíbrio ocorrendo simultaneamente, abordando o caso unidimensional, pode ser encontrado nos trabalhos de Couto, 2006 [38] e Couto & Malta, 2008 [39].

Os modelos de transporte apresentados neste trabalho são obtidos a partir do balanço de massa na escala macroscópica do volume elementar representativo. Este problema é representado por um sistema de equações diferenciais parciais não lineares de advecção-difusão-reação, acopladas pelas reações de biodegradação e de sorção em modo de não equilíbrio. Leva-se em conta no modelo que a biomassa está fixa na fase sólida, ou seja, apenas o doador e o aceptor de elétrons são transportados pelo fluxo hidrodinâmico (advecção e dispersão hidrodinâmica).

No modelo adota-se que os microrganismos são estritamente aeróbios, ou seja, utilizam o oxigênio como aceptor final de elétrons. A biodegradação é representada por uma cinética Monod dual, na qual ambos os substratos, o contaminante (doador de elétrons) e o oxigênio (aceptor de elétrons), contribuem para controlar o crescimento da biomassa do sistema. Apesar da biomassa estar aderida à fase sólida, as concentrações dos substratos disponíveis para os microrganismos são somente aquelas dissolvidas na água. A sorção, fenômeno de troca de massa entre as fases, ocorre de duas formas simultaneamente durante o transporte, uma em modo de equilíbrio local e outra modelada por uma cinética de primeira ordem, ambas descritas pela isoterma de Freundlich.

Tendo em vista que as escalas de tempo das reações são, normalmente, menores do que as do transporte-advectivo-difusivo, aplica-se uma metodologia de decomposição de operadores (DO) [14, 40, 39]. Deste modo, o problema é resolvido em dois passos: no primeiro resolve-se o problema do transporte do contaminante e do oxigênio e, posteriormente, com um passo de tempo menor resolvem-se pontualmente as reações. Mesmo com a aplicação da decomposição de operadores, o termo da reação de sorção em modo de equilíbrio permanece acoplado à EDP do transporte. Assim, no primeiro passo, tem-se duas equações diferenciais parciais (EDP's) independentes, uma linear representando o transporte do aceptor de elétrons e a outra não linear para o doador de elétrons. Na segunda etapa, resolve-se um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) não lineares acopladas representando as reações de biodegradação e sorção em modo de não equilíbrio.

O sistema de EDP's é aproximado utilizando o método dos elementos finitos para

a discretização espacial aliado a um método da família trapezoidal generalizada para a discretização temporal [41, 42]. O método de Newton [43] foi utilizado para tratar a não linearidade gerada pela sorção de equilíbrio no problema do transporte do doador de elétrons. No segundo passo da decomposição de operadores, o sistema de EDO's das reações foi aproximado por um método de Runge-Kutta de quarta ordem [43, 44].

Neste trabalho investiga-se o transporte de contaminantes orgânicos em ambientes subterrâneos saturados sob influência das reações não lineares de biodegradação e sorção em modo de equilíbrio e não equilíbrio. Dessa forma, a principal finalidade deste trabalho é contribuir no desenvolvimento de modelos matemáticos e ferramentas numéricas para simulação computacional visando sua utilização na prevenção, remediação e controle da poluição das águas subterrâneas. Assim, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- i. Discutir alguns dos diferentes tipos de modelos para reações de biodegradação e sorção acoplados ao transporte em ambientes subsuperficiais saturados;
- ii. Apresentar uma ferramenta computacional para a solução do problema do transporte reativo em um domínio bidimensional;
- iii. Verificar o código desenvolvido comparando suas respostas com resultados, analíticos e numéricos disponíveis na literatura;
- iv. Investigar através de simulações a influência dos parâmetros associados às reações de biodegradação e sorção em domínios bidimensionais.

O trabalho está organizado em seis capítulos. No Capítulo 2 são discutidos os mecanismos envolvidos no transporte de solutos em meios porosos. Nesse capítulo, primeiramente, demonstra-se a obtenção das equações gerais para o transporte advectivo-difusivo em meios porosos. Posteriormente, são discutidos os fenômenos reativos de sorção e biodegradação, apresentando alguns modelos clássicos na representação desses fenômenos. No Capítulo 3 aborda-se a metodologia da decomposição de operadores (DO) utilizada na aproximação numérica do problema. Os métodos empregados na discretização das duas etapas da decomposição de operadores também são apresentados neste capítulo. No Capítulo 4 são apresentados modelos e cenários utilizados nas simulações numéricas. Resultados referentes aos experimentos computacionais unidimensionais e bidimensionais são apresentados e discutidos no Capítulo 5. E finalmente, no Capítulo 6 algumas conclusões são apresentadas.

2 MODELAGEM

Neste capítulo abordam-se os mecanismos envolvidos no transporte de solutos em meios porosos. Inicialmente, apresentam-se algumas definições sobre meios porosos, e partindo da lei do balanço de massa na escala macroscópica do volume elementar representativo, demonstra-se a obtenção da equação geral para o transporte advectivo-difusivo em meios porosos. Posteriormente, são apresentados os fenômenos reativos de sorção e biodegradação que podem influenciar no transporte. No final do capítulo apresenta-se um modelo contemplando reações de biodegradação e sorção em modo de equilíbrio e não equilíbrio acopladas ao transporte advectivo-difusivo.

2.1 Meios porosos

Solos e rochas são meios porosos que contem um certo percentual de espaços vazios (poros) que podem ser ocupados por água ou outros fluidos. Na Figura 2.1 pode observar uma ilustração de um meio poroso com um fluido ocupando os espaços vazios. Uma importante propriedade dos meios porosos é a conectividade dos poros, que permite o deslocamento dos fluidos através do meio poroso. Desta forma, a porosidade pode ser dividida em porosidade total e porosidade efetiva, sendo a última de maior interesse em problemas de transporte, pois representa a fração de espaços vazios interconectados, ou seja, que permitem o deslocamento dos fluidos [45, 46].

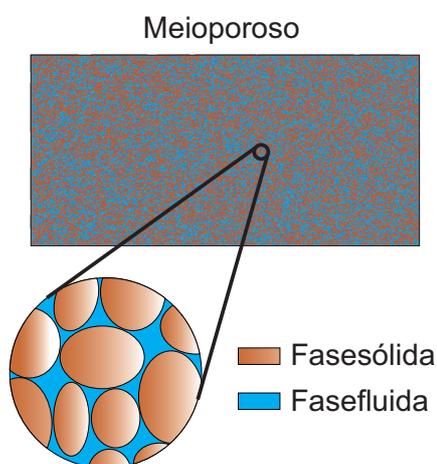


Figura 2.1: Ilustração de um meio poroso.

Água subterrânea é o termo usado para definir toda a água encontrada abaixo da superfície. Essa água pode ocorrer ocupando parcialmente ou totalmente os espaços vazios, estando contida em zonas não saturadas ou saturadas, respectivamente. Nas zonas não saturadas somente uma parcela dos poros é ocupada pela água, o restante é preenchido por ar.

O movimento da água em meios porosos é proporcional ao gradiente hidráulico e a condutividade. A condutividade indica a habilidade que o fluido tem de deslocar-se no meio poroso, esta propriedade não depende apenas do fluido, sendo uma combinação das propriedades do meio poroso e do fluido que escoar através desse.

2.2 Mecanismos de transporte em meios porosos

O transporte de solutos em meios porosos pode ser dividido em dois subproblemas. O primeiro é a determinação de um campo de velocidades (macroscópico), definido a seguir como velocidade de Darcy [46]. A segunda etapa, já com o campo de velocidades conhecido, consiste em determinar a evolução da concentração dos solutos de interesse. Neste trabalho assume-se, como simplificação do problema, que o campo de velocidade é conhecido e constante em todo o domínio, resolvendo-se apenas o problema do transporte.

O movimento de contaminantes em ambientes subterrâneos não depende apenas do fluxo de fluido no qual a substância está dissolvida, mas também de outros processos físicos, químicos e biológicos. Segundo Marsily [45], são três os principais mecanismos de migração: advecção, difusão molecular e dispersão mecânica. Contudo podem existir mecanismos reativos capazes de influenciar no deslocamento das substâncias em um meio poroso, modificando o balanço de massa durante o transporte. Essas reações podem ocorrer devido a mecanismos físicos, geoquímicos, radiológicos e biológicos.

2.2.1 Balanço de massa

O desenvolvimento da equação do transporte de solutos em meios porosos envolve as leis de conservação da massa, momento e energia [46, 45, 47]. Entretanto, neste trabalho considera-se que o meio encontra-se sob condições isotérmicas, e que o campo de velocidades é conhecido em todo o domínio, assim, as únicas equações que precisam ser desenvolvidas são as referentes ao balanço de massa e reações.

Para um volume de controle representativo de um meio poroso Ω com fronteira $\partial\Omega$ (Figura 2.2), o balanço de massa da substância, ou espécie, j dissolvida na fase α é dado pela equação 2.1.

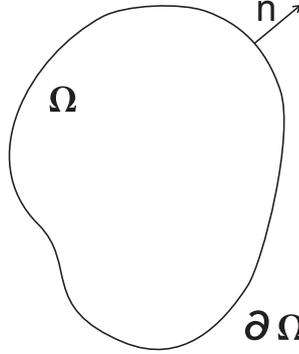


Figura 2.2: Volume de controle representativo Ω .

$$\frac{d}{dt}M_j^\alpha = -\dot{m}_j^\alpha + \int_{\Omega} R_j^\alpha dV \quad (2.1)$$

Onde, o termo do lado esquerdo representa a variação da quantidade de massa do soluto j na fase α dentro do domínio Ω . No lado direito da equação 2.1, o primeiro termo representa o fluxo mássico do soluto j na fase α que atravessa a fronteira $\partial\Omega$ e o segundo uma fonte ou sumidouro de soluto j na fase α [48].

Para o desenvolvimento das equações macroscópicas do transporte, substituí-se a quantidade de massa M_j^α [M], pela concentração volumétrica média relativa ao volume total [$M L^{-3}$], que é escrita em termos de concentração em cada fase. Assim, definindo V e V_α como volume total e volume ocupado pela fase α em [L^3], respectivamente, escreve-se:

$$\frac{M_j^\alpha}{V} = \frac{M_j^\alpha}{V_\alpha} \frac{V_\alpha}{V} = C_j^\alpha \phi_\alpha \quad (2.2)$$

onde a concentração do soluto j na fase α é dada por,

$$C_j^\alpha = \frac{M_j^\alpha}{V_\alpha} \quad (2.3)$$

e a fração volumétrica, da fase α relativa ao volume total por,

$$\phi_\alpha = \frac{V_\alpha}{V} \quad (2.4)$$

Reescrevendo o balanço de massa, equação (2.1), para a concentração volumétrica definida acima:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} (C_j^\alpha \phi_\alpha) dV + \int_{\partial\Omega} (C_j^\alpha \phi_\alpha \mathbf{v}_j^\alpha) \cdot \mathbf{n} dA = \int_{\Omega} R_j^\alpha dV \quad (2.5)$$

onde, aplicando-se a regra de Leibnitz e o teorema da divergência, ao primeiro e ao segundo termo do lado esquerdo, respectivamente, tem-se

$$\int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (C_j^\alpha \phi_\alpha) dV + \int_{\Omega} \nabla \cdot (C_j^\alpha \phi_\alpha \mathbf{v}_j^\alpha) dV = \int_{\Omega} R_j^\alpha dV \quad (2.6)$$

que remete a seguinte forma pontual para o balanço de massa do soluto j na fase α :

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_j^\alpha \phi_\alpha) + \nabla \cdot (C_j^\alpha \phi_\alpha \mathbf{v}_j^\alpha) = R_j^\alpha \quad (2.7)$$

Assumindo que a velocidade \mathbf{v}_j^α é uma combinação de duas componentes, uma de fluxo advectivo (\mathbf{v}^α), que representa a velocidade da fase α e a outra de fluxo difusivo (\mathbf{u}_j^α) representando a velocidade do soluto j em relação à fase α [46, 45], chega-se a:

$$\mathbf{v}_j^\alpha = \mathbf{v}_\alpha + \mathbf{u}_j^\alpha \quad (2.8)$$

assim, reescrevendo o balanço de massa pontual, encontra-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_j^\alpha \phi_\alpha) + \nabla \cdot (C_j^\alpha \phi_\alpha \mathbf{v}_\alpha) + \nabla \cdot (C_j^\alpha \phi_\alpha \mathbf{u}_j^\alpha) = R_j^\alpha \quad (2.9)$$

O terceiro termo do lado esquerdo da equação (2.9) representa o fluxo de dispersão da substância j em relação a fase α . O vetor de dispersão resultante depende da magnitude do fluxo da fase α e do gradiente de concentração na direção desse fluxo [49]. Esse termo tem sinal negativo, pois o movimento ocorre das áreas de maior concentração para as de menor concentração. Assim, a equação geral para o transporte em um meio poroso tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_j^\alpha \phi_\alpha) + \nabla \cdot (C_j^\alpha \phi_\alpha \mathbf{v}_\alpha) - \nabla \cdot (\mathbf{D}_j^\alpha \nabla C_j^\alpha) = R_j^\alpha \quad (2.10)$$

onde, \mathbf{D}_j^α é um tensor de dispersão somado a um coeficiente de difusão molecular d_j^α ,

ambos dados em $[L^2 T^{-1}]$.

Considerando a hipótese de que a matriz porosa é rígida e encontra-se saturada pelo fluido, ou seja, no domínio encontram-se apenas duas fases que ocupam frações volumétricas constantes ao longo do tempo ($\alpha = f, s$), pode-se definir que:

$$\phi_f + \phi_s = 1 \quad (2.11)$$

Desta forma, conhecendo apenas a porosidade do meio (ϕ) pode-se determinar as frações volumétricas ocupadas por cada uma das fases presentes:

$$\phi_f = \phi \quad (2.12)$$

e

$$\phi_s = 1 - \phi \quad (2.13)$$

Além disso assumindo que a velocidade média do fluido no meio poroso $[L T^{-1}]$ é dada pela Lei Darcy, a seguinte relação é adotada:

$$\mathbf{v}_d = \phi \mathbf{v}_\alpha \quad (2.14)$$

onde, \mathbf{v}_d é a velocidade de Darcy. Com essas hipóteses, reescrevendo a equação (2.10) para $\alpha = f$, chega-se a:

$$\phi \frac{\partial C_j^f}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_j^f + C_j^f \nabla \cdot \mathbf{v}_d - \nabla \cdot (\mathbf{D}_j \nabla C_j^f) = R_j^f \quad (2.15)$$

Sendo ainda o fluido incompressível e desconsiderando quaisquer tipos de reação sobre o mesmo, tem-se:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_d = 0 \quad (2.16)$$

assim, pode-se escrever a seguinte equação para o transporte de um soluto j diluído na

fase fluida:

$$\phi \frac{\partial C_j^f}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_j^f - \nabla \cdot (\mathbf{D}_j \nabla C_j^f) = R_j^f \quad (2.17)$$

Em se tratando de um fluxo de fluido uniforme e orientado na direção x , podemos escrever o tensor de dispersão hidrodinâmica \mathbf{D}_j para três dimensões da seguinte forma,

$$\mathbf{D}_j = \begin{bmatrix} D_{jL} & 0 & 0 \\ 0 & D_{jT} & 0 \\ 0 & 0 & D_{jT} \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

onde, os componentes D_{jL} e D_{jT} , são combinações do coeficiente de difusão molecular com a dispersão transversal e longitudinal ao fluxo de fluido, respectivamente [45, 49], ou seja:

$$D_{jL} = \phi d_j + \beta_{L_j} |\mathbf{v}_d| \quad (2.19)$$

$$D_{jT} = \phi d_j + \beta_{T_j} |\mathbf{v}_d| \quad (2.20)$$

onde, d_j é o coeficiente de difusão molecular [$L^2 T^{-1}$], β_{L_j} e β_{T_j} são a dispersividade longitudinal e transversal ao fluxo [L], respectivamente. $|\mathbf{v}_d|$ representa a magnitude do vetor de fluxo de fluido [$L T^{-1}$].

Para a avaliação da evolução da concentração de soluto na fase sólida, além da hipótese de que a matriz porosa é rígida, também assume-se que não existe dispersão da j -ésima substância quando esta estiver aderida na fase sólida. Desta forma, como $\mathbf{v}_s = 0$ e $\mathbf{D}_j^s = 0$, partindo da equação (2.10), pode-se escrever a seguinte equação para o balanço pontual de massa do soluto j na fase sólida:

$$(1 - \phi) \frac{\partial C_j^s}{\partial t} = R_j^s \quad (2.21)$$

Existem diferentes formas de representação das equações que governam o transporte de substâncias em águas subterrâneas. Simplificações como a divisão das equações (2.17) e (2.21) por ϕ e $(1 - \phi)$, respectivamente, é a mais comumente encontrada na literatura

[14, 24, 26, 28, 30, 35, 39, 50]. Entretanto, para manter em evidência os parâmetros utilizados nas equações envolvidas no problema, neste trabalho são evitadas simplificações.

2.3 Reações

As reações que exercem influência no transporte de uma substância em um meio poroso podem ter natureza física, geoquímica, radiológica e biológica [45]. Essas interações reativas têm grande importância no estudo da migração de contaminantes em meios subsuperficiais, já que alteram o comportamento da evolução da contaminação durante o seu deslocamento [13, 15, 39, 51, 4]. Dependendo da reação a quantidade total de massa das substâncias no sistema, pode ou não manter-se constante, ou seja, podem ser conservativas ou não conservativas.

Tratando-se do transporte de substâncias orgânicas, a biodegradação é o principal fator de decaimento de massa [13]. Esse processo consiste em reações oxidação/redução (redox), ou seja, reações entre duas substâncias, onde uma é oxidada (adição de oxigênio) e outra é reduzida (remoção de oxigênio). Nas reações redox intermediadas biologicamente, os compostos orgânicos são as substâncias oxidadas, perdendo elétrons para um aceptor final, que é reduzido. Assim, os contaminantes orgânicos oxidados por organismos vivos transformam-se em diferentes compostos que podem variar de acordo com as características ambientais do meio.

Em ambientes subsuperficiais existe uma grande área interfacial entre o fluido e os sólidos. Deste modo, durante o transporte podem atuar diversos mecanismos de transferência de massa das substâncias entre as fases [14]. O fenômeno de sorção/dessorção, chamado simplesmente de sorção, é uma forma genérica de tratar as trocas entre as fases fluida e sólida, pois dependendo das interações e da liberdade com que as substâncias migram de uma fase para outra pode-se distinguir fenômenos de diferentes naturezas [15].

Os termos do lado direito das equações (2.17) e (2.21) representam as interações reativas que agem durante o transporte. Supondo que duas formas de reação atuam no sistema, biodegradação e sorção, temos

$$R_j^\alpha = R_j^{\alpha s} + R_j^{\alpha bio} \quad (2.22)$$

onde, $R_j^{\alpha s}$ e $R_j^{\alpha bio}$ representam: a reação de sorção e a biodegradação da espécie j na fase α , respectivamente.

Deste ponto em diante assume-se que as espécies de biomassa existentes no meio são representadas pelo índice i e os substratos, substâncias utilizadas no crescimento biológico, são representados pelo índice j . Em um meio poroso as espécies podem ocorrer em ambas as fases, e em alguns casos em concentrações desprezíveis em uma delas. As espécies de microrganismos, por exemplo, encontram-se em sua grande maioria apenas aderida à fase sólida, ou seja, $C_i^f \approx 0$, que implica em $R_i^{fbio} \approx 0$ e $R_i^{ss} \approx 0$. Entretanto, as concentrações dos substratos disponíveis para o crescimento dos microrganismos são somente aquelas dissolvidas na fase fluida [38]. Isto é, substâncias sorvidas na fase sólida geralmente não podem ser utilizadas pelos organismos, logo $R_j^{sbio} = 0$. Deste modo, a concentração da i -ésima espécie de biomassa na fase sólida é decorrente exclusivamente das reações de consumo biológico dos substratos dissolvidas na fase fluida, tal que

$$R_i^{sbio} = - \sum_j R_j^{fbio} \quad (2.23)$$

Cabe ressaltar que as reações biológicas de consumo dos substratos (R_j^{fbio}) não são reversíveis e as substâncias utilizadas pelos microrganismos são transformadas em diferentes compostos, que são desconsiderados nessa modelagem. Portanto, os substratos encontradas na fase sólida são provenientes unicamente da reação de sorção, da tal forma que,

$$R_j^{fs} = -R_j^{ss} \quad (2.24)$$

Assim, a partir das equações (2.17) e (2.21) e das observações feitas acima, escreve-se o transporte do j -ésimo substrato e da i -ésima espécie de biomassa, como,

$$\phi \frac{\partial C_j^f}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_j^f - \nabla \cdot (\mathbf{D}_j \nabla C_j^f) = R_j^{fbio} + R_j^{fs} \quad (2.25)$$

$$(1 - \phi) \frac{\partial C_j^s}{\partial t} = R_j^{ss} \quad (2.26)$$

$$(1 - \phi) \frac{\partial C_i^s}{\partial t} = R_i^{sbio} \quad (2.27)$$

Por simplificação da notação, substituem-se C_j^f , C_j^s e C_i^s por C_j , S_j e B_i , respectivamente. Então reescreve-se o sistema de equações para o transporte como

$$\phi \frac{\partial C_j}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_j - \nabla \cdot (\mathbf{D}_j \nabla C_j) = R_j^{fbio} + R_j^{fs} \quad (2.28)$$

$$(1 - \phi) \frac{\partial S_j}{\partial t} = R_j^{ss} \quad (2.29)$$

$$(1 - \phi) \frac{\partial B_i}{\partial t} = R_i^{sbio} \quad (2.30)$$

2.3.1 Sorção

Nos sistemas subsuperficiais geralmente ocorrem reações de sorção na interface entre as fases. Pode-se distinguir duas grandes categorias do fenômeno de sorção/dessorção (chamada simplesmente de sorção): a adsorção e a absorção. Na adsorção a acumulação de soluto geralmente restringe-se à superfície das partículas de sólido ou à interface entre a solução e a fase sólida. Em contrapartida, a absorção é o processo em que o soluto transferido de uma fase para outra, penetra na fase absorvente [15]. Embora existam diferenças entre adsorção e absorção e outras formas de retenção do soluto na matriz porosa, aqui será utilizado o conceito geral de sorção, que não leva em consideração a natureza do processo.

A transferência de substância para a fase sólida durante o transporte reduz a velocidade da frente de contaminação em relação a velocidade do fluido, retardando o avanço das substâncias transportadas. Sob o efeito da sorção os mecanismos de difusão, responsáveis pela suavização da frente de contaminação, também tornam-se mais lentos [52, 53].

As trocas entre as fases podem ocorrer de duas formas, sorção em modo de equilíbrio, que ocorre instantaneamente, e em modo de não equilíbrio, que demanda um determinado tempo para atingi o equilíbrio [22, 25, 26, 27, 39, 52, 54, 55]. Na sorção de equilíbrio, para qualquer mudança na concentração do soluto em uma fase tem-se uma instantânea

mudança na concentração de soluto na outra fase. Em modo de não equilíbrio, para uma alteração na concentração do soluto em uma das fases o equilíbrio não é alcançado instantaneamente, e sim aproximado a uma taxa que em geral depende das concentrações em ambas as fases [45, 4]. Segundo Barry et al. [13] os dois modelos mais comumente usados são o modelo de equilíbrio local e o modelo cinético de primeira ordem.

Os modelos de sorção de equilíbrio local possuem a seguinte forma geral:

$$\lambda^e = F(C_j) = \frac{[\text{massa do soluto } j \text{ sorvida instantaneamente}]}{[\text{massa de sólidos seca}]} \quad (2.31)$$

onde, λ^e é a fração de massa sorvida instantaneamente [adimensional] e $F(C_j)$ é a isoterma de equilíbrio da concentração do soluto j entre as fases. Essa função depende da temperatura e denomina-se isoterma por se admitir que o sistema encontra-se a uma temperatura constante, ou seja, em condições isotérmicas. De maneira geral a determinação dos parâmetros para ajuste dos modelos de equilíbrio é realizada em laboratório. Assim, os ensaios de determinação estão sujeitos à temperatura do local.

Quando o modelo de equilíbrio não é apropriado, diferentes tipos de modelos de sorção podem ser empregados [56]. No entanto o modelo de cinética de primeira ordem mais utilizado é

$$\frac{\partial \lambda^s}{\partial t} = K (F(C_j) - \lambda^s) \quad (2.32)$$

onde, a constante K é o coeficiente cinético de primeira ordem de troca de massa entre as fases [T^{-1}] e λ^s é a fração de massa da substância j aderida à fase sólida [adimensional], dada por

$$\lambda^s = \frac{[\text{massa do soluto } j \text{ sorvido na fase sólida}]}{[\text{massa de sólidos seca}]} \quad (2.33)$$

A concentração do soluto j na fase sólida sorvida instantaneamente (S_j^α) pode ser determinada pela seguinte relação

$$S_j^e = \rho_s \lambda^s \quad (2.34)$$

ou

$$S_j^e = \rho_s F(C_j) \quad (2.35)$$

onde, ρ_s é a massa específica dos sólidos [$M L^{-3}$]. O modelo cinético de primeira ordem pode ser escrito como:

$$\frac{\partial S_j^{ne}}{\partial t} = K (\rho_s F(C_j) - S_j^{ne}) \quad (2.36)$$

2.3.1.1 Isotermas de sorção

Tipicamente nos modelos de sorção para sistemas de subsuperfície os efeitos da interação entre múltiplos componentes dissolvidos são ignorados ($j = 1, \dots$, número de substâncias dissolvidas). Os modelos padrões de equilíbrio mais utilizados são: linear, Freundlich ou Langmuir [34].

Assumindo que as trocas entre as fases têm um comportamento linear, a isoterma possui a seguinte forma

$$F(C_j) = k_{d_j} C_j \quad (2.37)$$

onde, k_{d_j} é o coeficiente de partição (ou distribuição) de equilíbrio da concentração da j -ésima substância entre as fases [$L^3 M^{-1}$]. Esse coeficiente depende das propriedades do sólido e do soluto [45, 57].

O modelo de Freundlich é semelhante ao linear, entretanto o expoente que aparece na isoterma, pode inserir uma não linearidade no modelo de transferência de massa das substâncias entre as fases

$$F(C_j) = k_{f_j} (C_j)^{p_{f_j}} \quad (2.38)$$

onde, k_{f_j} é o coeficiente de capacidade de sorção de Freundlich [$L^{3p_{f_j}} M^{-p_{f_j}}$] e p_{f_j} o coeficiente, adimensional, de energia de sorção de Freundlich. Na literatura encontram-se valores de p_{f_j} entre 0,7 e 1,8, no entanto tipicamente empregam-se valores de $p_{f_j} < 1$ [58]. Quando $p_{f_j} = 1$ e k_{f_j} equivale ao coeficiente de distribuição k_{d_j} , o modelo de Freundlich iguala-se ao modelo de sorção linear.

Na Figura 2.3 pode-se observar o comportamento da sorção para diferentes valores de p_{f_j} , com a variação das concentrações de soluto. Quando a concentração do soluto na fase fluida é igual a $1,0 [M L^{-3}]$, para qualquer p_{f_j} a fração de massa de equilíbrio sorvida na fase sólida será igual ao coeficiente de capacidade de sorção de Freundlich (k_{f_j}). Para a isoterma de Freundlich não linear, com $p_{f_j} < 1$ e $C_j^f > 1$ a substância sofre menos sorção do que nos casos linear $p_{f_j} = 1$ e não linear com $p_{f_j} > 1$. O contrário pode ser observado quando $C_j^f < 1$.

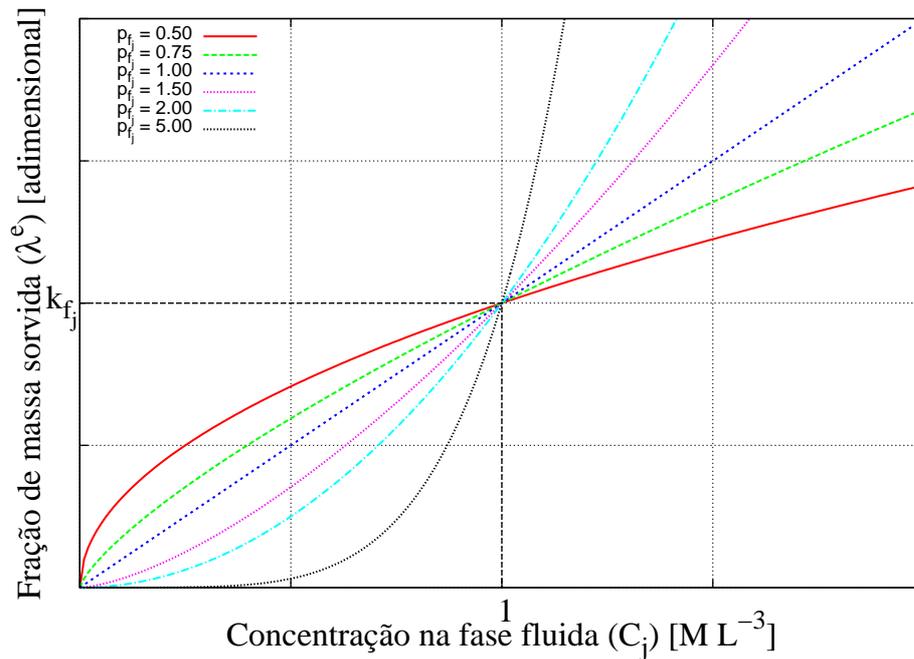


Figura 2.3: Comportamento da Isoterma de Freundlich, equação (2.38), com $k_{f_j} = 1$ e valores de p_f indicados na legenda.

Outro modelo comumente utilizado é o de Langmuir [59], dado pela expressão

$$F(C_j) = \frac{Q_j^0 k_{l_j} C_j}{1 + k_{l_j} C_j} \quad (2.39)$$

onde, k_{l_j} é uma constante de sorção relacionada com a energia de ligação [$L^3 M^{-1}$] e Q_j^0 é a quantidade máxima de soluto que pode ser sorvida por unidade de massa sólida [adimensional] [52, 56]. Na Figura 2.4, pode-se observar o comportamento da isoterma de Langmuir. Pela figura constata-se que a fração de massa sorvida na fase sólida é limitada por Q_j^0 , ou seja, mesmo com o aumento da concentração na fase fluida o valor máximo de fração de massa do soluto que pode ser sorvido na fase sólida é Q_j^0 .

Van Genuchten & Simunek [60], apresentam uma ampla variedade de modelos de

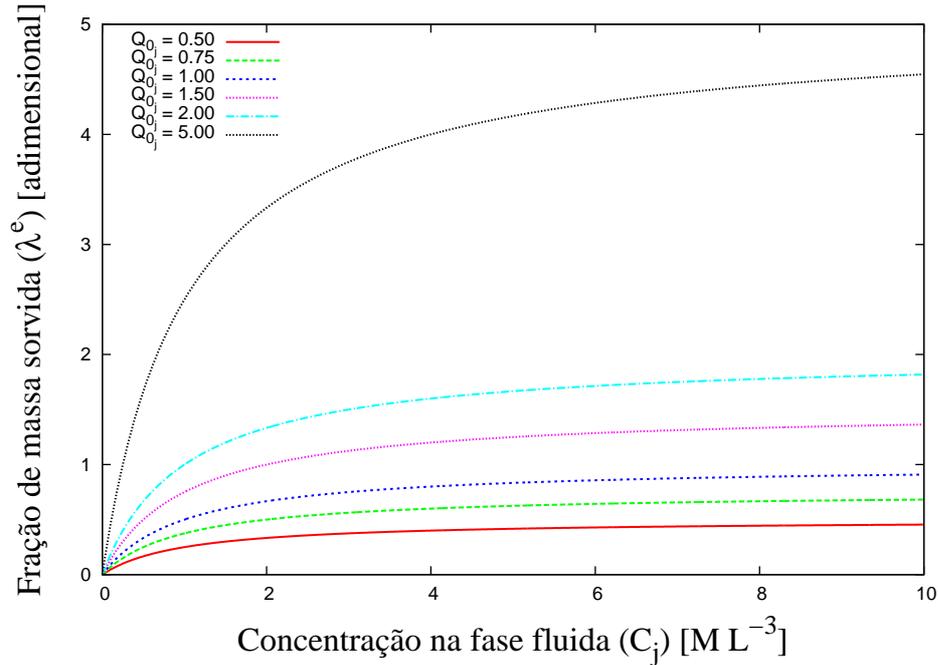


Figura 2.4: Comportamento da Isoterma de Langmuir, equação (2.39), com $k_{l_j} = 1$ e valores de Q_j^0 indicados na legenda.

equilíbrio. Entretanto, o modelo de Freundlich é o mais frequentemente usado e adequada-se à maioria dos sistemas [13, 15].

2.3.2 Biodegradação

A biodegradação é o termo usado para definir processos em que espécies químicas são transformadas em outros produtos por reações biológicas. O resultado das reações pode ser mais tóxico ou menos prejudicial do que o original [4]. As reações de biodegradação são intermediadas por microrganismos (tais como bactérias, fungos, algas e protozoários [11]), que em meios subsuperficiais, encontram-se principalmente aderidos como uma fina camada na superfície sólida, podendo ainda ser encontrados também em suspensão na fase aquosa.

As reações de biodegradação são essencialmente reações de oxidação/redução (redox), em que o composto orgânico (doador de elétrons) é oxidado e um aceptor de elétrons é reduzido. Por esta reação os microrganismos degradam o contaminante, obtendo energia para o desenvolvimento das atividades celulares e carbono para produção de biomassa. Esse processo metabólico de obtenção de energia requer um aceptor de elétrons, que pode variar dependendo do tipo de microrganismo envolvido na degradação.

Os microrganismos heterotróficos (não produzem seu próprio alimento) são predominantes em meios porosos. Dependendo das condições do meio, pode-se encontrar organismos com diferentes rotas metabólicas, de acordo com o acceptor final de elétrons. Organismos que usam oxigênio molecular (O_2) como acceptor final na respiração são denominados aeróbios, quando outra substância é utilizada a respiração é anaeróbia. Exemplos de compostos utilizados como aceptores de elétrons na respiração anaeróbia são: íon nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}), entre outros [12].

Dentre os organismos aeróbios encontramos os aeróbios obrigatórios, que só vivem em ambientes com abundância de oxigênio, e os microaerófilos, que sobrevivem mesmo em ambientes com concentrações muito baixas de oxigênio. Organismos anaeróbios podem ser: *i*) aerotolerantes, não utilizam oxigênio na respiração, contudo toleram a presença de oxigênio, *ii*) obrigatórios, que desenvolvem-se somente na ausência de oxigênio, a presença dessa substância pode inibir o crescimento ou matar esse organismos e *iii*) anaeróbios facultativos, que na ausência de oxigênio realizam fermentação ou respiração anaeróbia, e na presença de oxigênio realizam respiração aeróbia. Sendo a respiração aeróbia preferencialmente utilizada, pois é mais rentável energeticamente para os microrganismos [5, 12, 61].

Os principais substratos necessários para as atividades biológicas são: doador de elétrons, acceptor de elétrons, e fontes de carbono e energia. Normalmente o contaminante atua tanto como doador de elétrons quanto como fonte de carbono e energia [50, 62]. Além desses, outros fatores também podem interferir na biodegradação. A fonte de carbono e energia deve estar acessível, ou seja, o contaminante deve estar disponível para os microrganismos. A presença de nutrientes, como nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S), também é necessária para as funções celulares. Condições ambientais, como temperatura, pH e salinidade, devem ser adequadas para proporcionar um melhor crescimento da biomassa. A presença de microrganismos adaptados ao meio e em quantidades adequadas também contribui para o consumo da matéria orgânica [9, 4, 63].

Essas reações bioquímicas servem como base para o desenvolvimento de técnicas de biorremediação de ambientes subsuperficiais. A conversão do contaminante em biomassa, água, sais inorgânicos, dióxido de carbono e gases inertes é o objetivo principal da biorremediação. Contudo, dependendo do tipo de contaminante a biorremediação pode ser utilizada como uma forma de reduzir a toxicidade das substâncias, ou até mesmo reduzir

sua mobilidade, afim de impedir o deslocamento do contaminante por longas distâncias.

2.3.2.1 Modelos de biodegradação

Basicamente encontram-se três modelos conceituais para representar a distribuição bacteriana em um meio poroso: estritamente macroscópico, microcolônias e o de biofilme. Em todos eles, a biomassa é considerada fixa na matriz porosa e os substratos disponíveis para os microrganismos são somente os dissolvidos na fase fluida. A principal diferença entre os modelos conceituais de distribuição está nas hipóteses assumidas em relação a forma com que se dá o contato entre os microrganismos e os substratos [14, 64].

O modelo estritamente macroscópico foi proposto inicialmente para representar a cinética de biodegradação com o crescimento de células suspensas na fase fluida em bioreatores. Contudo, apesar de sua origem, esse modelo tem boa aceitação para representar problemas em meios porosos, onde a maior parte da biomassa esta aderida à fase sólida [13, 14, 33, 36, 37, 51, 63, 65, 66]. No modelo estritamente macroscópico aplicado à meios porosos, os microrganismos, que estão fixos nas superfícies dos grãos sólidos, estão em contato direto com as substâncias dissolvidas na fase fluida [14].

Os modelos de microcolônias e biofilme diferem do modelo macroscópico pois possuem uma camada de difusão externa impedindo o contato direto dos substratos com os microrganismos. Além disso no modelo de biofilme a difusão interna também é levada em consideração, ou seja, existe uma difusão molecular dentro do biofilme [14, 67]. Isso não ocorre para o modelo de microcolônias, pois assume-se que as colônias de microrganismos são pequenas o suficiente (10 a 100 organismos) para que a difusão interna seja desprezível [14, 18, 29, 30, 64].

Os modelos também diferem quanto a distribuição da biomassa na matriz porosa. No modelo de microcolônias os microrganismos estão aderidos à fase sólida em pequenas colônias distribuídas aleatoriamente. Já no modelo de biofilme os organismos estão distribuídos uniformemente na forma de um filme cobrindo toda a área superficial dos sólidos. No modelo macroscópico não são adotadas hipóteses referentes à distribuição dos organismos.

Neste trabalho, apenas o modelo estritamente macroscópico de distribuição será utilizado. Esse modelo apresenta-se mais simples quando comparado com os demais, pois o número de parâmetros envolvidos é menor. Além disso, em cenários de contaminação

subsuperficial apresenta resultados semelhantes aos obtidos com modelos mais elaborados como de biofilme [14].

Além do modelo conceitual de distribuição é necessário um modelo de biodegradação, que geralmente é representado por reações cinéticas, ou seja, relacionando as taxas de consumo dos substratos e de crescimento microbiológico às suas respectivas concentrações [13, 68, 69, 70]. Alguns modelos desconsideram a relação de dependência entre as taxas de consumo dos substratos e suas respectivas concentrações. Isso é, consideram apenas a concentração da substância como fator determinante para a biodegradação. O que pode ser válido em alguns casos, porém geralmente não é [13, 37].

Dois modelos modelos muito utilizados [16, 33, 37, 51, 65, 66], que consideram apenas a concentração da substância com fator de influência para a degradação são o modelo cinético de primeira ordem e o modelo de Michaelis-Menten. Para ambos os modelos a reação depende apenas da concentração do contaminante, de modo que

$$\frac{dC_j}{dt} = -R_j(C_j) \quad (2.40)$$

onde, por exemplo, pode-se empregar um modelo cinético de primeira ordem em que a reação biológica é proporcional à concentração de contaminante [32], tal que:

$$R_j(C_j) = k_1^j C_j \quad (2.41)$$

onde, k_1^j é a taxa de degradação de primeira ordem [T^{-1}]. Outra alternativa é substituir a reação pelo modelo de Michaelis-Menten, dado por:

$$R_j(C_j) = \frac{V_m^j C_j}{K_j + C_j} \quad (2.42)$$

onde, V_m^j é a taxa de reação máxima de Michaelis-Menten [$M L^{-3} T^{-1}$] (constante) e K_j é denominada concentração de meia saturação [$M L^{-3}$] (constante).

Modelos mais complexos de biodegradação podem ser obtidos considerando que a taxa de biodegradação depende de outras substâncias e também da população microbiana. Substâncias necessárias para a biodegradação que existem em abundância no meio, não precisam ser incluídas no modelo, a não ser que sejam substâncias de interesse para o problema. Por outro lado, substâncias encontrados em baixas concentrações (substrato

limitante), geralmente são as que regulam a taxa de crescimento bacteriano e de utilização dos substratos. Em alguns casos, pode-se encontrar ainda sistemas em que a cinética de biodegradação está sujeita à múltiplos substratos limitantes.

A seguir serão apresentados modelos cinéticos com crescimento da biomassa considerando a limitação por apenas um substrato, modelo de Monod simples, e por múltiplos substratos, modelo de Monod multiplicativo. No modelos de Monod simples apenas duas espécies são consideradas, a substância a ser degradada (doador de elétrons) e a biomassa, onde o doador de elétrons é o substrato limitante, o aceptor de elétrons existe em abundância, assim não é incluído no modelo. No modelo de Monod multiplicativo três espécies estão envolvidas, o doador de elétrons (contaminante), o aceptor de elétrons e a biomassa bacteriana. Nesse modelo as substâncias limitantes são o doador e o aceptor de elétrons [38].

O modelo de Monod simples é semelhante ao modelo de Michaelis-Menten (equação (2.42)), no entanto inclui taxas de crescimento e decaimento microbiológico [13, 37], tal que

$$\frac{dC_1}{dt} = -R_1(C_1, B_1) \quad (2.43)$$

$$\frac{dB_1}{dt} = R_2(C_1, B_1) \quad (2.44)$$

$$R_1(C_1, B_1) = \mu_m^1 B_1 \left(\frac{C_1}{K_h^1 + C_1} \right) \quad (2.45)$$

$$R_2(C_1, B_1) = Y_{c_1} R_1(C_1, B_1) - m(B_1 - B_{1_0}) \quad (2.46)$$

onde, μ_m^1 é a taxa máxima de utilização do substrato [T^{-1}], K_h^1 a concentração de meia saturação de Monod [$M L^{-3}$], Y_{c_1} a constante adimensional de produção de biomassa. O segundo termo do lado direito da equação (2.46) representa o decaimento da biomassa (morte dos microrganismos), sendo B_{1_0} a concentração inicial de biomassa em [$M L^{-3}$] e m o coeficiente de decaimento [T^{-1}]. Neste modelo observa-se que a concentração de biomassa nunca é inferior à concentração inicial, B_{1_0} , de microrganismos no sistema.

No modelo de Monod multiplicativo ambos os substratos (doador e acceptor de elétrons) contribuem para controlar o crescimento da biomassa, em uma cinética dual [13, 14, 18, 29, 30, 32, 33, 51, 65, 71, 72], ou seja,

$$\frac{dC_1}{dt} = -R_1(C_1, C_2, B_1) \quad (2.47)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = -R_2(C_1, C_2, B_1) \quad (2.48)$$

$$\frac{dB_1}{dt} = R_3(C_1, C_2, B_1) \quad (2.49)$$

$$R_1(C_1, C_2, B_1) = \mu_m^1 B_1 \left(\frac{C_1}{K_h^1 + C_1} \right) \left(\frac{C_2}{K_h^2 + C_2} \right) \quad (2.50)$$

$$R_2(C_1, C_2, B_1) = \frac{Y_{c_1}}{Y_{c_2}} R_1(C_1, C_2, B_1) \quad (2.51)$$

$$R_3(C_1, C_2, B_1) = Y_{c_1} R_1(C_1, C_2, B_1) - m(B_1 - B_{1_0}) \quad (2.52)$$

onde, μ_m^1 é a taxa de degradação máxima específica [T^{-1}], K_h^1 a concentração de meia saturação de Monod [$M L^{-3}$], Y_{c_j} a constante adimensional de produção de biomassa referente a espécie de concentração C_j e m o coeficiente de decaimento da biomassa [T^{-1}].

Os modelos de Michaelis-Menten e Monod tornam não linear e acoplado o problema do transporte das substâncias envolvidas na biodegradação.

2.4 Transporte com sorção e biodegradação

Nesta seção apresenta-se o desenvolvimento do modelo utilizado nas simulações computacionais. O modelo proposto, representa a evolução de um contaminante orgânico sujeito a reações de sorção e biodegradação. Considera-se que existem concentrações do contaminante em ambas as fases, na fase fluida, C_1 , e na fase sólida S_1 . Para que ocorra a reação de biodegradação, além da substância oxidada (contaminante), é necessário

também a concentração de alguma outra espécie que será reduzida, com concentrações C_2 e S_2 , nas fases fluida e sólida, respectivamente, e uma biomassa de concentração B_1 . Para o desenvolvimento desse modelo, incluem-se nas equações (2.28)-(2.30) as reações de sorção e biodegradação discutidas anteriormente. Assim, para o transporte dos substratos com concentrações C_1 , C_2 , S_1 e S_2 e uma biomassa B_1 , pode-se escrever o seguinte sistema de equações:

$$\phi \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) = R_1^{f_{bio}} + R_1^{f_s} \quad (2.53)$$

$$(1 - \phi) \frac{\partial S_1}{\partial t} = R_1^{s_s} \quad (2.54)$$

$$\phi \frac{\partial C_2}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_2 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_2 \nabla C_2) = R_2^{f_{bio}} + R_2^{f_s} \quad (2.55)$$

$$(1 - \phi) \frac{\partial S_2}{\partial t} = R_2^{s_s} \quad (2.56)$$

$$(1 - \phi) \frac{\partial B_1}{\partial t} = R_1^{s_{bio}} \quad (2.57)$$

Considerando que a sorção ocorre simultaneamente em modo de equilíbrio e não equilíbrio, tem-se

$$S_1 = S_j^e + S_j^{ne} \quad (2.58)$$

Reescrevendo a equação (2.54), tem-se

$$(1 - \phi) \frac{\partial}{\partial t} (S_j^e + S_j^{ne}) = R_1^{s_s} \quad (2.59)$$

ou seja,

$$(1 - \phi) \frac{\partial S_j^e}{\partial t} + (1 - \phi) \frac{\partial S_j^{ne}}{\partial t} = R_1^{s_s} \quad (2.60)$$

logo R_1^{ss} tem duas componentes,

$$R_j^{sse} + R_j^{sne} = R_j^{ss} \quad (2.61)$$

onde, o modelo de equilíbrio (R_1^{sse}) é dado por

$$R_1^{sse} = (1 - \phi)\rho_s \frac{\partial F(C_1)}{\partial t} \quad (2.62)$$

e a sorção de não equilíbrio (R_1^{sne}) por

$$R_1^{sne} = (1 - \phi) \frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} \quad (2.63)$$

$$\frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = K (\rho_s F(C_1) - S_1^{ne}) \quad (2.64)$$

Deste modo, o transporte do doador de elétrons é escrito da seguinte forma

$$\phi \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) + (1 - \phi)\rho_s \frac{\partial F(C_1)}{\partial t} + (1 - \phi) \frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = R_1^{f_{bio}} \quad (2.65)$$

Fazendo

$$\frac{\partial F(C_1)}{\partial t} = \frac{\partial F(C_1)}{\partial C_1} \frac{\partial C_1}{\partial t} \quad (2.66)$$

e colocando em evidência a derivada de C_1 em relação ao tempo, chega-se a:

$$\left[\phi + (1 - \phi)\rho_s \frac{\partial F(C_1)}{\partial C_1} \right] \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) + (1 - \phi) \frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = R_1^{f_{bio}} \quad (2.67)$$

ou ainda,

$$\phi \left[1 + \frac{(1 - \phi)}{\phi} \rho_s \frac{\partial F(C_1)}{\partial C_1} \right] \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) + (1 - \phi) \frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = R_1^{f_{bio}} \quad (2.68)$$

Utilizando a isoterma de Freundlich como modelo de equilíbrio (ou seja, $F(C_1) = k_{f_1}(C_1)^{p_{f_1}}$), pode-se reescrever o primeiro termo da equação (2.68) como,

$$\phi \mathcal{F}(C_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} \quad (2.69)$$

onde,

$$\mathcal{F}(C_1) = 1 + \frac{(1 - \phi)}{\phi} \rho_s k_{f_1} p_{f_1} (C_1)^{(p_{f_1} - 1)} \quad (2.70)$$

Quando a isoterma for linear, isto é, $p_{f_1} = 1$ obtém-se

$$\mathcal{F}(C_1) = r_{se} = 1 + \frac{(1 - \phi)}{\phi} \rho_s k_{f_1} \quad (2.71)$$

O termo r_{se} é denominado coeficiente de retardo e representa o atraso no transporte da substância, ou seja, a redução da velocidade com que essa se propaga no meio em relação ao transporte sem sorção. Pela expressão (2.71) observa-se que quando a $k_{f_1} = 0$, $r_{se} = 1$, ou seja, não existindo retardo no transporte neste caso. Do contrário, quando $k_{f_1} > 0$, existe retardo no transporte, e a massa de soluto fica sujeita a trocas entre as fases.

Neste trabalho o único acceptor de elétrons considerado é o oxigênio. O transporte dessa substância é modelado pelas equações (2.55) e (2.56). Contudo, assume-se que o oxigênio não sofre sorção ($R_2^{fs} = 0$), logo tem-se a seguinte equação

$$\phi \frac{\partial C_2}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_2 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_2 \nabla C_2) = R_2^{fbio} \quad (2.72)$$

cuja única reação é de origem biológica (R_2^{fbio}).

A cinética de Monod multiplicativo será adotada para modelar as reações de biodegradação. Deste modo, substituem-se os termos, R_1^{fbio} , R_2^{fbio} e R_1^{sbio} pelas equações do modelo de Monod multiplicativo. Por se tratar de um meio poroso as concentrações das espécies são relativas a cada fase, assim, as equações de reação de biodegradação são multiplicadas pelas respectivas frações volumétricas da fase onde ocorrem, tal que

$$R_1^{fbio} = -\phi R_1(C_1, C_2, B_1) \quad (2.73)$$

$$R_2^{fbio} = -\phi R_2(C_1, C_2, B_1) \quad (2.74)$$

$$R_1^{sbio} = (1 - \phi) R_3(C_1, C_2, B_1) \quad (2.75)$$

Assim, reescrevendo o modelo dado pelas equações (2.53)-(2.57), inserindo as reações de sorção e biodegradação discutidas acima escreve-se o seguinte problema:

Problema. *Para um domínio poroso saturado Ω com contorno $\partial\Omega = \Gamma_D \cup \Gamma_N$ em um intervalo de tempo $I = (0, T]$, dados os coeficientes cinéticos das reações de sorção e biodegradação, a massa específica dos sólidos ρ_s , a porosidade ϕ , o campo de velocidade $\mathbf{v}_d : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{n_{de}}$, os tensores de dispersão hidrodinâmica dos substratos 1 e 2 $\mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2 : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{n_{de}}$, as concentrações iniciais $\bar{C}_{10}, \bar{C}_{20}, \bar{B}_{10} : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, as concentrações no contorno $\bar{g}_1, \bar{g}_2 : \Gamma_D \rightarrow \mathbb{R}$ e os fluxos normais ao contorno $\bar{h}_1, \bar{h}_2 : \Gamma_N \rightarrow \mathbb{R}$, encontrar as concentrações $C_1 : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, $C_2 : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ e $B_1 : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ tal que:*

$$\phi \mathcal{F}(C_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) = - \left((1 - \phi) \frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} + \phi R_1(C_1, C_2, B_1) \right) \quad (2.76)$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = K (\rho_s F(C_1) - S_1^{ne}) \quad (2.77)$$

$$\phi \frac{\partial C_2}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_2 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_2 \nabla C_2) = -\phi R_2(C_1, C_2, B_1) \quad (2.78)$$

$$\frac{\partial B_1}{\partial t} = R_3(C_1, C_2, B_1) \quad (2.79)$$

$$R_1(C_1, C_2, B_1) = \mu_m^1 B_1 \left(\frac{C_1}{K_h^1 + C_1} \right) \left(\frac{C_2}{K_h^2 + C_2} \right) \quad (2.80)$$

$$R_2(C_1, C_2, B_1) = \frac{Y_{c_1}}{Y_{c_2}} R_1(C_1, C_2, B_1) \quad (2.81)$$

$$R_3(C_1, C_2, B_1) = Y_{c_1} R_1(C_1, C_2, B_1) - m(B_1 - B_{10}) \quad (2.82)$$

com condições iniciais:

$$C_1 = \bar{C}_{1_0} \quad (2.83)$$

$$C_2 = \bar{C}_{2_0} \quad (2.84)$$

$$B_1 = \bar{B}_{1_0} \quad (2.85)$$

e de contorno:

$$C_1 = \bar{g}_1 \quad (2.86)$$

$$C_2 = \bar{g}_2 \quad (2.87)$$

$$\mathbf{D}_1 \nabla C_1 \cdot \mathbf{n} = \bar{h}_1 \quad (2.88)$$

$$\mathbf{D}_2 \nabla C_2 \cdot \mathbf{n} = \bar{h}_2 \quad (2.89)$$

onde, n_{de} é o número de dimensões no espaço e \mathbf{n} é o vetor normal à fronteira $\partial\Omega$. Γ_D e Γ_N são, respectivamente, as porções do contorno com concentração prescrita (condição de Dirichlet) e fluxo prescrito (condição natural ou de Neumann).

O modelo apresentado nas equações (2.76)-(2.82) com condições iniciais e de contorno (2.83)-(2.89), servirá como padrão no decorrer do trabalho. Empregou-se a isoterma de Freundlich como modelo de equilíbrio local para ambas as reações de sorção, em modo de equilíbrio e não equilíbrio. As reações de biodegradação são estritamente aeróbias e são representadas pelo modelo de cinética Monod de taxa multiplicativa em uma cinética dual entre doador (contaminante) e acceptor (oxigênio) de elétrons.

3 MODELO NUMÉRICO

No item anterior foi apresentado o modelo de transporte advectivo-difusivo e alguns tipos de reação que podem ocorrer em ambientes de subsuperfície. Dentre os vários tipos de reações apresentados, optou-se pelo uso da isoterma de Freundlich como modelo de equilíbrio em ambas as cinéticas de trocas entre as fases (instantânea e não instantânea). Para a biodegradação o modelo estritamente macroscópico com cinética de Monod multiplicativo foi adotado. Deste modo, aqui será discutida a aproximação numérica utilizada para resolução dos problemas.

Técnicas de resolução completamente acopladas, consideradas matematicamente mais rigorosas, ou de decomposição de operadores podem ser empregadas para aproximar a solução de problemas fisicamente acoplado pelas reações. O trabalho de Couto, 2006 [38] apresenta exemplos do emprego de ambas as metodologias para problemas de transporte reativo em meios porosos. Nesse trabalho optou-se pelo uso da metodologia da decomposição de operadores (DO), pois essa técnica é adequada para problemas com escalas de tempo das reações diferentes das do transporte advectivo-difusivo [40].

Neste Capítulo, primeiramente é apresentada a técnica de decomposição de operadores (DO) empregada para separar os termos de reação dos termos do transporte advectivo-difusivo. Na sequência, também são apresentados o método dos elementos finitos e um método da família trapezoidal generalizada, respectivamente, para discretização espacial e temporal da primeira etapa da DO. Por fim apresenta-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem utilizado na discretização do segundo passo da DO.

3.1 Decomposição de operadores (DO)

A decomposição de operadores envolve a resolução dos termos advectivo e difusivo separadamente dos termos de reação. Essa metodologia é atrativa pela facilidade com que diferentes tipos de cinéticas de reação podem ser adicionadas ao problema. Além disso, o desacoplamento é um modo computacionalmente eficiente de lidar com reações complexas, especialmente nos casos em que as escalas de tempo das reações são muito menores do que aquelas do transporte advectivo-difusivo [14, 40, 73, 74]. A metodologia de

decomposição de operadores introduz um erro que é proporcional ao passo de tempo Δt , portanto, deve-se adotar pequenos passos de tempo para garantir a precisão da solução [35, 71, 40, 73, 74].

O processo de resolução por decomposição de operadores aqui adotado, consiste em aproximar o sistema de maneira sequencial em dois passos a cada intervalo de tempo Δt (Figura 3.1). Em um primeiro passo obtém-se uma solução intermediária gerada a partir dos mecanismos de advecção e difusão. Na segunda etapa de resolução divide-se o intervalo de tempo Δt em N_r intervalos menores ($\Delta t_r = \Delta t/N_r$), sendo então necessárias N_r iterações para que se obtenha a solução definitiva do intervalo Δt . Assim, utilizando a aproximação intermediária como condição inicial para as cinéticas de reação, obtém-se a solução final para o intervalo Δt .

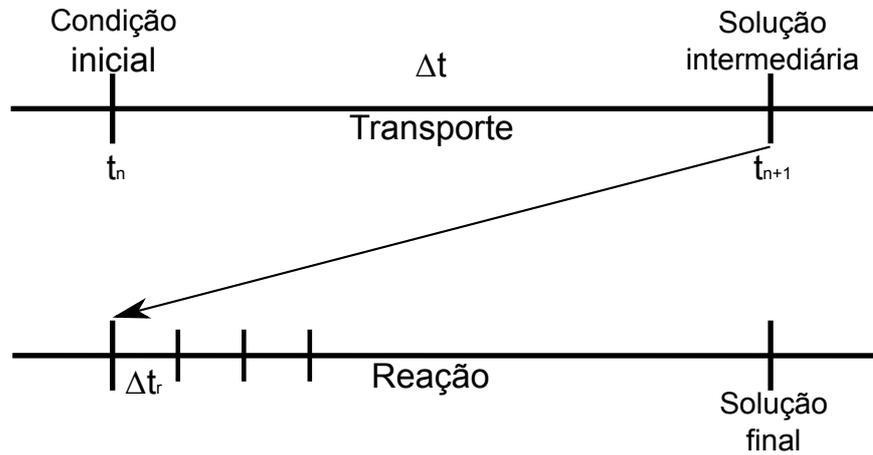


Figura 3.1: Esquema representativo da metodologia da decomposição de operadores (Adaptado de Odencrantz, 1991 [14]).

Para um intervalo de tempo de interesse $I = (0, T]$ com T dividido uniformemente em passos de tempo, tal que $\Delta t = t^{n+1} - t^n$ ($\Delta t = T/N$), aplica-se a decomposição de operadores para o modelo apresentado nas equações (2.76)-(2.79). De tal forma que, primeiramente, é resolvido o seguinte sistema de equações diferenciais parciais:

Passo 1.

$$\phi \mathcal{F}(C_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) = 0 \quad (3.1)$$

$$\phi \frac{\partial C_2}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_2 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_2 \nabla C_2) = 0 \quad (3.2)$$

onde, $\mathcal{F}(C_1)$ é dado pela equação (2.70). Posteriormente, utilizando como condição inicial a solução intermediária obtida pelo sistema acima, aproxima-se a solução definitiva para t_{n+1} . Para isso, realizam-se N_r passos de tamanho Δt_r resolvendo as reações a partir do seguinte sistema de equações:

Passo 2.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{1}{\phi \mathcal{F}(C_1)} \left((1 - \phi) \frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} + \phi R_1(C_1, C_2, B_1) \right) \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = K (\rho_s F(C_1) - S_1^{ne}) \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = -R_2(C_1, C_2, B_1) \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial B_1}{\partial t} = R_3(C_1, C_2, B_1) \quad (3.6)$$

onde, as reações $R_3(C_1, C_2, B_1)$, $R_2(C_1, C_2, B_1)$ e $R_1(C_1, C_2, B_1)$ são dadas pelas equações (2.80), (2.81) e (2.82), respectivamente.

No primeiro passo desta técnica, as equações (3.1) e (3.2) são resolvidas independentemente das demais equações (3.3)-(3.6). Observa-se para o transporte do doador de elétrons, que a isoterma de sorção pode tornar a equação (3.1) não linear, o que demanda métodos apropriados para sua resolução, como por exemplo o Método de Newton.

Conforme mencionado anteriormente, as reações de biodegradação são modeladas pela cinética de Monod multiplicativa. Esse modelo torna não linear e acoplado o sistema de equações diferenciais ordinárias da segunda etapa da metodologia de decomposição de operadores.

3.2 Discretização da primeira etapa da DO: Transporte

Na discretização espacial será utilizado o método dos elementos finitos com elementos quadriláteros bilineares. Esse método envolve a divisão do domínio da solução em um número finito de subdomínios, e o uso de uma formulação variacional para construir uma aproximação da solução sobre o conjunto de elementos finitos [75, 41]. Para definir a formulação variacional para as equações (3.1) e (3.2) definem-se dois espaços de funções: funções peso e funções de aproximação (soluções admissíveis) [42]. Problemas predominantemente advectivos demandam técnicas de estabilização do tipo *Streamline upwind/Petrov-Galerkin* (SUPG). Entretanto, na faixa de problemas propostos neste trabalho não são necessárias estabilizações de SUPG. Desta forma, aqui os espaços das funções são definidos no contexto da formulação padrão de Galerkin.

A primeira classe de funções \mathcal{W} é composta das funções peso w , que são todas as funções quadrado integráveis em $\mathcal{H}^1(\Omega)$, que possuem a primeira derivada quadrado integrável [42]. Essa classe é definida por

$$\mathcal{W} = \{w \in \mathcal{H}^1(\Omega) \mid w = 0 \text{ em } \Gamma_D\} \quad (3.7)$$

A coleção de funções aproximantes é semelhante a das funções teste [42]. Essa segunda coleção \mathcal{V}_j é definida como

$$\mathcal{V}_j = \{C_j \in \mathcal{H}^1(\Omega) \mid C_j = \bar{g}_j \text{ em } \Gamma_D\}, \quad j = 1, 2 \quad (3.8)$$

Fazendo $\bar{\Omega} = \Omega \cup \Gamma$ e discretizado o domínio $\bar{\Omega}$ em subdomínio $\bar{\Omega}^e$, tal que

$$\bar{\Omega} = \bigcup_{e=1}^{Ne} \bar{\Omega}^e \quad \text{e} \quad \bigcap_{e=1}^{Ne} \bar{\Omega}^e = \emptyset \quad (3.9)$$

onde, Ne o número de elementos. Utilizando a formulação de Galerkin pode-se aproximar numericamente os problemas (3.1) e (3.2), com condições iniciais (2.83)-(2.85) e condições de contorno (2.86)-(2.89), resolvendo-se o seguinte problema: encontrar $C_1^h \in \mathcal{V}_1^h$ e $C_2^h \in$

$$\mathcal{V}_2^h \mid \forall t \in I = (0, T],$$

$$\int_{\Omega} w^h \left(\phi \mathcal{F}(C_1^h) \frac{\partial C_1^h}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1^h - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1^h) \right) d\Omega = 0 \quad \forall w^h \in \mathcal{W}^h \quad (3.10)$$

$$\int_{\Omega} w^h \left(\phi \frac{\partial C_2^h}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_2^h - \nabla \cdot (\mathbf{D}_2 \nabla C_2^h) \right) d\Omega = 0 \quad \forall w^h \in \mathcal{W}^h \quad (3.11)$$

onde, \mathcal{W}^h e \mathcal{V}_j^h são subespaços de dimensões finitas dos espaços \mathcal{W} e \mathcal{V}_j , respectivamente, isso é, $\mathcal{W}^h \subset \mathcal{W}$ e $\mathcal{V}_j^h \subset \mathcal{V}_j$.

A função de aproximação C_1^h para a solução C_1 é

$$C_1^h(\mathbf{x}, t) = \sum_{j=1}^{n_{ne}} c_{1,j}(t) \varphi_j(\mathbf{x}) \quad (3.12)$$

onde, $\varphi_j(\mathbf{x})$, $j = 1, \dots, n_{ne}$ são as função de interpolação globais e $c_{1,j}(t)$ é a componente da função \mathbf{C}_1 associada ao nó j de coordenadas $\mathbf{x} = \{x_i\}$, $i = 1, \dots, n_{de}$. Os índices n_{ne} e n_{de} são: número de nós do elemento e número de dimensões no espaço, respectivamente. Analogamente, define-se a função de aproximação C_2^h para a solução C_2

$$C_2^h(\mathbf{x}, t) = \sum_{j=1}^{n_{ne}} c_{2,j}(t) \varphi_j(\mathbf{x}) \quad (3.13)$$

onde $c_{2,j}(t)$ é a componente da função \mathbf{C}_2 relativa ao nó j . A função peso w^h é definida como

$$w^h(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^{n_{ne}} w_j \varphi_j(\mathbf{x}) \quad (3.14)$$

Para o caso mais geral, ou seja, o problema não linear dado por (3.10), substituindo as aproximações (3.12) e (3.14) obtém-se a seguinte forma semi-discreta escrita matricialmente como

$$\mathbf{M}_1(\mathbf{C}_1) \dot{\mathbf{C}}_1 + \mathbf{K}_1 \mathbf{C}_1 = 0 \quad (3.15)$$

onde \mathbf{C}_1 e $\dot{\mathbf{C}}_1$ são, respectivamente, o vetor de concentração e sua derivada temporal. As matrizes $\mathbf{M}_1(\mathbf{C}_1)$ e \mathbf{K}_1 são resultantes da discretização espacial da equação (3.10).

Para o problema linear do transporte do acceptor de elétrons, substitui-se (3.13) e (3.14) em (3.11). A forma semi-discreta obtida nesse caso é semelhante a do problema (3.10).

$$\mathbf{M}_2 \dot{\mathbf{C}}_2 + \mathbf{K}_2 \mathbf{C}_2 = 0 \quad (3.16)$$

Contudo, nota-se que a matriz \mathbf{M}_2 , nesse caso, independe da concentração \mathbf{C}_2 . Cabe ressaltar ainda que as matrizes obtidas pela discretização espacial, representadas nas equações (3.15) e (3.16), não terão necessariamente as mesmas dimensões, pois as condições de contorno para os dois problemas podem ser distintas, o que pode influenciar no número de incógnitas dos problemas.

A discretização espacial dos problemas (3.10) e (3.11) pelo método de Galerkin gera dois sistemas independentes de equações diferenciais ordinárias: um sistema não linear para o transporte do doador de elétrons e um sistema linear para o problema do transporte do acceptor de elétrons.

Para obtenção do problema completamente discreto utiliza-se um método da família trapezoidal generalizada [41]. Desta forma discretiza-se temporalmente a equação (3.15) por meio das seguintes equações:

$$\mathbf{M}_1(\mathbf{C}_{1,n+1}) \dot{\mathbf{C}}_{1,n+1} + \mathbf{K}_1 \mathbf{C}_{1,n+1} = 0 \quad (3.17)$$

$$\mathbf{C}_{1,n+1} = \mathbf{C}_{1,n} + \Delta t \dot{\mathbf{C}}_{1,n+\theta} \quad (3.18)$$

$$\dot{\mathbf{C}}_{1,n+\theta} = (1 - \theta) \dot{\mathbf{C}}_{1,n} + \theta \dot{\mathbf{C}}_{1,n+1} \quad (3.19)$$

sendo, θ um parâmetro tomado no intervalo $[0, 1]$. Alguns métodos bem conhecidos da família trapezoidal são: Euler explícito ($\theta = 0$), Euler implícito ($\theta = 1$) e o método de segunda ordem de Crank Nicolson ($\theta = 0,5$), sendo o último aplicado nos experimentos apresentados neste trabalho. Os vetores $\mathbf{C}_{1,n}$ e $\dot{\mathbf{C}}_{1,n}$, representam as aproximações para $\mathbf{C}_1(t_n)$ e $\dot{\mathbf{C}}_1(t_n)$, respectivamente.

Partindo de (3.18) e (3.19), obtém-se

$$\mathbf{C}_{1,n+1} = \tilde{\mathbf{C}}_{1,n+1} + \Delta t \theta \dot{\mathbf{C}}_{1,n+1} \quad (3.20)$$

onde,

$$\tilde{\mathbf{C}}_{1,n+1} = \mathbf{C}_{1,n} + \Delta t(1 - \theta)\dot{\mathbf{C}}_{1,n} \quad (3.21)$$

e substituindo em (3.20) e (3.17) obtém-se a seguinte representação matricial de um conjunto de equações algébricas não lineares acopladas entre si

$$\left[\mathbf{M}_1(\tilde{\mathbf{C}}_{1,n+1} + \Delta t\theta\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}) + \Delta t\theta\mathbf{K}_1 \right] \dot{\mathbf{C}}_{1,n+1} = -\mathbf{K}_1\tilde{\mathbf{C}}_{1,n+1} \quad (3.22)$$

Uma equação análoga a essa é utilizada para o acceptor de elétrons. Porém, nesse caso a matriz \mathbf{M}_2 não depende da concentração, ou seja, resolve-se um sistema de equações algébricas linear para $\dot{\mathbf{C}}_{2,n+1}$, tal que

$$[\mathbf{M}_2 + \Delta t\theta\mathbf{K}_2] \dot{\mathbf{C}}_{2,n+1} = -\mathbf{K}_2\tilde{\mathbf{C}}_{2,n+1} \quad (3.23)$$

nesse caso, as matrizes \mathbf{M}_2 e \mathbf{K}_2 são resultantes da discretização espacial do problema do acceptor de elétrons, e o preditor é dado por

$$\tilde{\mathbf{C}}_{2,n+1} = \mathbf{C}_{2,n} + \Delta t(1 - \theta)\dot{\mathbf{C}}_{2,n} \quad (3.24)$$

A não linearidade do problema do doador de elétrons é tratada utilizando o método de Newton [43]. Para tal, definimos $\mathbf{F}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1})$ como o resíduo da equação (3.22), tal que

$$\mathbf{F}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}) = \begin{bmatrix} f_1(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}) \\ f_2(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}) \\ \vdots \\ f_{nnm}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}) \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

e

$$f_j(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}) = \sum_{j=1}^{nnm} \left\{ \left[m_{ij}(\tilde{\mathbf{C}}_{1,n+1} + \theta\Delta t\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1})_j \right] (\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1})_j + [k_{ij}] (\tilde{\mathbf{C}}_{1,n+1})_j + \theta\Delta t [k_{ij}] (\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1})_j \right\} \quad (3.26)$$

onde, nnm é o número de nós da malha com concentrações desconhecida.

Define-se também o método iterativo onde $\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1}$ é a aproximação obtida na iteração k . Assim, expandindo $\mathbf{F}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^k)$ em série de Taylor e igualando a zero [43], obtemos a seguinte equação

$$\mathbf{F}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^k) + \mathbf{J}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^k)\Delta\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1} = 0 \quad (3.27)$$

onde,

$$\Delta\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1} = \dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1} - \dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^k \quad (3.28)$$

e $\mathbf{J}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^k)$ é a matriz Jacobiana, com componentes dados por

$$\begin{aligned} J_{ij}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^k) &= \left[\frac{\partial f_i(\dot{\mathbf{C}}_{n+1}^k)}{\partial (\dot{\mathbf{C}}_{n+1}^k)_j} \right] = \left[\frac{\partial m_{ij}(\tilde{C}_{j,n+1}^k + \theta\Delta t\dot{C}_{j,n+1}^k)}{\partial (\dot{C}_{j,n+1}^k)} \right] (\dot{C}_{j,n+1}^k) + \\ &+ \left[m_{ij}(\tilde{C}_{j,n+1}^k + \theta\Delta t\dot{C}_{j,n+1}^k) \right] \frac{\partial (\dot{C}_{j,n+1}^k)}{\partial (\dot{C}_{j,n+1}^k)} + \theta\Delta t [k_{ij}] \frac{\partial (\dot{C}_{j,n+1}^k)}{\partial (\dot{C}_{j,n+1}^k)} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Deste modo, rearranjando a equação (3.27),

$$\mathbf{J}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^k)\Delta\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1} = -\mathbf{F}(\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^k) \quad (3.30)$$

e resolvendo esse sistema de equações lineares para $\Delta\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1}$, a nova aproximação será

$$\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1} = \dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^k + \Delta\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1} \quad (3.31)$$

O processo iterativo do método de Newton repete-se até que $\|\Delta\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1}\| \leq tol$ ou até que um número máximo de iterações seja alcançado. Quando um desses critérios for satisfeito obtém-se a seguinte aproximação em t_{n+1}

$$\dot{\mathbf{C}}_{1,n+1} = \dot{\mathbf{C}}_{1,n+1}^{k+1} \quad (3.32)$$

Nas simulações computacionais mostrados nesse trabalho $tol = 1,0 \times 10^{-4}$.

3.3 Discretização da segunda etapa da DO: Reações

Conforme discutido na Seção 3.1, a aproximação da solução para C_1 e C_2 em t_{n+1} , obtida na primeira etapa da decomposição de operadores, serve apenas como uma solução intermediária. Assim, deve-se agora encontrar a solução definitiva para t_{n+1} , para tanto, resolve-se o sistema de EDO's (3.3)-(3.6) utilizando a aproximação intermediária como condição inicial.

O método de Runge-Kutta é uma técnica numérica utilizada para resolver o sistema de EDO's da segunda etapa da DO [14, 40]. Essa técnica não requer o cálculo de derivadas de alta ordem, avaliando a função em vários tempos entre t_{n_r} e t_{n_r+1} , onde n_r indica os passos de tempo durante o cálculo das reações. O método de Runge-Kutta aqui utilizado é o clássico método de quarta ordem [43, 44].

Para a aplicação do método de Runge-Kutta ao sistema de equações (3.3)-(3.6), primeiramente definimos as seguintes funções

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = f_1(C_1, S_1, C_2, B_1) = -\frac{1}{\phi \mathcal{F}(C_1)} \left((1 - \phi) \frac{\partial S_1}{\partial t} + \phi R_1(C_1, C_2, B_1) \right) \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = f_2(C_1, S_1, C_2, B_1) = K (\rho_s F(C_1) - S_1) \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = f_3(C_1, S_1, C_2, B_1) = -R_2(C_1, C_2, B_1) \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial B_1}{\partial t} = f_4(C_1, S_1, C_2, B_1) = R_3(C_1, C_2, B_1) \quad (3.36)$$

Assim, utilizando como condições iniciais para o sistema de EDO's as concentrações S_1 e B_1 em t_n e as concentrações C_1 e C_2 resultantes do primeiro passo da DO, ou seja

$$C_{1,n_r}^0 = C_{1,n+1} \quad (3.37)$$

$$C_{2,n_r}^0 = C_{2,n+1} \quad (3.38)$$

$$S_{1,n_r}^0 = S_{1,n} \quad (3.39)$$

$$B_{1,n_r}^0 = B_{1,n} \quad (3.40)$$

Sendo o passo de tempo da segunda etapa da DO, dado por $\Delta t_r = \Delta t/N_r$, apresenta-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem aplicado ao sistema de equações (3.3)-(3.6)

$$C_{1,n_r+1} = C_{1,n_r} + \frac{1}{6} (m_{11} + 2(m_{12} + m_{13}) + m_{14}) \quad (3.41)$$

$$C_{2,n_r+1} = C_{2,n_r} + \frac{1}{6} (m_{21} + 2(m_{22} + m_{23}) + m_{24}) \quad (3.42)$$

$$S_{1,n_r+1} = S_{1,n_r} + \frac{1}{6} (m_{31} + 2(m_{32} + m_{33}) + m_{34}) \quad (3.43)$$

$$B_{1,n_r+1} = B_{1,n_r} + \frac{1}{6} (m_{41} + 2(m_{42} + m_{43}) + m_{44}) \quad (3.44)$$

onde, para $i = 1, \dots, 4$

$$m_{i1} = \Delta t_r f_i(C_{1,n_r}, S_{1,n_r}, C_{2,n_r}, B_{1,n_r}) \quad (3.45)$$

$$m_{i2} = \Delta t_r f_i(C_{1,n_r} + \frac{1}{2}m_{11}, S_{1,n_r} + \frac{1}{2}m_{21}, C_{2,n_r} + \frac{1}{2}m_{31}, B_{1,n_r} + \frac{1}{2}m_{41}) \quad (3.46)$$

$$m_{i3} = \Delta t_r f_i(C_{1,n_r} + \frac{1}{2}m_{12}, S_{1,n_r} + \frac{1}{2}m_{22}, C_{2,n_r} + \frac{1}{2}m_{32}, B_{1,n_r} + \frac{1}{2}m_{42}) \quad (3.47)$$

$$m_{i4} = \Delta t_r f_i(C_{1,n_r} + m_{13}, S_{1,n_r} + m_{23}, C_{2,n_r} + m_{33}, B_{1,n_r} + m_{43}) \quad (3.48)$$

Assim, após as N_r iterações de passo Δt_r com o método de Runge-Kutta, obtém-se as aproximações definitivas para as soluções de C_1 , S_1 , C_2 e B_1 em t_{n+1} . Para obter a solução no próximo passo de tempo t_{n+2} , repete-se a primeira etapa da DO utilizando as concentrações C_1 e C_2 determinadas para t_{n+1} na segunda etapa de reação da DO. Com as concentrações de S_1 e B_1 em t_{n+1} e a aproximação intermediária de C_1 e C_2 em t_{n+2} calculam-se as reações, atualizando os valores das concentrações em t_{n+2} . Repete-se esse procedimento até que o tempo de interesse seja alcançado.

3.4 Implementação

A implementação foi desenvolvida com base no código de elementos finitos *Dlearn* [41] em 2D. Ao código foram inseridas rotinas pelas quais é realizada a montagem das matrizes para os problemas de transporte advectivo-difusivo linear e não linear. Foi necessária também a inserção de um estrutura iterativa, responsável pelo avanço no tempo. Para tratamento da não linearidade do problema do transporte, implementou-se o método de Newton. Pela metodologia da decomposição de operadores as reações são

resolvidas separadamente do problema do transporte. Deste modo, para essa etapa, foi implementada um rotina com o método de Runge-Kutta para a resolução das EDO's de reação. Pela adoção do código *Dlearn* existe a possibilidade do avanço para casos 3D sem muitas dificuldades. O código esta implementado em Fortran 77.

4 EXPERIMENTOS COMPUTACIONAIS

Variações do modelo padrão apresentado no Capítulo 2 são utilizadas para analisar a influência de diferentes tipos de reações que podem ocorrer simultaneamente durante o transporte. Para a realização das simulações computacionais, neste capítulo, são propostos diferentes modelos de transporte e cenários de contaminação em meios porosos saturados.

4.1 Modelos

Cada modelo apresentado aqui contempla uma ou mais reações ocorrendo simultaneamente, exceto o primeiro, que representa o transporte sem qualquer tipo de reação. Na Tabela 4.1 pode-se observar quais tipos de fenômenos são levados em conta em cada um dos sete modelos propostos a partir do modelo apresentado no Capítulo 2.

Tabela 4.1: Modelos propostos para as simulações computacionais.

Fenômeno	Modelo						
	1	2	3	4	5	6	7
Advecção e dispersão	X	X	X	X	X	X	X
Sorção de equilíbrio		X		X	X		X
Sorção de não equilíbrio			X	X		X	X
Biodegradação					X	X	X

A seguir são apresentadas as equações que governam o transporte e as reações envolvidas em cada um dos modelos mostrados na tabela acima. O primeiro Modelo está sujeito apenas aos mecanismos de advecção e difusão e considera presente apenas o contaminante na fase fluida (C_1). Os Modelos 2, 3 e 4, contemplam o transporte do contaminante com concentrações em ambas as fases (C_1 e S_1), pois levam-se em consideração reações de sorção, sendo que no Modelo 2 apenas a sorção de equilíbrio está presente, no Modelo 3 apenas a sorção de não equilíbrio e no Modelo 4 ambas estão presentes. Nos Modelos 2, 3 e 4 a influência de outras substâncias é desconsiderada. Nos outros três Modelos, 5, 6 e 7, além do doador de elétrons, presente em ambas as fases (C_1 e S_1), as concentrações do acceptor de elétrons (C_2) e da biomassa (B_1), presentes

apenas na fase fluida, também são consideradas. No Modelo 5 reações de sorção de equilíbrio e biodegradação estão presentes, já no Modelo 6 ao invés da sorção de equilíbrio, tem-se sorção de não equilíbrio. Por fim, o último Modelo contempla todas as reações aqui apresentadas, sorção de equilíbrio e não equilíbrio ocorrendo simultaneamente com a biodegradação, além dos mecanismos de advecção e dispersão que ocorrem em todos os modelos propostos.

Modelo 1. Transporte sem reações

$$\phi \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) = 0 \quad (4.1)$$

Modelo 2. Sorção em modo de equilíbrio

$$\phi \mathcal{F}(C_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) = 0 \quad (4.2)$$

Modelo 3. Sorção em modo de não equilíbrio

$$\phi \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) + (1 - \phi) \frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = 0 \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = K (\rho_s F(C_1) - S_1^{ne}) \quad (4.4)$$

Modelo 4. Sorção em modo de equilíbrio e não equilíbrio

$$\phi \mathcal{F}(C_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) + (1 - \phi) \frac{\partial S_1}{\partial t} = 0 \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = K (\rho_s F(C_1) - S_1^{ne}) \quad (4.6)$$

Modelo 5. Sorção em modo de equilíbrio e biodegradação

$$\phi \mathcal{F}(C_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) = -\phi R_1(C_1, C_2, B_1) \quad (4.7)$$

$$\phi \frac{\partial C_2}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_2 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_2 \nabla C_2) = -\phi R_2(C_1, C_2, B_1) \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial B_1}{\partial t} = R_3(C_1, C_2, B_1) \quad (4.9)$$

Modelo 6. Sorção em modo de não equilíbrio e biodegradação

$$\phi \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) + (1 - \phi) \frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = -\phi R_1(C_1, C_2, B_1) \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = K (\rho_s F(C_1) - S_1^{ne}) \quad (4.11)$$

$$\phi \frac{\partial C_2}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_2 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_2 \nabla C_2) = -\phi R_2(C_1, C_2, B_1) \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial B_1}{\partial t} = R_3(C_1, C_2, B_1) \quad (4.13)$$

Modelo 7. Sorção em modo de equilíbrio, não equilíbrio e biodegradação

$$\phi \mathcal{F}(C_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_1 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_1 \nabla C_1) + (1 - \phi) \frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = -\phi R_1(C_1, C_2, B_1) \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial S_1^{ne}}{\partial t} = K (\rho_s F(C_1) - S_1^{ne}) \quad (4.15)$$

$$\phi \frac{\partial C_2}{\partial t} + \mathbf{v}_d \cdot \nabla C_2 - \nabla \cdot (\mathbf{D}_2 \nabla C_2) = -\phi R_2(C_1, C_2, B_1) \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial B_1}{\partial t} = R_3(C_1, C_2, B_1) \quad (4.17)$$

As condições iniciais ($t = 0$) empregadas nesses problemas são:

$$C_1 = \bar{C}_{1_0} \quad (4.18)$$

$$S_1^{ne} = \rho_s F(\bar{C}_{1_0}) \quad (4.19)$$

$$C_2 = \bar{C}_{2_0} \quad (4.20)$$

$$B_1 = \bar{B}_{1_0} \quad (4.21)$$

e as condições de contorno

$$C_1 = \bar{g}_1 \quad (4.22)$$

$$C_2 = \bar{g}_2 \quad (4.23)$$

$$\mathbf{D}_1 \nabla C_1 \cdot \mathbf{n} = \bar{h}_1 \quad (4.24)$$

$$\mathbf{D}_2 \nabla C_2 \cdot \mathbf{n} = \bar{h}_2 \quad (4.25)$$

Os termos de reação $R_1(C_1, C_2, B_1)$, $R_2(C_1, C_2, B_1)$ e $R_3(C_1, C_2, B_1)$ são obtidos pelo modelo de Monod multiplicativo, equações (2.80)-(2.82).

4.2 Cenários

O código computacional para resolução dos modelos acima citados está implementado para resolver problemas em domínios bidimensionais (Figura 4.1). Entretanto para a validação do modelo são utilizadas soluções analíticas [4, 52] e numéricas [24, 26, 39] unidimensionais. Desta forma, para validar os experimentos computacionais, são propostos cenários onde o deslocamento das substâncias ocorre apenas na direção x , onde empregando condições de contorno adequadas, representa-se um fluxo unidimensional (Figura 4.2).

Com base em dados da literatura [4, 15, 24, 25, 26, 27, 34, 39, 38, 52], são propostos cinco cenários distintos. Os quatro primeiros são utilizados para validar o código comparando com soluções unidimensionais já conhecidas. O quinto cenário é utilizado para simular representações bidimensionais submetidas à diferentes reações. Na Tabela

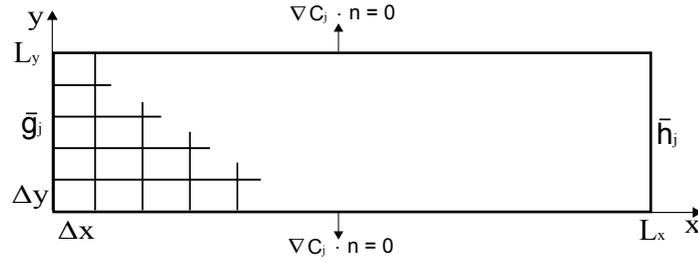


Figura 4.1: Ilustração do domínio bidimensional com condições de contorno.

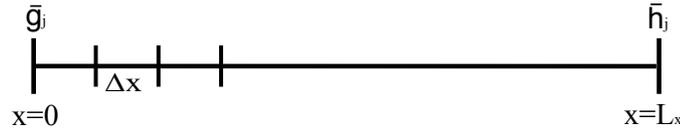


Figura 4.2: Ilustração do domínio unidimensional com condições de contorno.

4.2 pode-se observar os parâmetros empregados em cada um dos cinco cenários. Nas simulações apresentadas no capítulo seguinte, para um mesmo cenário são utilizados diferentes valores dos parâmetros das cinéticas de sorção (p_{f_1} , k_{f_1} , k_{d_1} e K). Assim estes valores são mostrados em cada simulação.

Assume-se para todos os cenários que o fluxo de solutos nos contornos inferior e superior é nulo, conforme Figura 4.1, ou seja

$$\frac{\partial C_1}{\partial y} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \text{em } y = 0, \quad \forall x \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial y} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \text{em } y = L_y, \quad \forall x \quad (4.27)$$

Para os experimentos representando fluxo unidimensional são necessárias algumas adaptação. Nesses casos (cenários 1, 2, 3 e 4), o fluxo de fluido na direção y necessariamente deve ser nulo em todo o domínio. Além disso, ainda são necessárias condições de contorno adequadas para essa representação. Assim, prescrevem-se condições de contorno em $x = 0$ e $x = L_x$ constantes para qualquer y , tal que

$$C_1 = \bar{g}_1, \quad \text{em } x = 0, \quad \forall y \quad (4.28)$$

$$C_2 = \bar{g}_2, \quad \text{em } x = 0, \quad \forall y \quad (4.29)$$

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \cdot \mathbf{n} = \bar{h}_1, \quad \text{em } x = L_x, \quad \forall y \quad (4.30)$$

$$D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \cdot \mathbf{n} = \bar{h}_2, \quad \text{em } x = L_x, \quad \forall y \quad (4.31)$$

Tabela 4.2: Parâmetros utilizados nos cenários de representação unidimensional e bidimensional.

Parâmetro		Unidade	Representação				
			1D (Validação)				2D
			Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5
Malha	L_x	m	10,0	10,0	10,0	6,0	10,0
	L_y	m	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Δ_x	m	0,1	0,1	0,1	0,06	0,04
	Δ_y	m	0,25	0,25	0,25	0,25	0,05
	Δ_t	dia	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01
	nnm	—	505	505	505	505	5271
Meio poroso	ϕ	—	0,1	0,5	0,5	0,5	0,1
	ρ_s	$g\ cm^{-3}$	2,67	1,0	1,0	1,0	1,0
Hidrodinâmica	v_x	$m\ dia^{-1}$	0,01	0,5	0,5	0,05	0,1
	v_y	$m\ dia^{-1}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	d_1	$m^2\ dia^{-1}$	0,0003	0,1	0,1	0,0003	0,001
	d_2	$m^2\ dia^{-1}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,001
	β_{L_1}	m	0,0	0,0	0,0	0,0	0,005
	β_{L_2}	m	0,0	0,0	0,0	0,0	0,005
	β_{T_1}	m	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0015
	β_{T_2}	m	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0015
Biodegradação	V_m^1	dia^{-1}	0,0	0,0	0,0	0,427	0,427
	$K_h^1(C_1)$	$mg\ l^{-1}$	0,0	0,0	0,0	0,218	0,218
	$K_h^1(C_2)$	$mg\ l^{-1}$	0,0	0,0	0,0	0,146	0,146
	Y_{c_1}	—	0,0	0,0	0,0	0,678	0,678
	Y_{c_2}	—	0,0	0,0	0,0	0,983	0,983
	m	dia^{-1}	0,0	0,0	0,0	0,07	0,07

Cenário 1. Nesse cenário apenas a concentração do contaminante orgânico é levada em consideração. Com o meio, inicialmente, livre de qualquer concentração do contaminante, em $x = 0,0\ m$ é inserida uma fonte constante com concentração $C_1 = 100,0\ mg\ l^{-1}$, então escrevem-se as seguintes condições iniciais e de contorno

$$\bar{C}_{1_0} = 0,0\ mg\ l^{-1}, \quad \text{para } 0,0\ m \leq x \leq 10,0\ m, \quad \forall y \quad (4.32)$$

$$\bar{S}_{1_0}^{ne} = \rho_s F(\bar{C}_{1_0}), \quad \text{para } 0,0\ m \leq x \leq 10,0\ m, \quad \forall y \quad (4.33)$$

$$\bar{g}_1 = 100,0\ mg\ l^{-1}, \quad \text{em } x = 0,0\ m, \quad \forall y \quad (4.34)$$

$$\bar{h}_1 = 0,0\ mg\ l^{-1}\ m^{-1}, \quad \text{em } x = 10,0\ m, \quad \forall y \quad (4.35)$$

As simulações desse cenário são utilizadas para validação da solução numérica,

comparando-se com as soluções analíticas propostas em Serrano, 2001 [52] e Bear, 2010 [4]. Demais parâmetros utilizados nas simulações que levam em conta reações de sorção são apresentadas no capítulo seguinte, junto aos respectivos resultados.

Cenário 2. Nesse cenário apenas a concentração do contaminante orgânico é levada em consideração. Diferente do cenário anterior, aqui não considera-se a existência de uma fonte de contaminante, mas sim que inicialmente, um trecho do domínio está contaminado com um concentração de $1,0 \text{ mg l}^{-1}$ da substância poluidora. Assim, para o domínio escrevemos as seguintes condições iniciais e de contorno

$$\bar{C}_{1_0} = \begin{cases} 1,0 \text{ mg l}^{-1}, & \text{para } 0,0 \text{ m} < x \leq 1,0 \text{ m} \\ 0,0 \text{ mg l}^{-1}, & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad \forall y \quad (4.36)$$

$$\bar{S}_{1_0}^{ne} = \rho_s F(\bar{C}_{1_0}), \quad \text{para } 0,0 \text{ m} \leq x \leq 10,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.37)$$

$$\bar{g}_1 = 0,0 \text{ mg l}^{-1}, \quad \text{em } x = 0,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.38)$$

$$\bar{h}_1 = 0,0 \text{ mg l}^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad \text{em } x = 10,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.39)$$

As solução obtidas nas simulações desse cenário são utilizadas para comparação com resultados numéricos obtidos em outros trabalhos [25, 26, 27, 39, 38].

Cenário 3. Esse cenário representa a mesma situação de contaminação do Cenário 2. Entretanto a concentração inicial, no trecho do domínio que está contaminado é de $10,0 \text{ mg l}^{-1}$. Assim, para o domínio escrevemos as seguintes condições iniciais e de contorno

$$\bar{C}_{1_0} = \begin{cases} 10,0 \text{ mg l}^{-1}, & \text{para } 0,0 \text{ m} < x \leq 1,0 \text{ m} \\ 0,0 \text{ mg l}^{-1}, & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad \forall y \quad (4.40)$$

$$\bar{S}_{1_0}^{ne} = \rho_s F(\bar{C}_{1_0}), \quad \text{para } 0,0 \text{ m} \leq x \leq 10,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.41)$$

$$\bar{g}_1 = 0,0 \text{ mg l}^{-1}, \quad \text{em } x = 0,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.42)$$

$$\bar{h}_1 = 0,0 \text{ mg l}^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad \text{em } x = 10,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.43)$$

As solução obtidas nas simulações desse cenário são utilizadas para comparação com

resultados numéricos obtidos em outros trabalhos [25, 26, 27, 39, 38].

Cenário 4. Nesse cenário concentrações do contaminante, do oxigênio e da biomassa são consideradas. Assume-se que o meio esta completamente contaminado por uma substância orgânica com concentração na fase fluida de $5,0 \text{ mg l}^{-1}$. No meio também esta presente inicialmente uma concentração de biomassa aderida a fase sólida de $0,427 \text{ mg l}^{-1}$. Do instante de tempo inicial, até o final da simulação, injeta-se uma concentração de $10,0 \text{ mg l}^{-1}$ de oxigênio no contorno esquerdo. Assim, para o contaminante são propostas as seguintes condições iniciais e de contorno

$$\bar{C}_{1_0} = 5,0 \text{ mg l}^{-1}, \quad \text{para } 0,0 \text{ m} \leq x \leq 6,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.44)$$

$$\bar{S}_{1_0}^{ne} = \rho_s F(\bar{C}_{1_0}), \quad \text{para } 0,0 \text{ m} \leq x \leq 6,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.45)$$

$$\bar{g}_1 = 0,0 \text{ mg l}^{-1}, \quad \text{em } x = 0,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.46)$$

$$\bar{h}_1 = 0,0 \text{ mg l}^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad \text{em } x = 6,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.47)$$

para o oxigênio

$$\bar{C}_{2_0} = 0,0 \text{ mg l}^{-1}, \quad \text{para } 0,0 \text{ m} \leq x \leq 6,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.48)$$

$$\bar{g}_2 = 10,0 \text{ mg l}^{-1}, \quad \text{em } x = 0,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.49)$$

$$\bar{h}_2 = 0,0 \text{ mg l}^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad \text{em } x = 6,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.50)$$

e a biomassa com condição inicial

$$\bar{B}_{1_0} = 0,427 \text{ mg l}^{-1}, \quad \text{para } 0,0 \text{ m} \leq x \leq 6,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.51)$$

As solução obtidas nas simulações desse cenário são utilizadas para comparação com resultados numéricos obtidos em outros trabalhos [39, 38].

Cenário 5. Nesse cenário concentrações do contaminante, do oxigênio e da biomassa são consideradas. Assume-se que o meio esta completamente contaminado por uma substância orgânica com concentração na fase fluida de $5,0 \text{ mg l}^{-1}$. No meio também esta presente inicialmente uma concentração de biomassa aderida a fase sólida de $0,427 \text{ mg l}^{-1}$. Do instante de tempo inicial, até o final da simulação, injeta-se uma concentração de $10,0 \text{ mg l}^{-1}$ de oxigênio em uma parte do contorno esquerdo. Assim, são propostas as

seguintes condições iniciais e de contorno

$$\bar{C}_{1_0} = 5,0 \text{ mg } l^{-1} \quad (4.52)$$

$$\bar{S}_{1_0}^{ne} = \rho_s F(\bar{C}_{1_0}) \quad (4.53)$$

$$\bar{C}_{2_0} = 0,0 \text{ mg } l^{-1} \quad (4.54)$$

$$\bar{B}_{1_0} = 0,427 \text{ mg } l^{-1} \quad (4.55)$$

$$\bar{g}_1 = 0,0 \text{ mg } l^{-1}, \quad \text{em } x = 0,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.56)$$

$$\bar{h}_1 = 0,0 \text{ mg } l^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad \text{em } x = 10,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.57)$$

$$\bar{g}_2 = \begin{cases} 10,0 \text{ mg } l^{-1}, & \text{para } 0,0 \text{ m} \leq y \leq 0,25 \text{ m e } x = 0,0 \text{ m} \\ 0,0 \text{ mg } l^{-1}, & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad \forall y \quad (4.58)$$

$$\bar{h}_2 = 0,0 \text{ mg } l^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad \text{em } x = 10,0 \text{ m}, \quad \forall y \quad (4.59)$$

Esse cenário é utilizado em representações bidimensionais, onde existe fluxo dispersivo também na direção y .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos resultados obtidos pelas simulações computacionais. Na primeira seção, com a finalidade de verificar o código, os resultados dos experimentos são comparados com soluções analíticas e numéricas disponíveis na literatura. Nessa seção ainda é verificada a influência das interações entre reações de biodegradação e sorção para alguns casos com representação unidimensional. Na Seção 5.2 investiga-se a interferência dos parâmetros associados às reações de biodegradação e sorção em domínios bidimensionais.

5.1 Experimentos 1D

5.1.1 Efeito da sorção durante o transporte

Considerando o Cenário 1 apresentado no capítulo anterior, são simulados três casos distintos. No primeiro considera-se o transporte não reativo (Modelo 1), no segundo e terceiro casos leva-se em conta a sorção em modo de equilíbrio (Modelo 2), com diferentes valores dos expoente p_{f_1} da isoterma. Para o segundo caso adota-se $p_{f_1} = 1,0$ e $k_{f_1} = k_{d_1} = 0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, assim, a isoterma de Freundlich torna-se linear. No terceiro caso, como assumimos $p_{f_1} = 0,75$, a sorção tem um comportamento não linear, e nesse caso empregou-se para o coeficiente de troca entre as fases $k_{f_1} = 0,01 (\mu \text{ g g}^{-1})(l \text{ mg}^{-1})^{p_{f_1}}$. O tamanho do passos utilizado aqui para resolver as reações é dez vezes menor do que o tamanho do passo utilizado no transporte, ou seja, $N_r = 10$.

As soluções obtidas são comparadas às soluções analíticas encontradas em [52]. Na Figura 5.1 estão representadas as soluções analíticas e numéricas para o transporte com e sem reação de sorção nos tempos de 10, 30, 50 e 80 dias. Pela figura observa-se um bom ajuste da solução numérica, obtida a partir do código de elementos finitos, para todos os tempos mostrados. Esse resultado indica que este método é adequado para simular não só o transporte puramente advectivo-difusivo mas também os casos em que inclui-se a sorção de equilíbrio com isoterma linear ou não linear.

Constata-se ainda nesta figura que quando o transporte está sujeito à reação de sorção

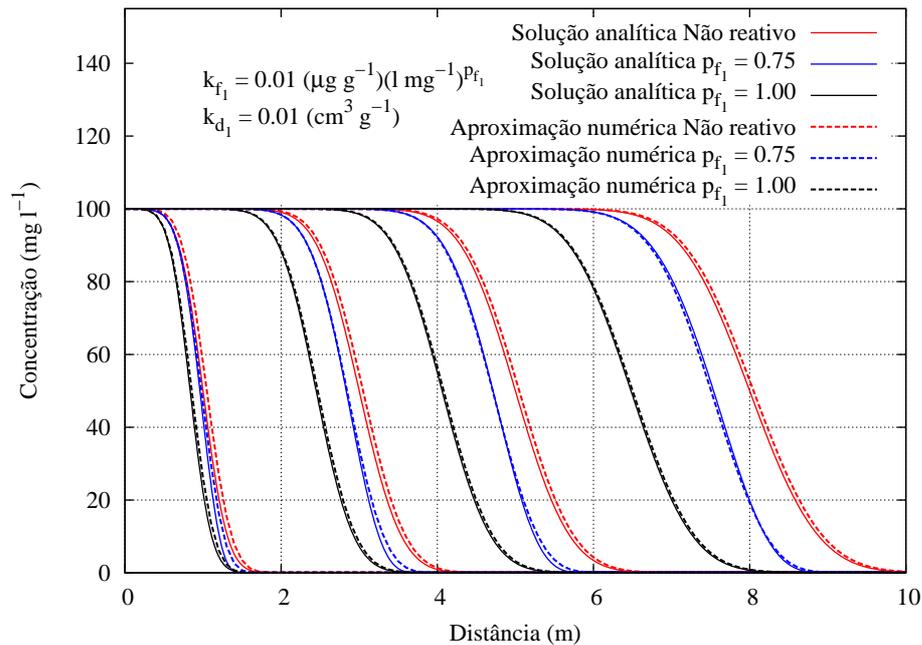


Figura 5.1: Soluções analíticas e numéricas para os problemas: não reativo (vermelha), sob influência da sorção de equilíbrio com isoterma não linear (azul), e com isoterma linear (preto) nos tempos de 10, 30, 50 e 80 dias (da esquerda para a direita).

ocorre um retardo na frente de contaminação. Nota-se, nesse caso, que o retardo é maior quando a isoterma é linear. Esse atraso no avanço da frente de contaminação pode ser melhor observado na Figura 5.2 que apresenta a curva característica do transporte (*Breakthrough curve*) para os casos reativos e não reativo a 1,0 m, 3,5 m e 6,0 m de distância da fonte. Pelas curvas, constata-se, que a frente de contaminação modelada pelo transporte com sorção de equilíbrio e isoterma linear despense mais tempo para alcançar os pontos referidos do que nos outros dois casos. Observa-se também que com o aumento da distância em relação a fonte, aumenta também a diferença entre os tempos gastos pelas frentes reativas e não reativa atingirem um mesmo ponto.

5.1.2 Sorção de equilíbrio linear versus sorção de equilíbrio não linear

Com o objetivo de analisar o comportamento da sorção em modo de equilíbrio com isoterma linear e não linear, foi utilizado o Modelo 2 aplicado aos Cenários 2 e 3, onde temos uma concentração inicial de contaminante em um trecho do domínio. Na Figura 5.3 pode-se observar a evolução do contaminante aos 2, 6 e 12 dias para isotermas linear e não linear. Percebe-se nessa figura, que sob influência da isoterma linear a pluma

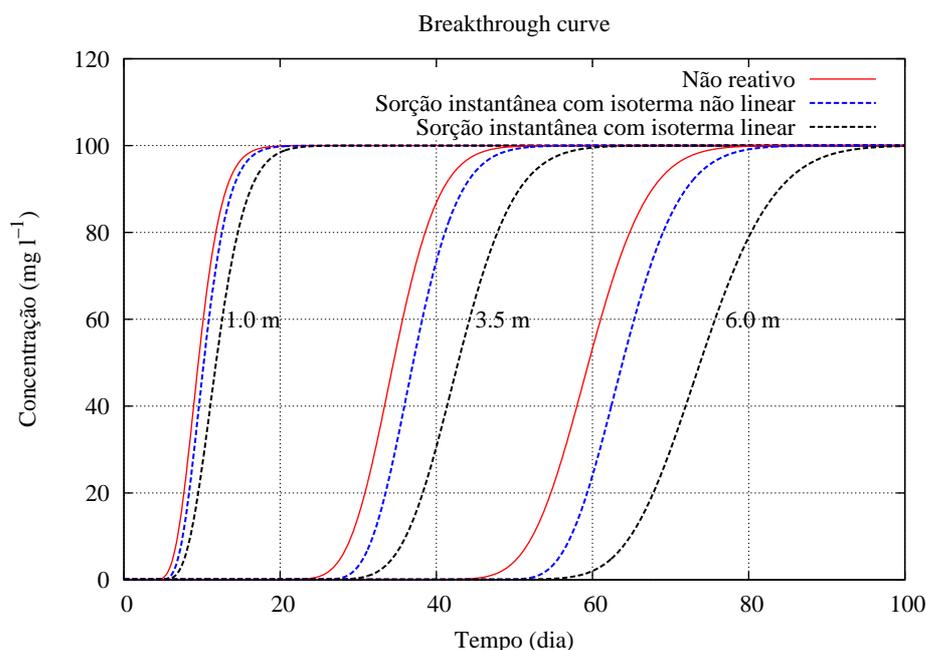


Figura 5.2: Curva característica do transporte para 1,0 m, 3,5 m e 6,0 m de distâncias da fonte, para o transporte não reativo (vermelhas) e sob influência da reação de sorção instantânea com isoterma não linear (azul) e linear (preto).

de contaminação mantém-se simétrica ao longo do tempo para ambas as concentrações iniciais, enquanto que para o modelo não linear essa simetria é perdida. O tamanho do passos utilizado aqui para resolver as reações é dez vezes menor do que o tamanho do passo utilizado no transporte, ou seja, $N_r = 10$.

No caso em que $\bar{C}_{1_0} = 1,0 \text{ mg l}^{-1}$ em um trecho do domínio (Cenário 2), verifica-se que o maior retardo ocorre no transporte cuja sorção de equilíbrio está sujeita à isoterma não linear. Entretanto, quando é utilizada concentração inicial $\bar{C}_{1_0} = 10,0 \text{ mg l}^{-1}$ em um trecho do domínio (Cenário 3) ocorre o contrário, conforme pode ser visualizado na Figura 5.3. Esse comportamento, pode ser explicado pelas características da isoterma de Freundlich (ver Figura 2.3). Quando os valores da concentração na fase fluida são menores do que $1,0 \text{ mg l}^{-1}$ a fração retida na fase sólida é maior para o modelo não linear com $p_{f_1} < 1$, se comparado ao modelo linear $p_{f_1} = 1$. Nos casos em que a concentração na fase fluida for maior do que $1,0 \text{ mg l}^{-1}$, como no caso em que $\bar{C}_{1_0} = 10,0 \text{ mg l}^{-1}$, ocorre o contrário, o modelo não linear com $p_{f_1} < 1$ retém uma menor fração de massa do que o modelo linear [52].

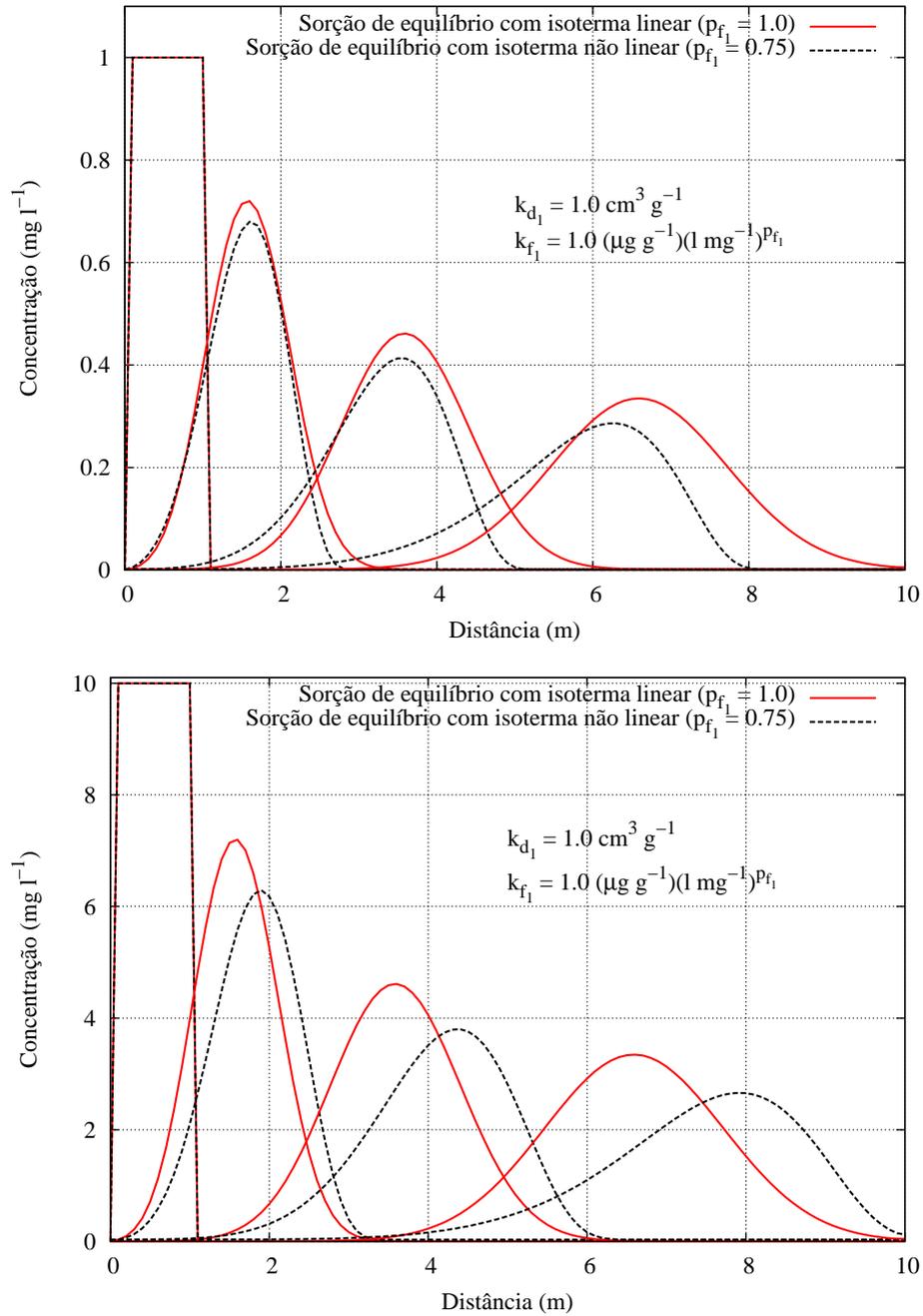


Figura 5.3: Transporte com reações de sorção em modo de equilíbrio linear (vermelha) e não linear (preto), nos tempos de 0, 2, 6, e 12 dias (da esquerda para a direita).

5.1.3 *Sorção em modo de equilíbrio versus sorção em modo de não equilíbrio*

Conforme discutido anteriormente o fenômeno de sorção pode ser representado também por um modelo de não equilíbrio. Assim, para o domínio unidimensional representado na Figura 4.2, sob as condições do Cenário 1, aplicou-se os Modelos 2 e 3, que levam em conta a sorção de equilíbrio e não equilíbrio, respectivamente.

Na Figura 5.4 apresentam-se resultados para o problema do transporte com reação de sorção em modo de não equilíbrio (Modelo 3) com isoterma linear e não linear. Nessa figura pode-se observar a evolução do contaminante nos tempos de 10, 30, 50 e 80 dias, para o modelo de sorção de equilíbrio e de não equilíbrio com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$, $K = 1,0 \text{ dia}^{-1}$ e $K = 10,0 \text{ dia}^{-1}$. Constata-se por meio da análise desta que com o aumento do valor de K o comportamento da frente de contaminação modelado pela sorção de não equilíbrio tende a se igualar ao do transporte sob influência da reação de sorção instantânea. Isso é, com o aumento da velocidade de reação a resposta do problema se aproxima da obtida considerando-se a sorção de equilíbrio (Modelo 2). Nos casos linear e não linear da sorção de não equilíbrio, pode-se observar também, que com a redução do valor de K a frente de contaminação tende a ficar mais suave.

Ainda com os Modelos 2 e 3 comparam-se a sorção de equilíbrio e não equilíbrio para o Cenário 2. Pela Figura 5.5, conforme já constatado na simulação anterior, nota-se que o elevado valor de K aproxima a solução do modelo de não equilíbrio à solução do modelo de equilíbrio. Fenômeno que é observado para ambos os casos, linear e não linear. Essa simulação reproduz o comportamento esperado para a sorção no sistema [26, 38].

Nos casos apresentados na Figura 5.4 o tamanho do passos utilizado para resolver as reações é dez vezes menor do que o tamanho do passo utilizado no transporte, ou seja, $N_r = 10$. Entretanto nos casos da Figura 5.5, como K é muito grande, o tamanho do passos utilizado para resolver as reações é cinquenta vezes menor do que o tamanho do passo utilizado na etapa do transporte, ou seja, $N_r = 50$.

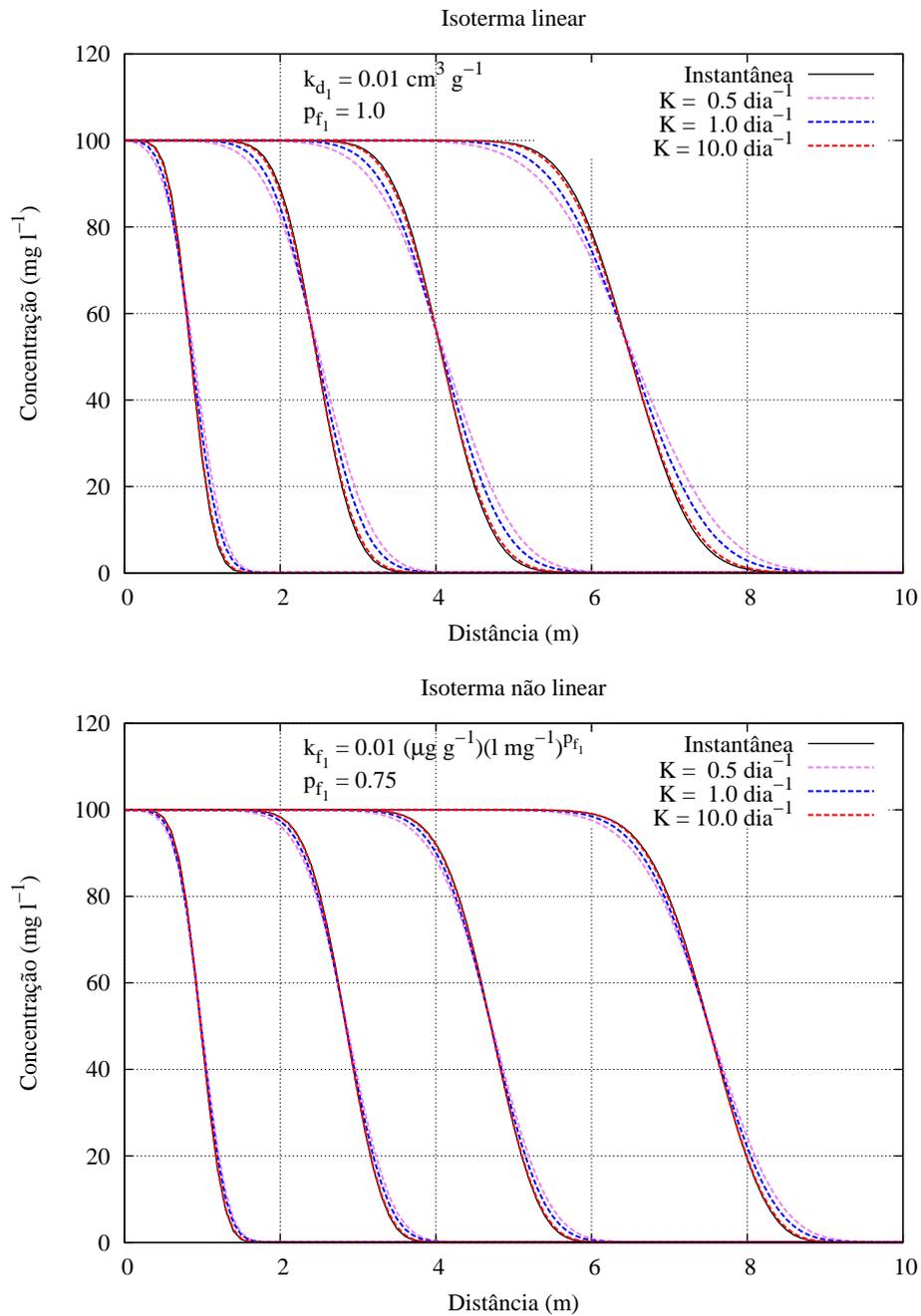


Figura 5.4: Comparação entre os modelos de transporte com sorção de equilíbrio (Modelo 2) e transporte com sorção de não equilíbrio (Modelo 3) para o Cenário 1 nos tempos de 10, 30, 50 e 80 dias (da esquerda para a direita).

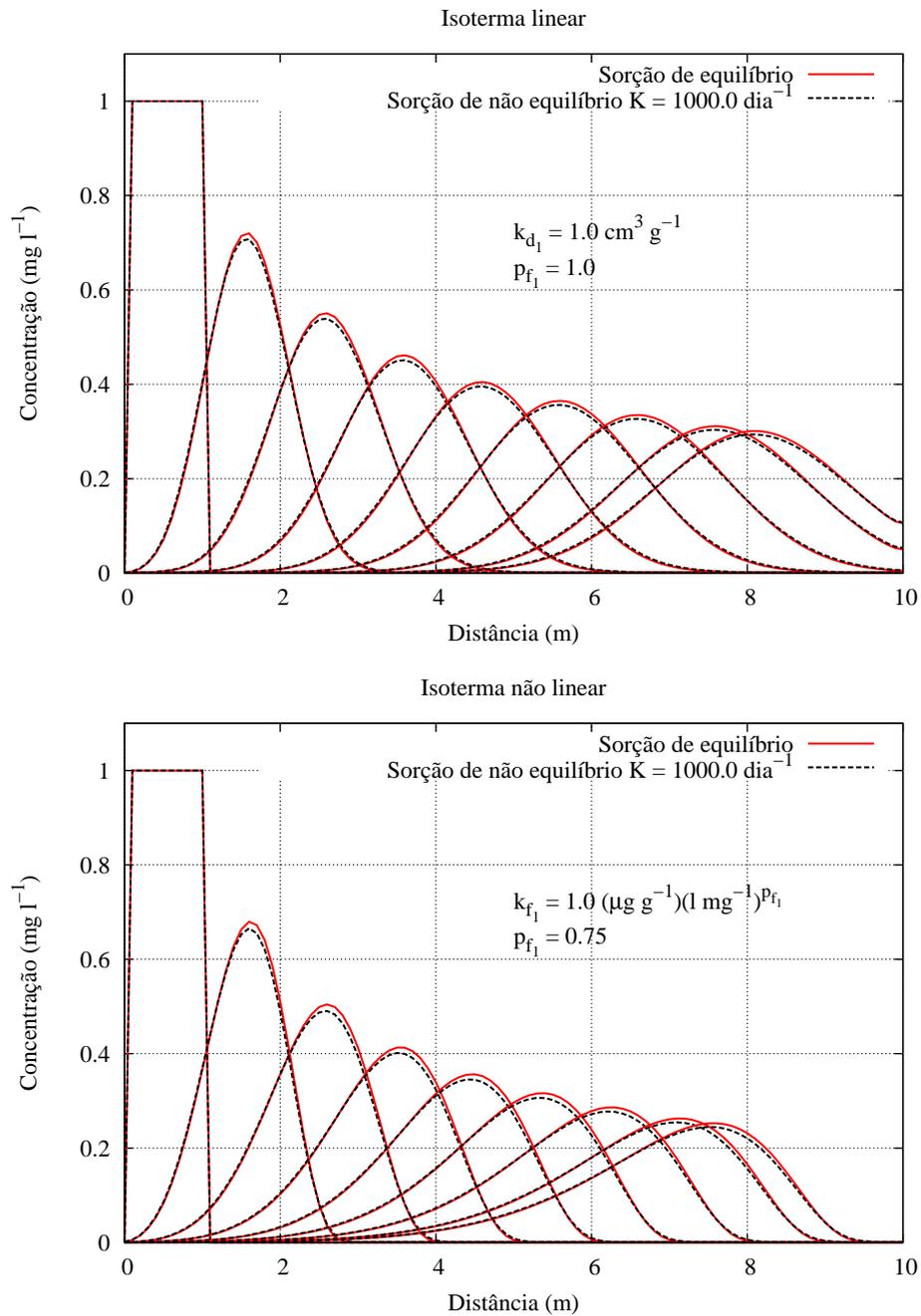


Figura 5.5: Comparação entre os modelos de transporte com sorção em modo de equilíbrio (vermelha) e em modo de não equilíbrio (preto) para o Cenário 2, nos tempos de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 15 dias (da esquerda para a direita).

5.1.4 Sorção de equilíbrio e não equilíbrio simultâneas

Em alguns casos, distingue-se durante o transporte, que uma fração da substância transportada é sorvida instantaneamente e outra parte sorvida lentamente, obedecendo uma cinética de reação. Essas reações têm ocorrência simultânea, apesar de ocorrerem com diferentes velocidades. Deste modo, aqui apresentam-se os resultados das simulações do Modelo 4 que leva em conta a sorção em ambos os modos, equilíbrio e não equilíbrio ocorrendo simultaneamente, aplicado aos Cenários 2 e 3. O Modelo 2, que leva em conta apenas a sorção de equilíbrio, aplicado aos mesmos cenários é utilizado para comparar o comportamento obtido pelo emprego de simultâneas reações de sorção. Nos casos apresentados aqui o tamanho do passos utilizado para resolver as reações é dez vezes menor do que o tamanho do passo utilizado no transporte, ou seja, $N_r = 10$.

Para avaliar os diferentes comportamentos devido a concentração inicial do contaminante, dois valores iniciais são empregados, $\bar{C}_{10} = 1,0 \text{ mg l}^{-1}$ (Modelo 2) e $\bar{C}_{10} = 10,0 \text{ mg l}^{-1}$ (Modelo 3). As isothermas utilizadas para ambos os casos são não lineares, com $p_{f_1} = 0,75$ e coeficiente de troca entre as fases $k_{f_1} = 1,0 (\mu \text{ g g}^{-1})(\text{l mg}^{-1})^{p_{f_1}}$. O coeficiente cinético do modelo de sorção não linear utilizado aqui é $K = 5,0 \text{ dia}^{-1}$.

Nota-se pela Figuras 5.6, que tanto para o Cenário 2 quanto para o Cenário 3, o retardo é menor para o modelo que considera apenas a sorção de equilíbrio (Modelo 2), quando comparado com o modelo que contempla os fenômenos de sorção de equilíbrio e não equilíbrio atuando simultaneamente (Modelo 4). Isso ocorre, pois os efeitos da sorção de equilíbrio e não equilíbrio são somados, aumentando o tempo de retenção do contaminante no sistema.

Na Figura 5.6 verifica-se para a simulação com concentração inicial da pluma $\bar{C}_{10} = 1,0 \text{ mg l}^{-1}$ um retardo maior do que no caso em que $\bar{C}_{10} = 10,0 \text{ mg l}^{-1}$. O mesmo comportamento foi constatado também na Figura 5.3, onde para as mesmas condições iniciais simulou-se o comportamento da sorção de equilíbrio com isoterma linear e não linear com $p_{f_1} < 1$. Conforme mencionado anteriormente, esse comportamento pode ser explicado pelo emprego da isoterma de Freundlich, equação (2.38).

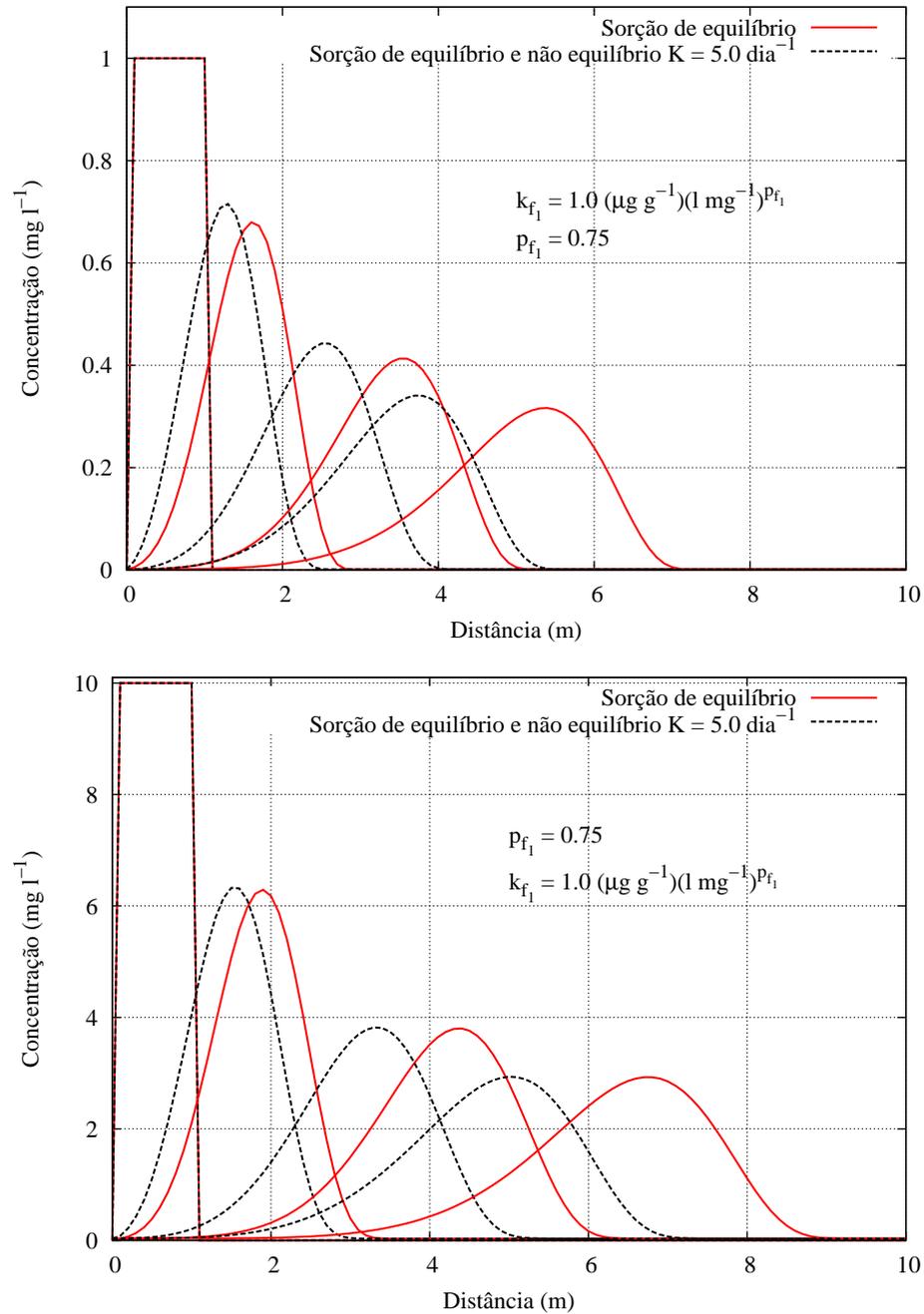


Figura 5.6: Comparação entre os modelos de transporte com sorção não linear em modo de equilíbrio (vermelha) e em modo de equilíbrio junto com não equilíbrio (preto), nos tempos de 0, 2, 6, e 10 dias (da esquerda para a direita).

5.1.5 Efeito da sorção na biodegradação

Além do fenômeno de sorção, agora são considerados também os efeitos da biodegradação. Para isso, além das concentrações do contaminante (C_1 e S_1), inclui-se no modelo também as concentrações de biomassa (B_1) e do acceptor de elétrons (C_2). Para as simulações unidimensionais envolvendo biodegradação emprega-se o mesmo domínio utilizado nos problemas de sorção discutidos anteriormente (Figura 4.2). O Cenário 4 é utilizado em todas as simulações do transporte sujeito a biodegradação.

Na Figura 5.7 pode-se visualizar a evolução da concentração do contaminante, do oxigênio e da biomassa obtida pela simulação do Modelo 5 aplicado ao Cenário 4. Nessa figura, comparam-se dois casos, um com isoterma linear ($p_{f_1} = 1$ e $k_{d_1} = 2,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e o outro com isoterma não linear ($p_{f_1} = 0,75$ e $k_{f_1} = 2,0 (\mu \text{ g g}^{-1})(l \text{ mg}^{-1})^{p_{f_1}}$). Na Figura 5.7 constata-se que o modelo linear causa maior retardo no transporte do doador de elétrons do que no caso não linear. Pelas curvas de concentração do doador de elétrons nota-se que com a isoterma linear, houve maior consumo do contaminante. Observação que também é válida para o oxigênio. Ou seja, o caso de maior retardo proporcionou também um maior consumo dos insumos (contaminante e oxigênio). Como consequência no caso linear também houve um maior crescimento da biomassa. Em todos os casos envolvendo sorção e biodegradação, apresentados nessa subseção, o tamanho do passos utilizado para resolver as reações é dez vezes menor do que o tamanho do passo utilizado na etapa do transporte, ou seja, $N_r = 10$.

Na Figura 5.7 verifica-se ainda que o maior crescimento da biomassa ocorre nos períodos iniciais e para o modelo linear. Com o súbito crescimento inicial da biomassa, a concentração de oxigênio em mistura com o contaminante é reduzida bruscamente. A rápida redução do oxigênio, é perceptível no tempo de 15 dias. Essa diminuição na concentração do acceptor de elétrons é seguida da redução ou mortandade da biomassa, devido a escassez do mesmo. Esses resultados estão de acordo com os apresentados por Couto & Malta, 2008 [39] e Odencrantz, 1991 [14].

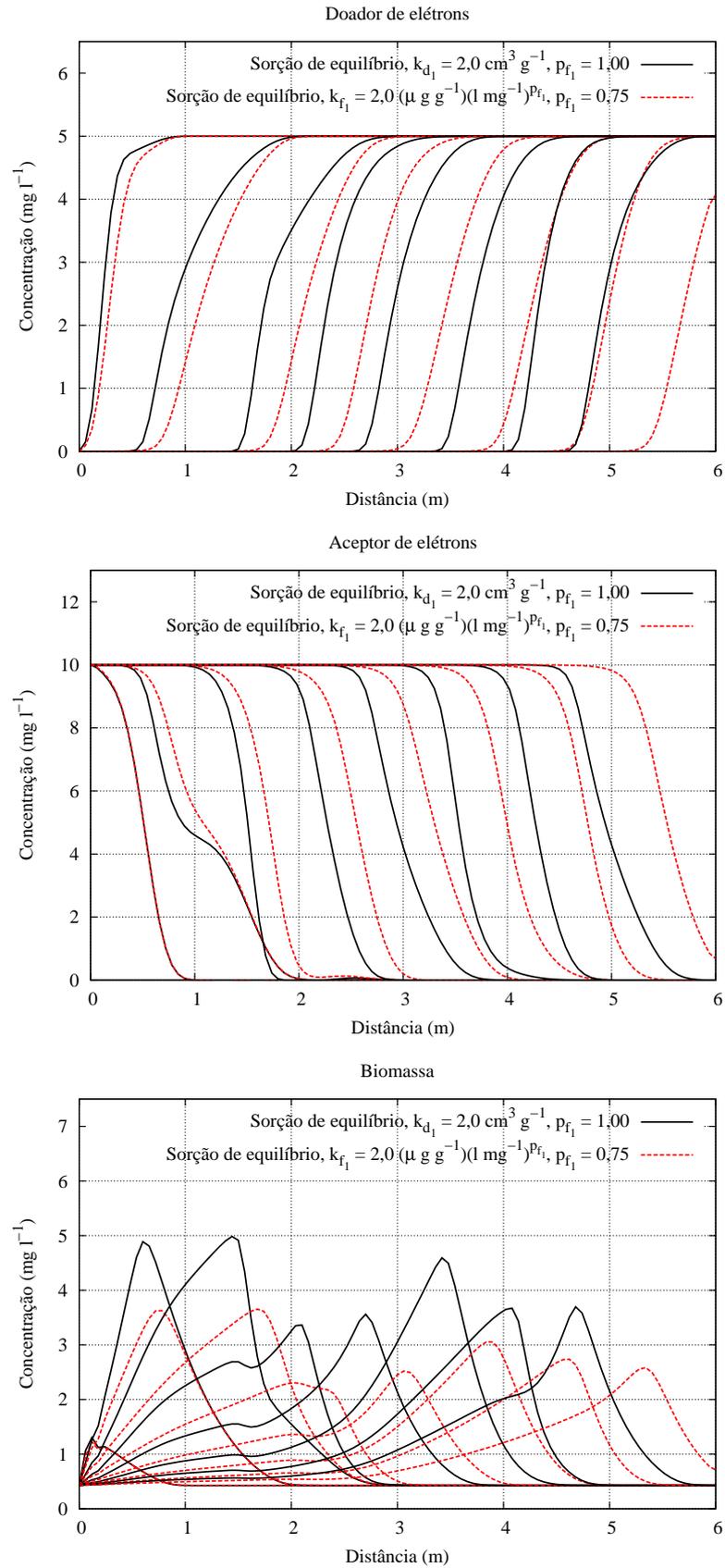


Figura 5.7: Perfis de concentração obtidos pela simulação do Modelo 5 com isoterma linear (preto) e não linear (vermelho) para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).

Adotando agora o Modelo 6 na simulação do Cenário 4, realizam-se quatro simulações distintas, conforme a Tabela 5.1. Com o uso desses parâmetros pode-se comparar o comportamento biodegradação com efeito da sorção em modo de não equilíbrio linear e não linear.

Tabela 5.1: Parâmetros para simulação do Modelo 6 para o Cenário 4.

Simulação	p_{f_1} -	$k_{d_1}(cm^3 g^{-1})/$ $k_{f_1}(\mu g g^{-1})(l mg^{-1})^{p_{f_1}}$	K (dia^{-1})
1	1,0	2,0	0,1
2	1,0	2,0	10,0
3	0,75	2,0	0,1
4	0,75	2,0	10,0

Nas Figuras 5.8 e 5.9 pode-se observar os perfis de concentração das três espécies contempladas no modelo. Na Figura 5.8 são apresentados os resultados da simulação do Modelo 6 com $K = 0,1 dia^{-1}$ e $K = 10,0 dia^{-1}$. Quando comparados esses dois casos com velocidades cinéticas distintas, nota-se que a simulação com maior velocidade é também a que apresenta uma maior atividade biológica. Pois conforme já constatado no caso do Modelo 5, com o aumento do retardo, aumenta-se também a área de mistura entre os substratos (área com presença de oxigênio e de contaminante). Observando os resultados das simulações mostradas na Tabela 5.1 (Figuras 5.8 e 5.9), constata-se novamente que o caso linear tem efeito mais retardante do que o não linear aumentando a região de mistura e, conseqüentemente, induzindo a aceleração de biodegradação. Outra diferença observada nessas figuras é que a concentração de oxigênio no tempo de 15 dias sofre uma redução maior no modelo linear com $K = 10,0 dia^{-1}$. Isso ocorre pois as atividades biológicas nesse caso são maiores do que no caso não linear para o mesmo coeficiente cinético.

Observa-se que o rápido crescimento inicial da biomassa, é seguido de um decaimento. Neste instante, quando a concentração de biomassa está se reduzindo, o oxigênio avança e aumenta a área de mistura, o que leva a um segundo estágio de crescimento biológico. Contudo esse crescimento não é superior ao induzido inicialmente.

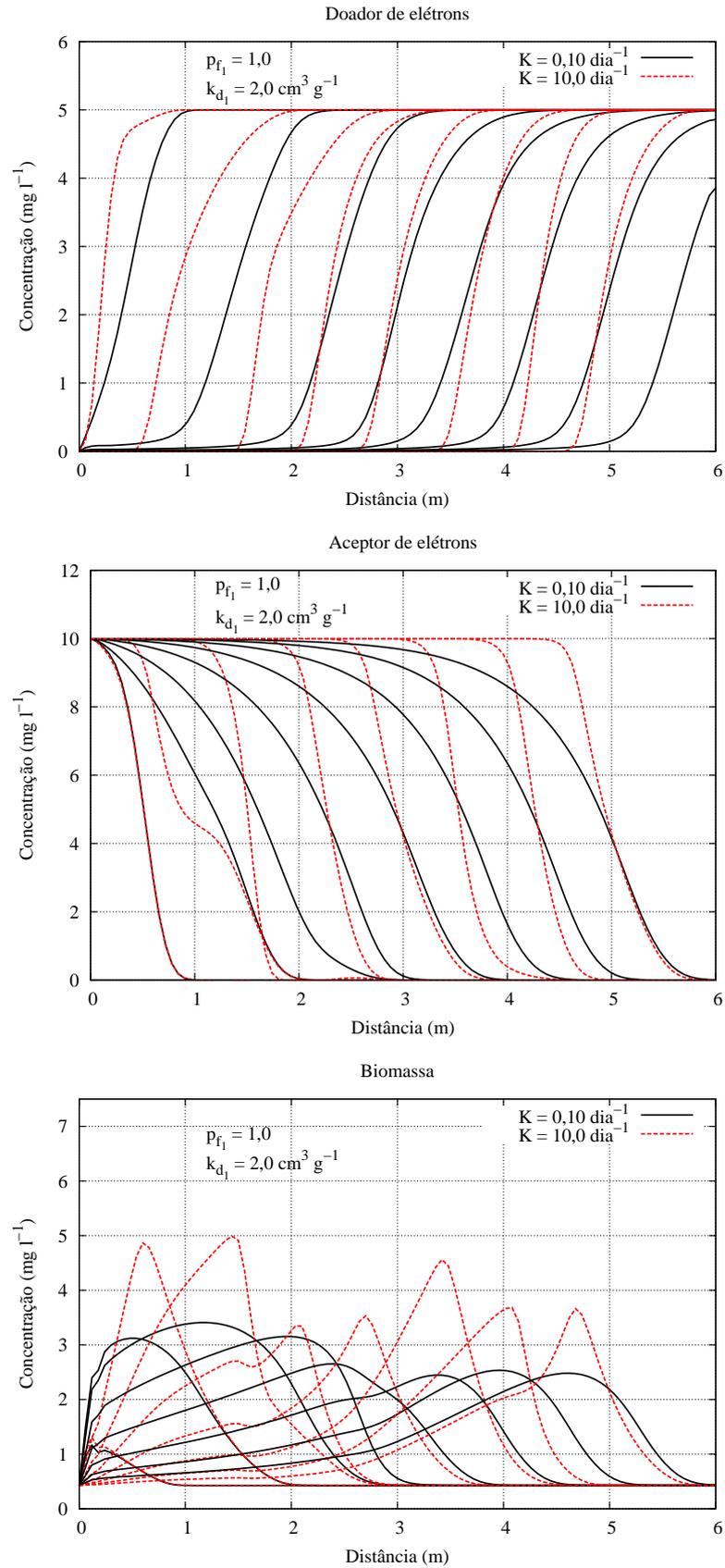


Figura 5.8: Perfis de concentração obtidos pela simulação do Modelo 6 com isoterma linear para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).

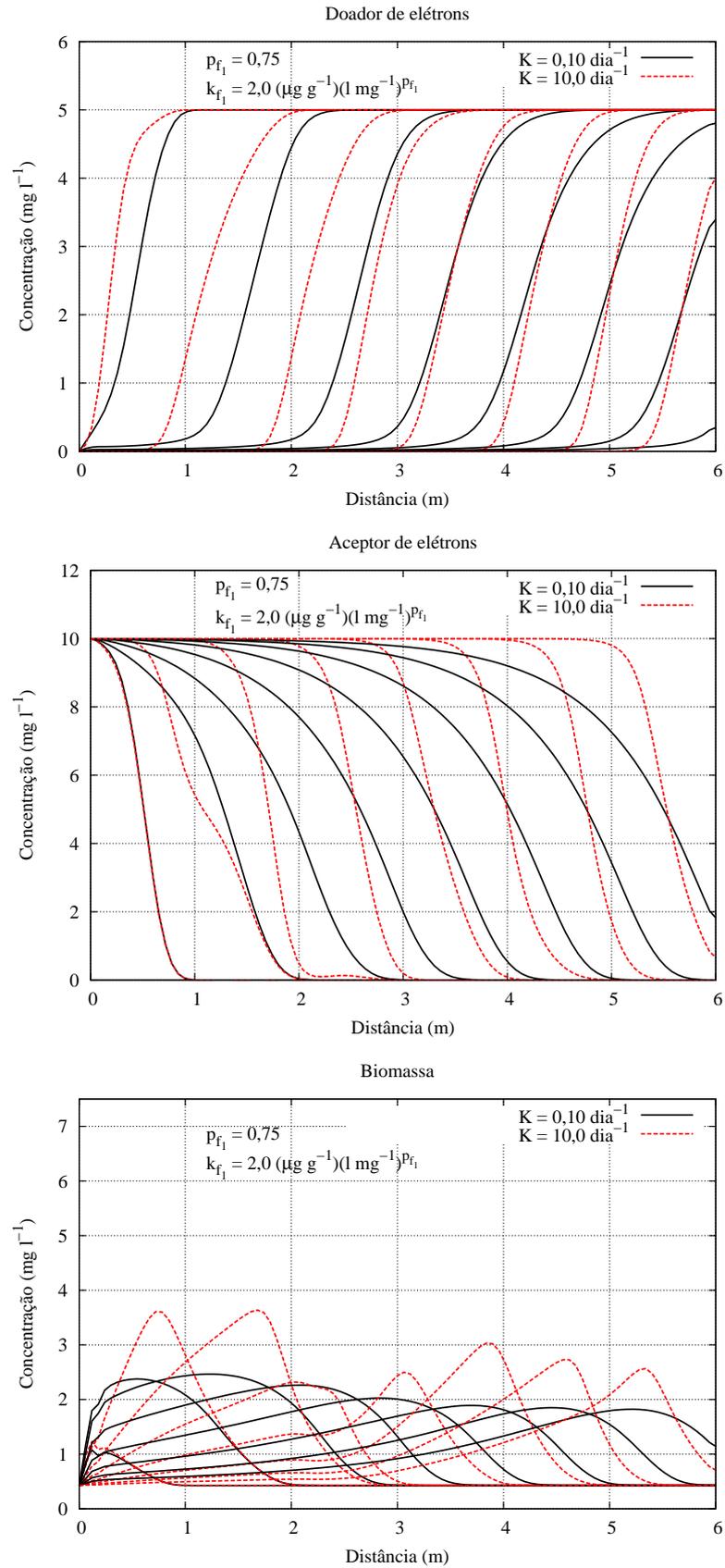


Figura 5.9: Perfis de concentração obtidos pela simulação do Modelo 6 com isoterma não linear para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).

Comparam-se agora os Modelos 5 e 6, ambos aplicados ao Cenário 4, com isoterma não linear onde, $p_{f_1} = 0,75$ e $k_{f_1} = 2,0 (\mu g g^{-1})(l mg^{-1})^{p_{f_1}}$. Com altos valores de K o comportamento do Modelo 6, sujeito à sorção em modo de não equilíbrio, aproxima-se daquele modelado pela sorção em modo de equilíbrio, independente da isoterma ser linear ou não linear. Assim empregando $K = 10,0 dia^{-1}$ no modelo de não equilíbrio e comparando com o modelo de equilíbrio, obtém-se os resultados mostrados na Figura 5.10.

Tendo em vista que as soluções obtidas pelo modelo de não equilíbrio devem aproximar-se das obtidas por meio do modelo de equilíbrio, verifica-se para as três espécies (contaminante, oxigênio e a biomassa) uma boa concordância dos resultados (Figura 5.10). Como o caso simulado aqui é não linear, percebe-se que as atividades biológicas são menores dos que nos casos lineares simulados anteriormente. Conseqüentemente, a degradação do contaminante e o consumo do oxigênio também são menores.

Em casos onde pode-se distinguir duas forma sorção ocorrendo simultaneamente com a biodegradação, podemos utilizar o Modelo 7. Conforme discutido anteriormente, os efeitos de ambos os fenômenos de sorção somam-se, conferindo à solução um maior retardo. De fato, existe uma relação direta entre o retardo e a biodegradação, pois quanto maior o retardo, maior a área de mistura entre o doador e o acceptor de elétrons. Empregando então o Modelo 7 ao Cenário 4 pode-se analisar o efeito da ocorrência simultânea de ambas as formas de sorção sobre a biodegradação.

Na Figura 5.11 são apresentados os resultados das simulações do Modelo 7 para uma isoterma linear ($p_{f_1} = 1,0$ e $k_{d_1} = 2,0 cm^3 g^{-1}$) e uma não linear ($p_{f_1} = 0,75$ e $k_{f_1} = 2,0 (\mu g g^{-1})(l mg^{-1})^{p_{f_1}}$). Na figura vê-se, claramente, que mesmo para um coeficiente cinético pequeno ($K = 0,5 dia^{-1}$) a soma dos efeitos de ambos os modelos de sorção intensificam os fenômeno de mistura.

No Modelo 7 para o caso não linear o crescimento da biomassa é maior do que o observado nos Modelos 5 e 6. Os efeitos sobre o oxigênio e o doador de elétrons também são acentuados. Destaca-se que no caso linear, o retardo no transporte do contaminante é ainda maior, ou seja, para uma isoterma linear, a área de mistura onde ocorre o crescimento microbiológico é expandida.

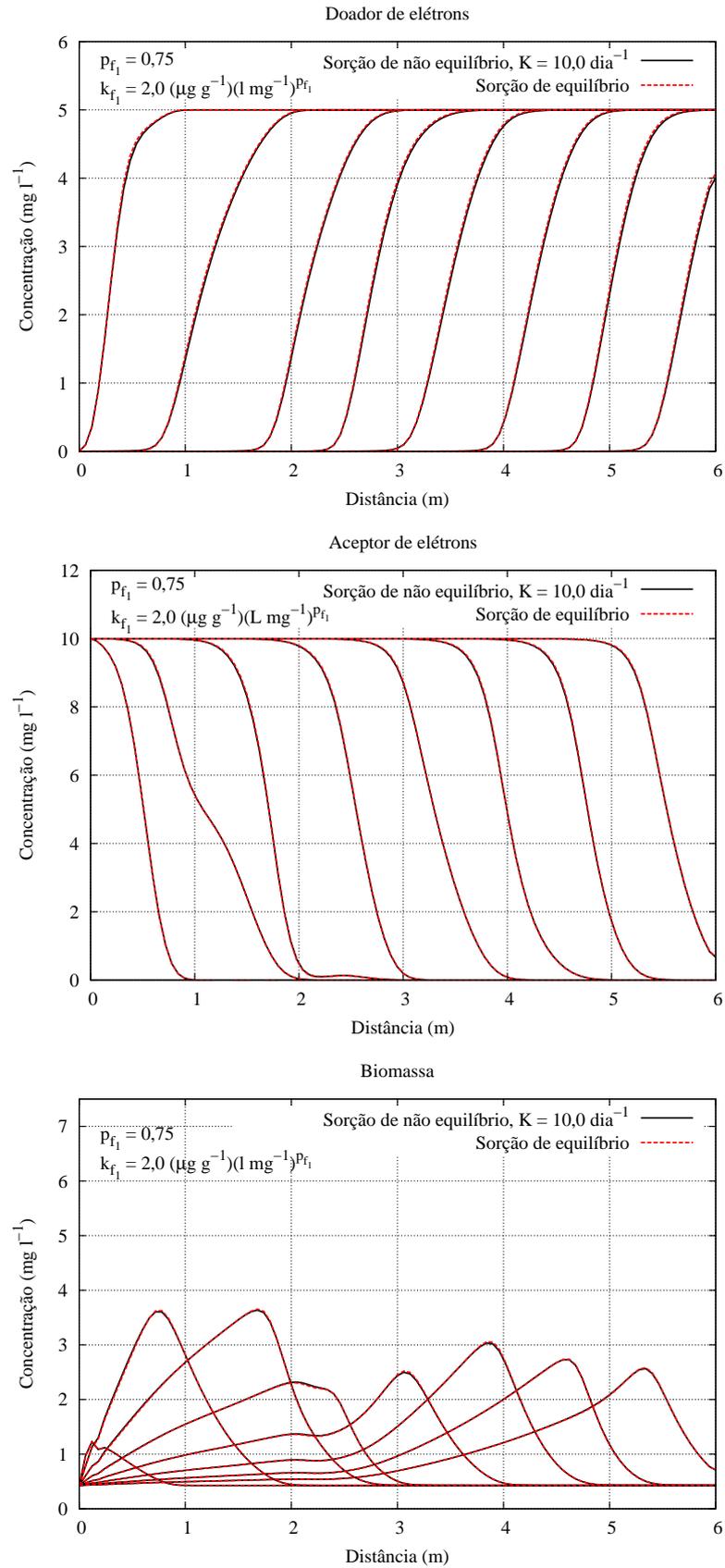


Figura 5.10: Comparação entre os perfis de concentração obtidos pela simulação dos Modelos 5 e 6 com isoterma não linear para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).

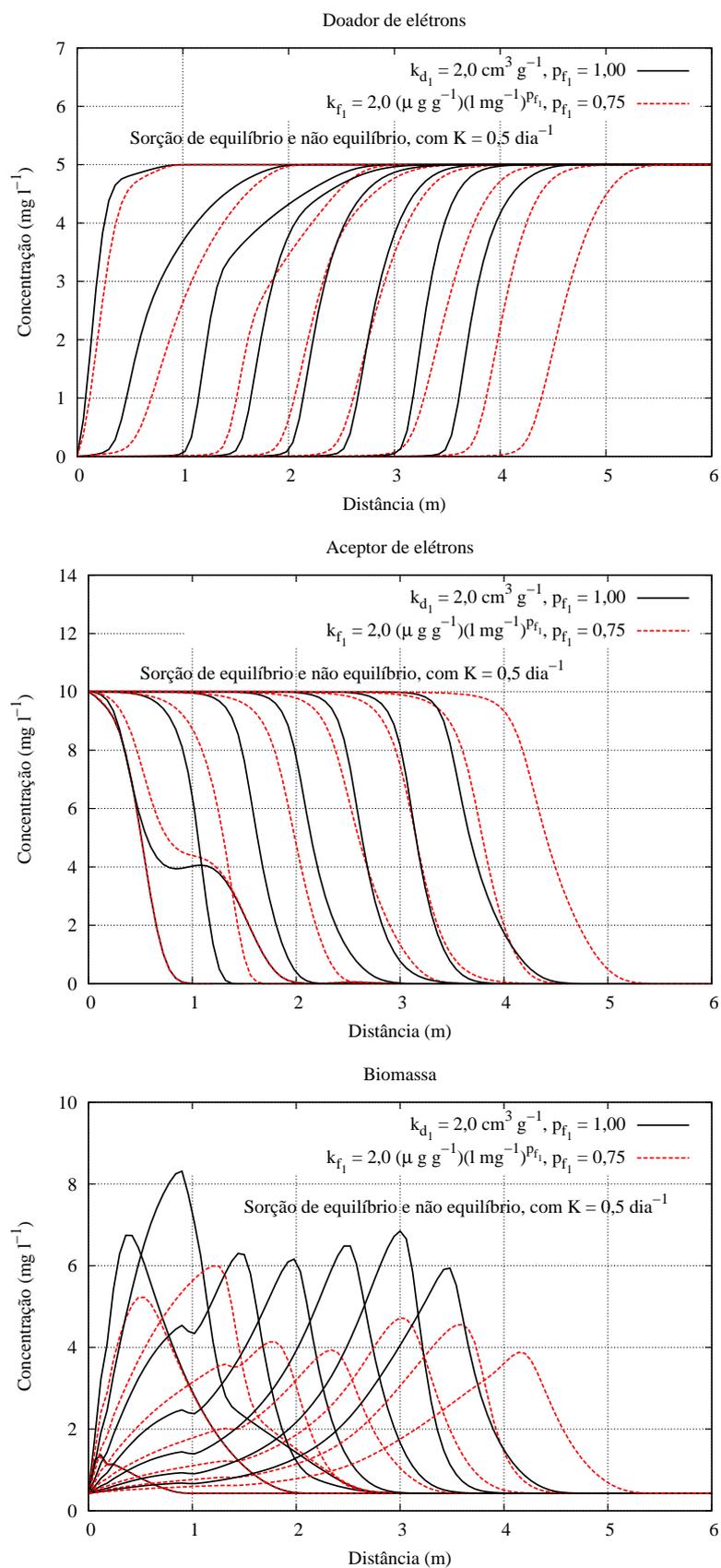


Figura 5.11: Perfis de concentração obtidos pela simulação do Modelo 7 com isoterma linear (preto) e não linear (vermelha) para o Cenário 4 nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias (da esquerda para a direita).

5.2 Experimentos 2D

Aqui dois casos bidimensionais são analisados, ambos simulam a evolução dos substratos e da biomassa para o Cenário 5. O comportamento das espécies presentes no meio é analisado com o emprego dos Modelos 6 e 7. Os coeficientes da isoterma de sorção utilizados na simulação são os mesmos para os dois modelos, contudo no Modelo 6 a sorção de equilíbrio não está presente. Os coeficientes da isoterma de Freundlich empregados aqui são $p_{f_1} = 0,75$ e $k_{f_1} = 2,0 (\mu g g^{-1})(l mg^{-1})^{p_{f_1}}$, desta forma assume-se que a sorção possui um comportamento não linear. Nas Figuras 5.12 e 5.13 pode-se observar a concentração das espécies consideradas no Modelos 6 e 7 aos 20 dias, respectivamente. Para o tempo de 60 dias as concentrações são mostradas nas Figuras 5.14 e 5.15. Conforme constatado nos experimentos unidimensionais o Modelo 7 retarda mais o transporte quando comparado ao Modelo 6, pois leva em conta a soma dos efeitos da sorção de equilíbrio e não equilíbrio. Em todos os casos bidimensionais, apresentados nessa subseção, o tamanho do passos utilizado para resolver as reações é dez vezes menor do que o tamanho do passo utilizado no transporte, ou seja, $N_r = 10$.

Comparando o crescimento da biomassa para o tempo de 20 dias nota-se que o Modelo 7 apresenta uma maior atividade biológica do que no caso em que a sorção ocorre apenas em modo de equilíbrio (Modelo 6). Observando o mapa da concentração de oxigênio e do contaminante para os tempos de 20 e 60 dias, verifica-se que devido ao maior afastamento entre as plumas dessas duas substâncias, para o Modelo 6, a área de mistura dos substratos é menor e, conseqüentemente, o crescimento microbiológico também diminui.

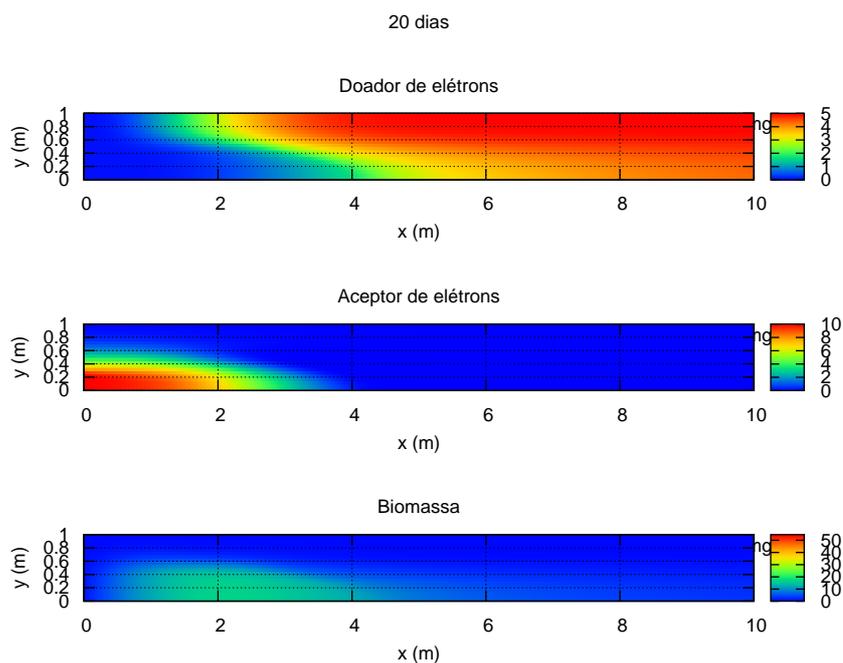


Figura 5.12: Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 6 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma não linear para o Cenário 5 aos 20 dias.

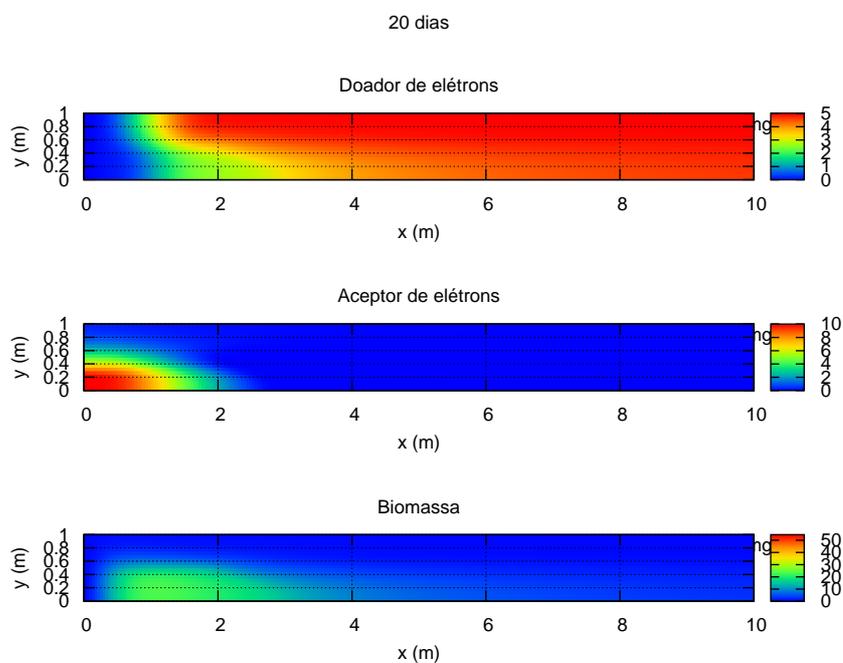


Figura 5.13: Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 7 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma não linear para o Cenário 5 aos 20 dias.

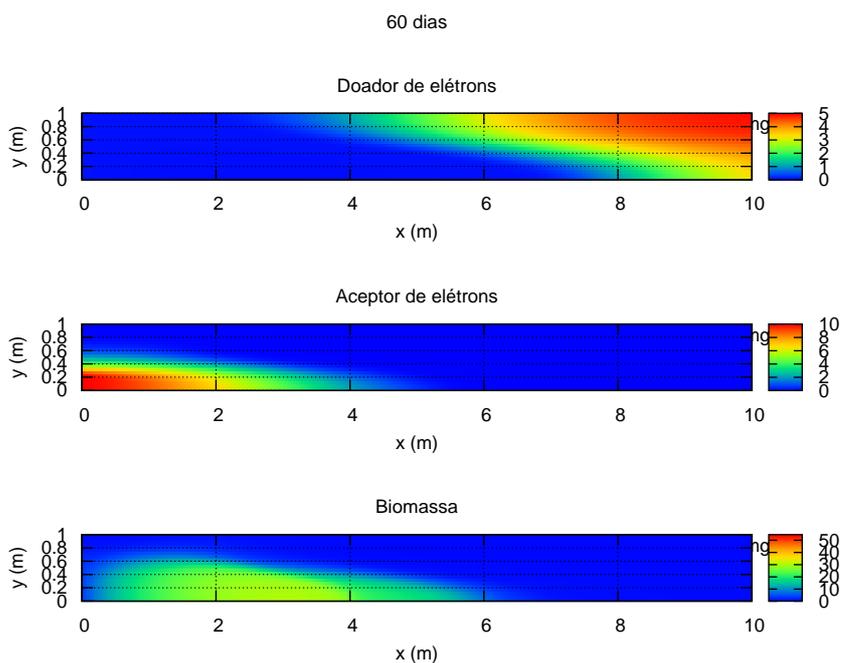


Figura 5.14: Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 6 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma não linear para o Cenário 5 aos 60 dias.

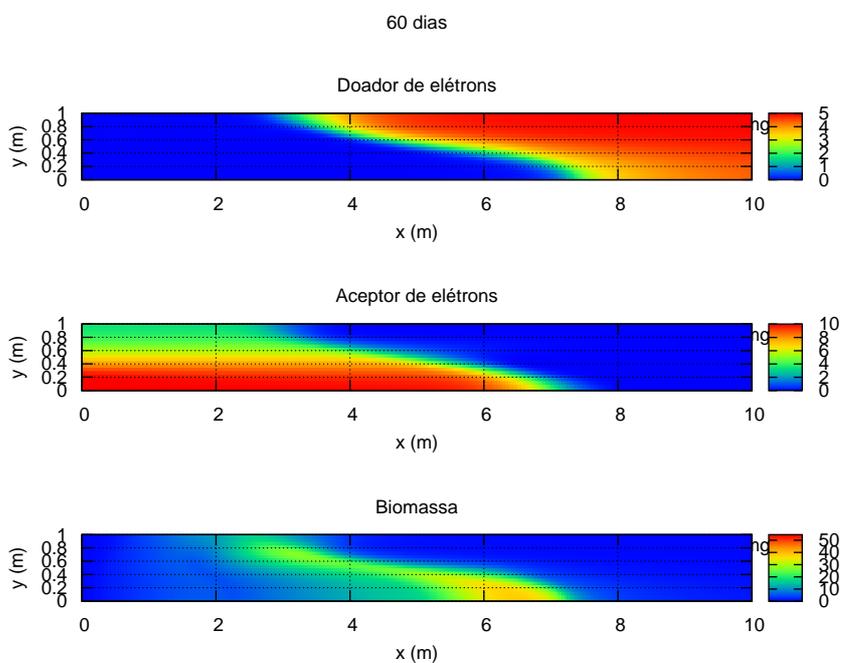


Figura 5.15: Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 7 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma não linear para o Cenário 5 aos 60 dias.

Partindo do mesmo cenário e modelos utilizados na simulação anterior, substituí-se o expoente da isoterma de Freundlich, de tal forma que temos um modelo de sorção linear com $p_{f_1} = 1,0$ e $k_{d_1} = 2,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. O mapa de concentração das espécies presentes no meio para os Modelos 6 e 7, no tempo de 20 dias, são apresentados nas Figuras 5.16 e 5.17, respectivamente. Da mesma forma que ocorreu para os casos com isoterma linear em um dimensão, o crescimento microbiológico é maior quando comparado aos casos em que a isoterma utilizada é não linear.

Analisando os resultados obtidos nos experimentos bidimensionais, pode-se observar que o retardo é maior nos casos lineares quando comparados aos casos não lineares com $p_{f_1} < 1$. Conseqüentemente as atividades biológicas também são maiores nesses casos. Comparando as Figuras 5.15 e 5.19, por exemplo, podemos observar para um tempo de 60 dias, que as concentrações de biomassa são maiores para o caso em que a isoterma tem comportamento linear.

A máquina utilizada nas simulações foi um Intel i7 2,93 *GHz* com 4 *GB* de memória. Nos experimentos computacionais bidimensionais apresentados acima o tempo computacional médio gasto foi de 2 horas, já nos experimentos unidimensionais o tempo foi de 2 minutos em média. Como ambos os experimentos são simulados em domínios bidimensionais essa grande diferença é atribuída exclusivamente ao aumento no número de nós dos problemas com representação bidimensional em relação aos com representação unidimensional.

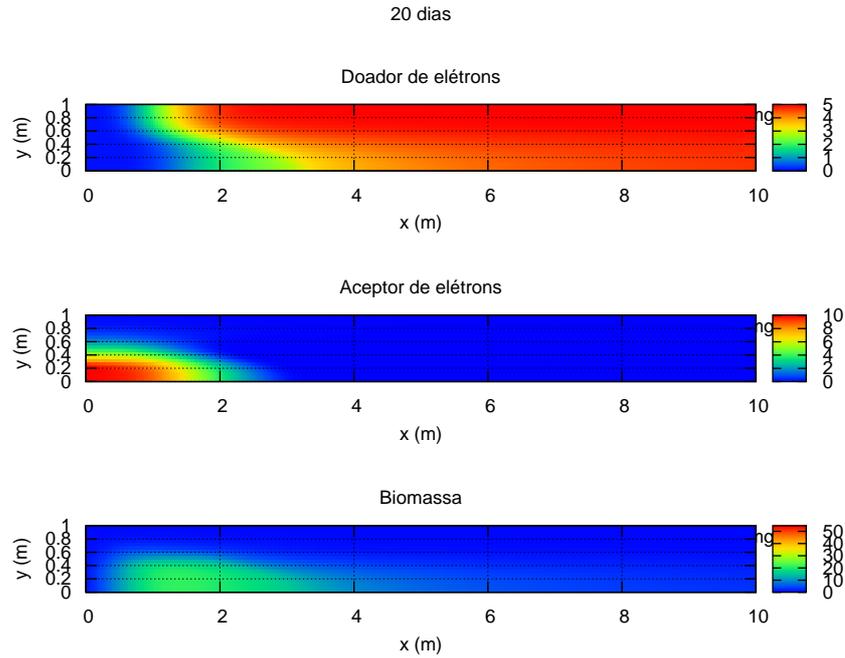


Figura 5.16: Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 6 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma linear para o Cenário 5 aos 20 dias.

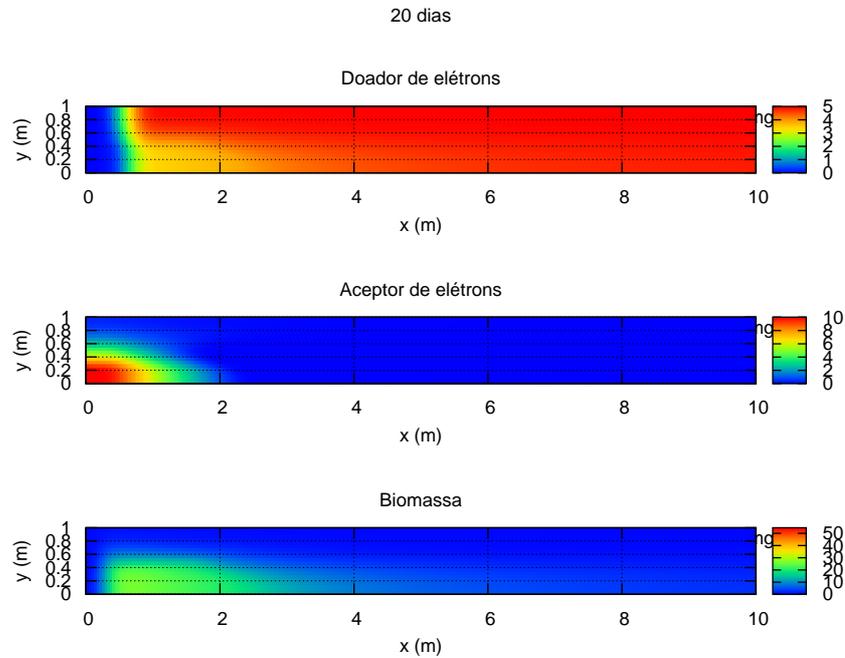


Figura 5.17: Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 7 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma linear para o Cenário 5 aos 20 dias.

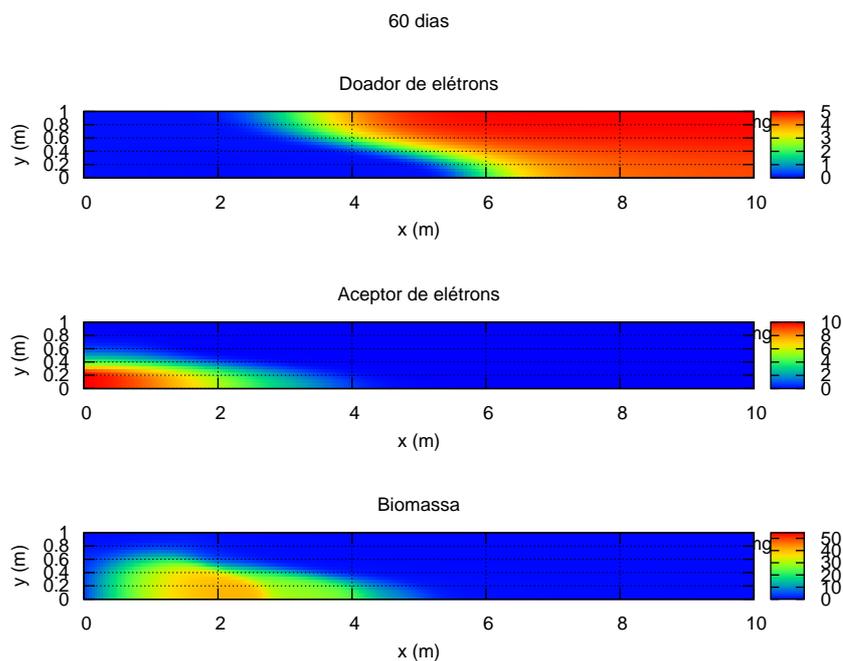


Figura 5.18: Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 6 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma linear para o Cenário 5 aos 60 dias.

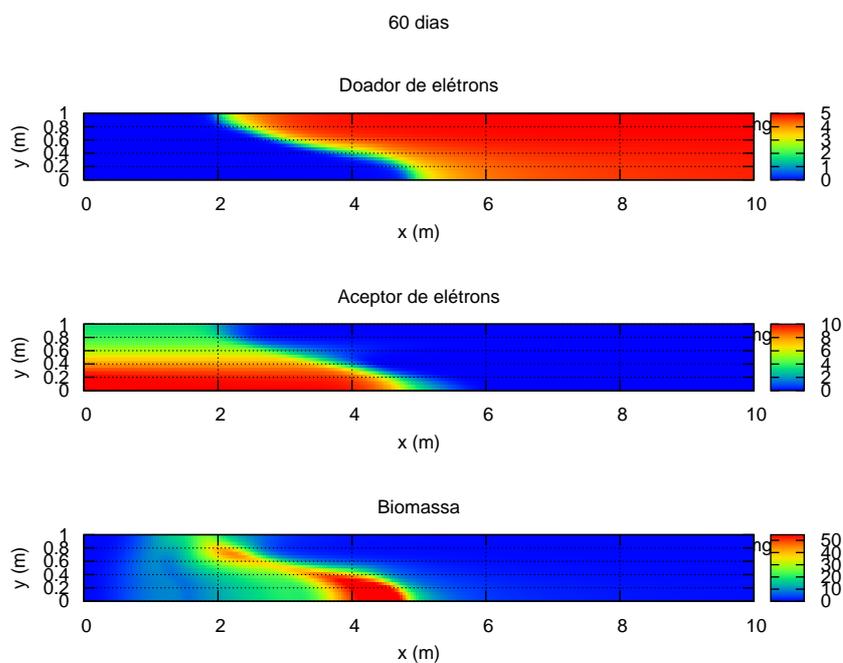


Figura 5.19: Mapas de concentração para: biomassa, contaminante e oxigênio simulados a partir do Modelo 7 com $K = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ e isoterma linear para o Cenário 5 aos 60 dias.

6 CONCLUSÕES

A principal finalidade deste trabalho foi contribuir no desenvolvimento de modelos matemáticos e ferramentas numéricas para simulação computacional visando um estudo sobre os mecanismos envolvidos no transporte de contaminantes em meios porosos saturados. Além dos efeitos da advecção e da dispersão hidrodinâmica, discutiu-se também as interações reativas de biodegradação e sorção. Considerou-se que a sorção ocorre de duas formas, em modo de equilíbrio e não equilíbrio, ambas descritas pela isoterma de Freundlich. A representação não linear da biodegradação foi obtida pelo modelo cinético de Monod multiplicativo.

A decomposição de operadores foi adequada para a resolução de problemas envolvendo o transporte de múltiplas substâncias em meios porosos saturados. Pois as aproximações obtidas por esse método em problemas com fluxo unidimensional, ajustam-se às soluções analíticas e numéricas já conhecidas.

A simulação computacional facilitou a compreensão do transporte de múltiplas espécies em meios porosos saturados. Concluiu-se que a sorção aumenta a região de mistura dos substratos, intensificando as atividades biológicas e conseqüentemente à oxidação do contaminante. Tanto nos experimentos unidimensionais quanto nos bidimensionais foi observado o mesmo comportamento em relação à influência da sorção sobre o crescimento microbiológico.

Aspectos não abordados que merecem consideração para futuras atividades:

- i. Propor uma metodologias para resolução das EDO's de reação, que evite a correção via método de Runge-Kutta de 4^a ordem em pontos onde a concentração não se altera.
- ii. Experimentar métodos alternativos, computacionalmente mais baratos, para a resolução das EDO's de reação.
- iii. Implementação em paralelo, ainda que não tenha havido grande demanda de tempo de computação nos exemplos analisados. Esta exigência pode se tornar imprescindível em casos mais realísticos, como o tridimensional, por exemplo.

- iv. Complementação dos estudos aqui realizados com um módulo de determinação do campo de velocidades.

REFERÊNCIAS

- [1] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), “Resolução n° 396, de 3 de abril de 2008”, Publicada no Diário Oficial da União n. 66 de 7 de abril de 2008.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA), BRASIL, *Panorama do enquadramento dos corpos d’água do Brasil: Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. Cadernos de recursos hídricos: 5*, Brasília, 2007.
- [3] PROGRAMA DE PESQUISAS EM SANEAMENTO BÁSICO (PROSAB), *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d’água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários*. ABES: Florianópolis, 2006.
- [4] BEAR, J., CHENG, A. H. D., *Modeling groundwater flow and contaminant transport*. 1st ed., v. 23. *Theory and applications of transport in porous media*, Springer: New York, NY, USA, 2010.
- [5] SILVA, R. L. B., BARRA, C. M., MONTEIRO, T. C. D. N., BRILHANTE, O. M., “Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil”, *Cadernos de Saúde Pública*, v. 18, pp. 1599–1607, 2002.
- [6] DOU, J., LIU, X., HU, Z., “Anaerobic BTEX degradation in soil bioaugmented with mixed consortia under nitrate reducing conditions”, *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, n. 5, pp. 585–592, 2008.
- [7] COSTA, A. H. R., NUNES, C. C., CORSEUIL, H. X., “Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato”, *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 14, pp. 265–274, 2009.
- [8] BRASIL, “Lei n. 9433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1° da Lei n° 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei n° 7.990, de 28

de dezembro de 1989”, Publicada no Diário Oficial da União em 9 de janeiro de 1997.

- [9] ANDRADE, J. D. A., AUGUSTO, F., JARDIM, I. C. S. F., “Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados”, *Eclética Química*, v. 35, pp. 17–43, 2010.
- [10] TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., LEAL, E. S., “Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados”, *Química Nova*, v. 27, pp. 441–446, 2004.
- [11] MARIANO, A. P., *Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel*, Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2006.
- [12] TORTORA, G. J., FUNKE, B. R., CASE, C. L., *Microbiology: An Introduction*. 10th ed. Pearson Benjamin Cummings: San Francisco, 2010.
- [13] BARRY, D., PROMMER, H., MILLER, C., ENGESGAARD, P., BRUN, A., ZHENG, C., “Modelling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater”, *Advances in Water Resources*, v. 25, n. 8-12, pp. 945 – 983, 2002.
- [14] ODENCRANTZ, J. E., *Modeling the biodegradation kinetics of dissolved organic contaminants in a heterogeneous two-dimensional aquifer*, Doctors thesis, Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 1991.
- [15] WEBER JR, W. J., MCGINLEY, P. M., KATZ, L. E., “Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport”, *Water Research*, v. 25, n. 5, pp. 499–528, May 1991.
- [16] SCHNEIDER, M. R., *Avaliação dos Métodos para Determinação da Taxa de Biodegradação de Hidrocarbonetos Monoaromáticos e Etanol em Ambientes Subsuperficiais*, Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico: Departamento de Engenharia

Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2001.

- [17] SUN, Y., CLEMENT, T. P., “A Decomposition Method for Solving Coupled Multi-Species Reactive Transport Problems”, *Transport in Porous Media*, v. 37, n. 3, pp. 327–346, Dec. 1999.
- [18] GALLO, C., MANZINI, G., “A fully coupled numerical model for two-phase flow with contaminant transport and biodegradation kinetics”, *Communications in Numerical Methods in Engineering*, v. 17, n. 5, pp. 325–336, 2001.
- [19] CURTIS, G. P., “Comparison of approaches for simulating reactive solute transport involving organic degradation reactions by multiple terminal electron acceptors”, *Computers & Geosciences*, v. 29, n. 3, pp. 319 – 329, 2003, Reactive Transport Modeling in the Geosciences.
- [20] BELL, L. S. J., BINNING, P. J., “A split operator approach to reactive transport with the forward particle tracking Eulerian Lagrangian localized adjoint method”, *Advances in Water Resources*, v. 27, n. 4, pp. 323 – 334, 2004, A Tribute to George F. Pinder.
- [21] FARTHING, M. W., KEES, C. E., RUSSELL, T. F., MILLER, C. T., “An ELLAM approximation for advective-dispersive transport with nonlinear sorption”, *Advances in Water Resources*, v. 29, n. 5, pp. 657 – 675, 2006.
- [22] FROLKOVIC, P., KACUR, J., “Semi-analytical solutions of a contaminant transport equation with nonlinear sorption in 1D”, *Computational Geosciences*, v. 10, n. 3, pp. 279–290, Sept. 2006.
- [23] KNABNER, P., OTTO, F., “Solute transport in porous media with equilibrium and nonequilibrium multiple-site adsorption: uniqueness of weak solutions”, *Nonlinear Analysis*, v. 42, n. 3, pp. 381 – 403, 2000.
- [24] KACUR, J., KEER, R. V., “Solution of contaminant transport with adsorption in porous media by the method of characteristics”, *M2AN*, v. 35, n. 5, pp. 981–1006, sep 2001.

- [25] REMESÍKOVÁ, M., “Solution of convection-diffusion problems with nonequilibrium adsorption”, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, v. 169, n. 1, pp. 101 – 116, 2004.
- [26] KACUR, J., MALENGIER, B., REMESÍKOVÁ, M., “Solution of contaminant transport with equilibrium and non-equilibrium adsorption”, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 194, n. 2-5, pp. 479 – 489, 2005, Selected papers from the 11th Conference on The Mathematics of Finite Elements and Applications.
- [27] REMESÍKOVÁ, M., “Numerical solution of contaminant transport problems with non-equilibrium adsorption in 2d”, *Proceedings of Algoritmy*, pp. 159–166, 2005.
- [28] CELIA, M. A., KINDREE, J. S., HERRERA, I., “Contaminant transport and biodegradation 1. A numerical model for reactive transport in porous media”, *Water Resources Research*, v. 25, n. 6, pp. 1141–1148, 1989.
- [29] GALLO, C., MANZINI, G., “2-D Numerical Modeling of Bioremediation in Heterogeneous Saturated Soils”, *Transport in Porous Media*, v. 31, n. 1, pp. 67–88, April 1998.
- [30] GALLO, C., MANZINI, G., “A mixed finite element/finite volume approach for solving biodegradation transport in groundwater”, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 26, n. 5, pp. 533–556, 1998.
- [31] SUN, Y., PETERSEN, J. N., CLEMENT, T. P., HOOKER, B. S., “Effect of reaction kinetics on predicted concentration profiles during subsurface bioremediation”, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 31, n. 3-4, pp. 359–372, June 1998.
- [32] CHEYNS, K., MERTENS, J., DIELS, J., SMOLDERS, E., SPRINGAEL, D., “Monod kinetics rather than a first-order degradation model explains atrazine fate in soil mini-columns: Implications for pesticide fate modelling”, *Environmental Pollution*, v. 158, n. 5, pp. 1405–1411, May 2010.
- [33] FABRITZ, J. E., *A two dimensional numerical model for simulating the movement and biodegradation of contaminants in a saturated aquifer*, Masters thesis, Science in Civil Engineering - University of Washington, 1995.

- [34] KARAPANAGIOTI, H. K., GOSSARD, C. M., STREVETT, K. A., KOLAR, R. L., SABATINI, D. A., “Model coupling intraparticle diffusion/sorption, nonlinear sorption, and biodegradation processes”, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 48, n. 1-2, pp. 1 – 21, 2001.
- [35] KANNEY, J. F., MILLER, C. T., BARRY, D. A., “Comparison of fully coupled approaches for approximating nonlinear transport and reaction problems”, *Advances in Water Resources*, v. 26, n. 4, pp. 353 – 372, 2003.
- [36] KANNEY, J. F., MILLER, C. T., KELLEY, C. T., “Convergence of iterative split-operator approaches for approximating nonlinear reactive transport problems”, *Advances in Water Resources*, v. 26, n. 3, pp. 247 – 261, 2003.
- [37] BEKINS, B. A., WARREN, E., GODSY, E. M., “A Comparison of Zero-Order, First-Order, and Monod Biotransformation Models”, *Ground Water*, v. 36, n. 2, pp. 261–268, 1998.
- [38] COUTO, P. R. L., *Modelagem computacional do transporte de contaminantes com processos de biodegradação e sorção física em um meio poroso saturado*, Tese de doutorado, Programa Multidisciplinar de Pós-Graduação em Modelagem Computacional do Laboratório Nacional de Computação Científica - LNCC, Petrópolis, RJ, 2006.
- [39] COUTO, P. R., MALTA, S. M., “Interaction between sorption and biodegradation processes in the contaminant transport”, *Ecological Modelling*, v. 214, n. 1, pp. 65 – 73, 2008, Special Issue on IV Latin American Congress on Mathematical Biology.
- [40] KALUARACHCHI, J. J., MORSHED, J., “Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: 1. First-order reaction”, *Advances in Water Resources*, v. 18, n. 2, pp. 89 – 100, 1995.
- [41] HUGHES, T. J. R., *Finite element method: linear static and dynamic finite element analysis*. Dover Science: New Jersey, 2000.

- [42] DONEA, J., HUERTA, A., *Finite Element Methods for Flow Problems*. John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [43] HEATH, M. T., *Scientific Computing: An Introductory Survey*. 2nd ed. N. 5, McGraw-Hill: New York, 2002.
- [44] GOLUB, G. H., ORTEGA, J. M., *Scientific computing and differential equations: An introduction to numerical methods*. Academic Press, Inc.: San Diego, 1992.
- [45] DE MARSILY, G., *Quantitative hydrogeology: groundwater hydrology for engineers*. Academic Press, Inc.: San Diego, 1986.
- [46] BEAR, J., *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Science: New York, NY, USA, 1972.
- [47] CHEN, Z., HUAN, G., MA, Y., *Computational Methods for Multiphase Flows in Porous Media*. Society for Industrial and Applied Mathematics: Philadelphia, 2006.
- [48] SPENCER, A. J. M., *Continuum Mechanics*. Dover Publications Inc.: New York, 1980.
- [49] ZHENG, C., BENNETT, G. D., *Applied contaminant transport modeling: theory and practice*. John Wiley & Sons Ltd.: New York, NY, USA, 1995.
- [50] KINDRED, J. S., CELIA, M. A., “Contaminant Transport and Biodegradation 2. Conceptual Model and Test Simulations”, *Water Resour. Res.*, v. 25, n. 6, pp. 1149–1159, 1989.
- [51] BRUSSEAU, M. L., XIE, L. H., LI, L., “Biodegradation during contaminant transport in porous media: 1. mathematical analysis of controlling factors”, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 37, n. 3-4, pp. 269 – 293, 1999.
- [52] SERRANO, S. E., “Solute transport under non-linear sorption and decay”, *Water Research*, v. 35, n. 6, pp. 1525 – 1533, 2001.
- [53] MAUS, V. W., TOLEDO, E. M., DA SILVA BARRA, L. P., “Modelagem da dispersão de contaminantes em meios porosos com reação de sorção”. In: *4MCSUL - IX ERMAC*, Rio Grande RS, Brazil, pp. 149-154, nov 2010.

- [54] BRUSSEAU, M. L., “Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media”, *Rev. Geophys.*, v. 32, n. 3, pp. 285–313, August 1994.
- [55] SERRANO, S. E., “Reply to Comment on ”Solute transport under non-linear sorption and decay””, *Water Research*, v. 36, n. 12, pp. 3171 – 3172, 2002.
- [56] MILLER, C. T., WEBER, W. J., “Modeling Organic Contaminant Partitioning in Ground-Water Systems”, *Ground Water*, v. 22, n. 5, pp. 584–592, 1984.
- [57] KARICKHOFF, S. W., BROWN, D. S., SCOTT, T. A., “Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments”, *Water Research*, v. 13, n. 3, pp. 241–248, 1979.
- [58] BARRY, D. A., BAJRACHARYA, K., “Optimised Muskingum-Cunge solution method for solute transport with equilibrium Freundlich reactions”, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 18, n. 3, pp. 221–238, May 1995.
- [59] LANGMUIR, I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, pp. 1361–1403, Sept. 1918.
- [60] VAN GENUCHTEN, M., J. SIMUNEK ., .-P., “Evaluation of pollutant transport in the unsaturated zone”. In: *P.E. Rijtema and V. Elias (eds.), Regional Approaches to Water Pollution in the Environment, NATO ASI Series: 2. Environment, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands*, pp. 139-172, 1996.
- [61] BORDEN, R. C., GOMEZ, C. A., BECKER, M. T., “Geochemical Indicators of Intrinsic Bioremediation”, *Ground Water*, v. 33, n. 2, pp. 180–189, 1995.
- [62] BAUSE, M., MERZ, W., “Higher order regularity and approximation of solutions to the Monod biodegradation model”, *Applied Numerical Mathematics*, v. 55, n. 2, pp. 154 – 172, 2005.
- [63] SCHNEIDER, M. R., *Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamento de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana*, Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico: Departamento de Engenharia Sanitária e

Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2005.

- [64] WIDDOWSON, M. A., MOLZ, F. J., BENEFIELD, L. D., “A Numerical Transport Model for Oxygen- and Nitrate-Based Respiration Linked to Substrate and Nutrient Availability in Porous Media”, *Water Resour. Res.*, v. 24, n. 9, pp. 1553–1565, 1988.
- [65] BRUSSEAU, M. L., HU, M. Q., WANG, J.-M., MAIER, R. M., “Biodegradation during Contaminant Transport in Porous Media. 2. The Influence of Physicochemical Factors”, *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 1, pp. 96–103, Jan. 1999.
- [66] FERNANDES, M., *Atenuação natural de aquífero submetido a derramamento de gasolina*, Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Abril 2002.
- [67] RITTMANN, B. E., “The Significance of Biofilms in Porous Media”, *Water Resour. Res.*, v. 29, n. 7, pp. 2195–2202, 1993.
- [68] BUTTON, D. K., “Kinetics of nutrient-limited transport and microbial growth”, *Microbiol Reviews*, v. 49, n. 3, pp. 270–297, 1985.
- [69] SCHMIDT, S. K., SIMKINS, S., ALEXANDER, M., “Models for the kinetics of biodegradation of organic compounds not supporting growth.” *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 50, n. 2, pp. 323–331, 1985.
- [70] ROBERTSON, B. R., BUTTON, D. K., “Toluene Induction and Uptake Kinetics and Their Inclusion in the Specific-Affinity Relationship for Describing Rates of Hydrocarbon Metabolism”, *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 53, n. 9, pp. 2193–2205, 1987.
- [71] MORSHED, J., KALUARACHCHI, J. J., “Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: 2. Monod kinetics and coupled transport”, *Advances in Water Resources*, v. 18, n. 2, pp. 101 – 110, 1995.

- [72] LI, L., YOLCUBAL, I., SANDRIN, S., HU, M. Q., BRUSSEAU, M. L., “Biodegradation during contaminant transport in porous media: 3. Apparent condition-dependency of growth-related coefficients”, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 50, n. 3-4, pp. 209 – 223, 2001.
- [73] BARRY, D. A., BAJRACHARYA, K., MILLER, C. T., “Alternative split-operator approach for solving chemical reaction/groundwater transport models”, *Advances in Water Resources*, v. 19, n. 5, pp. 261–275, Oct. 1996.
- [74] BARRY, D. A., MILLER, C. T., CULLIGAN, P. J., BAJRACHARYA, K., “Analysis of split operator methods for nonlinear and multispecies groundwater chemical transport models”, *Mathematics and Computers in Simulation*, v. 43, n. 3-6, pp. 331–341, March 1997.
- [75] BECKER, E. B., CAREY, G. F., ODEN, J. T., *Finite Elements: An introduction*. v. 1. Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, 1981.