

Análise dos Processos de Sorção e Biodegradação Associados ao Transporte de Contaminantes em Meios Porosos

Paula R. L. Couto¹ e Sandra M. C. Malta²,

¹ prlima@lncc.br, Laboratório Nacional de Computação Científica, LNCC/MCT,
² smcm@uniriotec.br, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, UNIRIO.

Introdução

Dentre os problemas mais importantes no gerenciamento da qualidade de águas subterrâneas destacam-se as contaminações por compostos orgânicos e o desenvolvimento de tecnologias eficientes para remediá-las. Métodos como atenuação natural e forçada apresentam-se como alternativas economicamente e ecologicamente viáveis de tratamento da contaminação. A biodegradação é um processo chave no desenvolvimento destas tecnologias e a sorção dos contaminantes na matriz porosa do solo apresenta-se com um grande potencial de interferência na predição da magnitude da biodegradação. Tais processos têm sido estudados separadamente e poucas informações existem sobre o acoplamento entre eles, considerando-se, sobretudo, biodegradação não-linear. Deste modo, neste trabalho apresenta-se uma modelagem matemática e computacional para o problema do transporte de contaminantes orgânicos em um meio poroso saturado com reações não-lineares de biodegradação e sorção em modos de equilíbrio e não equilíbrio. Este problema é fortemente não linear devido aos termos relacionados aos processos de biodegradação e também à escolha de isoterma do tipo Freundlich para os modos de sorção. Além disso, o acoplamento do sistema de equações para as concentrações na fase fluida e na fase sólida torna o problema ainda mais complexo. No obtenção do problema discreto emprega-se o método de elementos finitos estabilizados SUPG (Streamline Upwind Petrov Galerkin) na aproximação espacial da equação do transporte associado com uma família trapezoidal generalizada de métodos (Euler implícito) na discretização temporal. Além disso, usa-se um esquema de linearização do tipo Newton para aproximar os termos não lineares associados a sorção e a biodegradação e o método de Picard no tratamento do desacoplamento. Portanto, é então proposto um algoritmo completamente acoplado para resolver o sistema de equações envolvido. Os resultados computacionais são resolvidos para diferentes coeficientes e expoentes das isotermas de Freundlich, modelando os modos de sorção em equilíbrio e não-equilíbrio. As influências dos processos da sorção sobre o transporte de contaminante com biodegradação não-linear são então estudadas. Os resultados demonstram que sorção não-linear deveria ser acoplada com modelos de transporte de modo a prever precisamente biorremediação e processos de atenuação natural. Dando continuidade a esta pesquisa planeja-se incluir a técnica de decomposição de operadores para estudar problemas ambientais mais realísticos de contaminação de águas subterrâneas.

Modelagem Matemática

O modelo matemático que descreve o transporte de um contaminante, com transferência de massa entre as fases sólida e fluida e reação de biodegradação em um meio poroso saturado é dado por:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \gamma_1 \frac{\partial \Phi(C_1)}{\partial t} + \gamma_2 \frac{\partial S_1}{\partial t} + V \frac{\partial C_1}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \gamma_3 R(C_1) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \gamma_2 K (\Psi(C_1) - S_1), \quad (2)$$

onde C_1 é a concentração do contaminante na fase fluida e S_1 é a concentração do soluto na fase sólida. V é a velocidade e D é o coeficiente de difusão. γ_1 , γ_2 e γ_3 são constantes que valem 1 se os processos de sorção em modo de equilíbrio, sorção em modo de não-equilíbrio e reação, respectivamente, são considerados e 0, caso contrário. As funções $\Phi(C_1)$ e $\Psi(C_1)$ são isotermas de sorção para o modo de equilíbrio e não equilíbrio, respectivamente, e $R(C_1)$ é a função que determina a reação de biodegradação e, finalmente, K é a constante de reação para o modo de não equilíbrio.

As equações (1) e (2), juntamente com condições de contorno e iniciais adequadas, formam um sistema de equações diferenciais acoplado onde são introduzidas não-linearidades através da escolha das funções relacionadas às isotermas e a reação de biodegradação. Neste trabalho, serão consideradas isotermas de Freundlich e reação de biodegradação linear ou do tipo Monod com limitação simples (i.e., apenas a concentração do contaminante limita a biodegradação). As expressões que determinam estes termos são definidas como:

i) isoterma de Freundlich: $\Phi(C_1) = \Psi(C_1) = K_0 C_1^p$ (3)

ii) biodegradação linear: $R(C_1) = a C_1$, (4)

iii) biodegradação do tipo Monod com limitação simples: $R(C_1) = \frac{V_m b C_1}{K_b + C_1}$. (5)

Em (3), (4) e (5), K_0 , p , a , $V_m b$ e K_b são valores constantes que representam, respectivamente, o coeficiente de distribuição, o parâmetro de não-linearidade, fator de decaimento biológico, velocidade máxima de reação, concentração da biomassa e constante de meia saturação.

Metodologia de Resolução

Para introduzir o algoritmo de solução empregado, primeiramente apresenta-se a discretização temporal usada. Seja, então, $0 = t^0 < t^1 < t^2 < \dots < t^n = T$ tal que $I_n \equiv (t^{n-1}, t^n)$, $n=1, \dots, N$ é uma partição de I . O tempo é uniformemente dividido e o passo de tempo é dado por $\Delta t = t^n - t^{n-1}$ com $N = T/\Delta t$. Então, o esquema de diferenças finitas de Euler implícito aplicado para discretização da derivada temporal é dado por

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_1 + \gamma_1 \Phi(C_1)) = \frac{(C_1^n + \gamma_1 \Phi(C_1^n)) - (C_1^{n-1} + \gamma_1 \Phi(C_1^{n-1}))}{\Delta t} = H(C_1^n, S_1^n). \quad (6)$$

onde $C_1^n = C_1(x, t^n)$ e $H(C_1^n, S_1^n) = D \frac{\partial^2 C_1^n}{\partial x^2} - V \frac{\partial C_1^n}{\partial x} - \gamma_2 K (\Psi(C_1^n) - S_1^n) - \gamma_3 R(C_1^n)$.

A formulação totalmente discreta do problema definido por (1) é completada com a discretização espacial através do método de elementos finitos SUPG aplicada em (1). O domínio Ω é particionado em N_x elementos com tamanho $h = L/N_x$ (malha uniforme). Cada elemento Ω_x é tal que $\Omega_x = \cup_{i=1}^2 \Omega_x^i$, $\Omega_x^i \in V^h$ satisfazendo

$$\int_{\Omega_x} \mathfrak{R}(C_1^{n,h}) w^h dx + \sum_{e=1}^{N_x} \int_{\Omega_x^e} \mathfrak{R}(C_1^{n,h}) \tau V \frac{\partial w^h}{\partial x} dx = 0 \quad \forall w^h \in W^h, \quad (7)$$

onde, $\mathfrak{R}(C_1^{n,h}) = (C_1^{n,h} + \gamma_1 \Phi(C_1^{n,h})) - (C_1^{n-1,h} + \gamma_1 \Phi(C_1^{n-1,h}))$ (8)

$$V \frac{\partial C_1^{n,h}}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C_1^{n,h}}{\partial x^2} + \gamma_3 R(C_1^{n,h}) + \gamma_2 K (\Psi(C_1^{n,h}) - S_1^{n,h}),$$

é o termo residual. O parâmetro de upwind τ , tem dimensão de tempo e é definido como $\tau = h \tilde{\tau}(P) / 2|V|$, onde $\tilde{\tau}(P) = \coth(P) - 1/P$ e $P = |V|h/2D$ é o número de Peclet de malha (adimensional), que avalia a relação entre o termo convectivo e difusivo para a discretização usada. V^h e W^h são as contrapartidas finitas dos espaços $V = \{v(x) \in H^1(\Omega); v(0) = C_1\}$ e $W = \{w(x) \in H^1(\Omega); w(0) = 0\}$, onde $\tilde{\tau}_\omega$ é a condição de contorno esquerdo de Dirichlet para C_1 . O problema (7) junto com a equação (2) discretizada através método de diferenças finitas de Euler implícito, forma um sistema não linear e acoplado. A linearização é feita pelo método de Newton, adotando-se um processo iterativo onde em cada passo de tempo, as funções não-lineares são aproximadas, em cada nível k do processo iterativo, pela sua curva tangente em $C_1^{n,k}$ (abandonamos o índice h), i.e.,

$$\Phi(C_1^{n,k}) = \Phi(C_1^{n,k-1}) + \frac{d}{dC_1} (\Phi(C_1^{n,k-1})) (C_1^{n,k} - C_1^{n,k-1}), \quad (9)$$

$$\Psi(C_1^{n,k}) = \Psi(C_1^{n,k-1}) + \frac{d}{dC_1} (\Psi(C_1^{n,k-1})) (C_1^{n,k} - C_1^{n,k-1}), \quad (10)$$

$$R(C_1^{n,k}) = R(C_1^{n,k-1}) + \frac{d}{dC_1} (R(C_1^{n,k-1})) (C_1^{n,k} - C_1^{n,k-1}). \quad (11)$$

Substituindo (9)-(11) em (7) e tomando $S_1^{n,k} = S_1^{n,k-1}$ (Picard), obtém-se um sistema algébrico linearizado e desacoplado.

Simulação Computacional

Apresentam-se, agora, simulações computacionais do modelo matemático (1)-(2) obtidas através da metodologia proposta. Nas simulações foram utilizados elementos lineares. Em todos os casos considerados $V=1.0m/dia$ e os parâmetros das isotermas de Freundlich são $K_0=1.0$ e $p=0.75$. Nas figuras (1), (2), (5) e (6) não há biodegradação ($\gamma_3=0.0$), $\Delta t=0.001$ e $h=0.01$. Estas figuras representam a introdução de pulso de um contaminante perto do contorno esquerdo, que se propaga no domínio de comprimento $L=10.0m$ por convecção e difusão, sofrendo processos de sorção. As condições de contorno para estes casos são de Dirichlet nulo no contorno esquerdo e fluxo nulo no contorno direito. As condições iniciais são $C_1(x,0)=1.0mg/L$ se $x \leq 1$ e $C_1(x,0)=0.0mg/L$, caso contrário. A condição inicial para a fase sólida, quando for considerada a sorção em modo de não equilíbrio ($\gamma_2=1.0$) é dada por $S_1(x,0)=\Psi(C_1(x,0))$. Na figura (7) são plotados os processos de biodegradação e a combinação deles com o processo de sorção. Para estas simulações as condições de contorno são $C_1(0,t)=100.0mg/L$ e fluxo nulo no contorno direito. A condição inicial é nula, o tamanho do domínio é $L=100.0m$, $h=0.1$ e $\Delta t=0.2$. As situações mostradas nas figuras abaixo, podem ser divididas em cinco casos:

Caso 1) o transporte com sorção em modo de equilíbrio ($\gamma_1=1.0$ e $\gamma_2=0.0$) e o transporte com sorção em modo de não equilíbrio ($\gamma_1=0.0$ e $\gamma_2=1.0$) são mostrados na Figura 1 (e-pontilhado e ne-contínuo, respectivamente) em diferentes dias (0, 2, 4, 6, ..., 14 e 15), com difusão $D=0.0m^2/dia$ e coeficiente $K=10000$ para a sorção em modo de não equilíbrio;

Caso 2) a mesma situação plotada na Figura 1 é apresentada na Figura 2 com convecção fortemente dominante: $D=0.0001m^2/dia$;

Caso 3) os resultados obtidos por Kacur et al. (Solution of contaminant transport with equilibrium and non-equilibrium adsorption, Comput. Methods, Appl. Mech. Engrg. 194 (2005) 479-489) referentes aos casos das Figuras 1 e 2, são mostrados nas Figuras 3 e 4, respectivamente, para validar a robustez e precisão da metodologia proposta neste trabalho;

Caso 4) os transportes com sorção em modo de equilíbrio ($\gamma_1=1.0$ e $\gamma_2=0.0$) e combinado com a sorção em modo de não equilíbrio ($\gamma_1=1.0$ e $\gamma_2=1.0$) são comparados nas Figuras 5 e 6 com para $K=10^{-5}$ e $K=5.0$, respectivamente, em 4 dias diferentes (0, 2, 6 e 10) com coeficiente de difusão dado por $D=0.0m^2/dia$. As linhas pontilhadas representam a sorção em modo de equilíbrio (e) e as linhas contínuas (pontos) representam a combinação da sorção de equilíbrio e não equilíbrio (mix).

Caso 5) o transporte com biodegradação ($\gamma_1=0.0$, $\gamma_2=0.0$ e $\gamma_3=1.0$), o transporte com biodegradação e com sorção de equilíbrio ($\gamma_1=1.0$, $\gamma_2=0.0$ e $\gamma_3=1.0$) e o transporte com sorção em modo de equilíbrio apenas ($\gamma_1=1.0$, $\gamma_2=0.0$ e $\gamma_3=0.0$) são comparados na Figura 7. Para a biodegradação são usadas as cinéticas linear com $a=0.2$ e Monod simples com $V_m=1.0$, $K_b=1.0$ e $b=0.2$.

Nos casos (1), (2) e (3) o valor escolhido para a constante foi $K=10000$. Sabe-se que um valor alto para o coeficiente de reação da sorção em modo de não equilíbrio, aproxima a situação $K \rightarrow \infty$ na qual o sistema (1)-(2) com ($\gamma_1=0.0$, $\gamma_2=1.0$ e $\gamma_3=0.0$) reproduz o modo de equilíbrio puro. Tal situação pode ser verificada nas Figuras 1-4. O caso (4) mostra que o transporte com os dois tipos de sorção combinadas se reduz ao caso de sorção em modo de equilíbrio para valores pequenos do coeficiente K (veja Figura 5) e que os efeitos são somados se este valor aumenta (Figura 6). O caso (5), mostrado na Figura 7, é extremamente importante pois mostra que, na predição do transporte de plumas de contaminante, os efeitos causados pela escolha do tipo de cinética de biodegradação e do tipo de sorção ou mesmo a ausência de algum destes processos no modelo pode interferir no comportamento do transporte do contaminante e, conseqüentemente, na escolha dos processos de remediação da região contaminada.

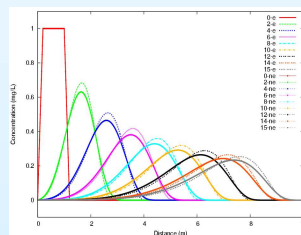


Figura 1

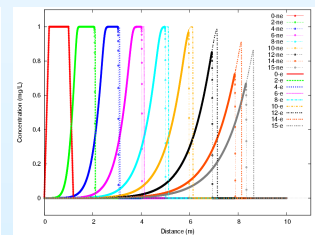


Figura 2

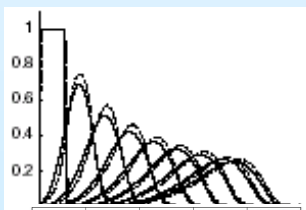


Figura 3

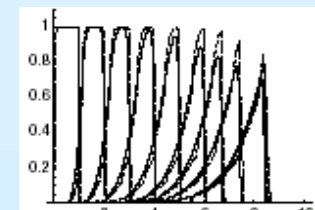


Figura 4

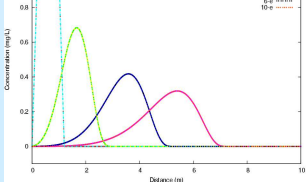


Figura 5

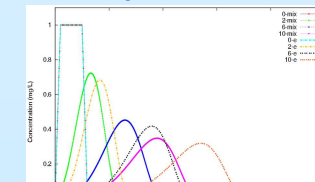


Figura 6

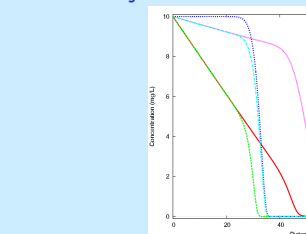


Figura 7