

# Um Estudo sobre a Influência do Acoplamento Físico-Biológico nos Processos de Remediação em Zonas Saturadas

Paula R. L. Couto<sup>1</sup> e Sandra M. C. Malta<sup>2</sup>

**Resumo** – Neste trabalho estudam-se os efeitos dos processos físicos e biológicos na previsão da extensão da pluma de contaminantes em cenários de contaminação de ambientes sub-superficiais (aquíferos) por contaminantes orgânicos (múltiplas espécies). A modelagem matemática do transporte de múltiplas espécies em meios porosos saturados apresenta-se através de um sistema de equações diferenciais parciais não-lineares acopladas pelos termos de reação. Serão considerados os processos de biodegradação, dados pelas cinéticas de Monod, e os de sorção, em modos de equilíbrio e não-equilíbrio, descritos pela isoterma de Freundlich. Numericamente o sistema será resolvido utilizando-se algoritmos completamente acoplados e de decomposição de operadores, baseados em um método estabilizado de elementos finitos combinado com esquemas de diferenças finitas. Em seguida, apresentam-se resultados numéricos (simulações computacionais) que demonstrarão a eficácia da metodologia proposta quando aplicada em diversas situações importantes, que envolvem o conhecimento preciso da extensão da pluma de contaminantes, para uma escolha adequada da forma de remediação.

**Abstract** – In this work we study the biological and physical effects on the prediction of the contaminant plume extension in groundwater contaminated environments by organic pollutants (multiple species). The mathematical modeling of the multiple species contaminant transport in groundwater saturated porous media involves a set of non-linear partial differential equations. The biodegradation processes are given by the Monod kinetics and the sorption conditions are defined by the Freundlich isotherm. Numerical approaches are based on a fully coupled and an operator splitting methodologies, combining a stabilized finite element method with finite difference techniques. Computational simulations are presented demonstrating the efficiency of the proposed methodology when applied in many contamination situations that involve the precise knowledge of the contaminant plume extension in order to make correct remediation choices.

**Palavras-Chave:** sorção e biodegradação, elementos finitos, bioremediação.

---

<sup>1</sup> Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC/MCT) – Av. Getúlio Vargas, 333 – Petrópolis, RJ. CEP: 25651-070, (24)22336173, [prlima@lncc.br](mailto:prlima@lncc.br)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO) – Av. Pasteur, 458 – Urca, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 22290-240, (21)22445613, [smcm@uniriotec.br](mailto:smcm@uniriotec.br). Contrato CNPq no. 305747/2003-7

## 1 – Introdução

Apresenta-se aqui um resumo dos principais resultados, recentemente obtidos pelos autores [10-17], referentes à modelagem matemática e computacional de sistemas não-lineares de transporte difusivo-advectivo-reativo de múltiplas espécies, que acoplam os processos sorção e biodegradação num meio poroso sub-superficial saturado. Para isto, são desenvolvidas metodologias de aproximação totalmente acoplada e de decomposição de operadores. Muitos trabalhos na literatura têm, na maioria das vezes, tratado esses processos de uma forma separada ou, ainda, considerando apenas os casos lineares. Todavia, em muitos cenários de contaminação subterrânea, tais como aqueles que envolvem o transporte de pesticidas [31], a inclusão dos efeitos da sorção em modo de não-equilíbrio é de vital importância. As condições de sorção, em equilíbrio e não-equilíbrio, serão incorporadas no modelo através das isothermas de Freundlich e a biodegradação será dada pelas cinéticas de Monod de taxa mínima e multiplicativa [8, 9, 29]. Em aquíferos, a atenuação natural de componentes do óleo usualmente segue cinéticas de primeira ordem (biodegradação linear) [26,32]. Contudo, esta pode não ser uma boa opção [4] já que muitos processos de biodegradação são modelados por cinéticas não-lineares tais como Monod multiplicativa e de taxa mínima. Observa-se, nos resultados computacionais exibidos aqui, quando se comparam as curvas de concentração obtida considerando-se as cinéticas de Monod (não-lineares) e linear, que o caso linear superestima a pluma de contaminação. Além disso, as simulações computacionais demonstrarão também a eficácia e a precisão das metodologias mencionadas para diversos cenários de contaminação e a importância dos efeitos dos processos físicos e biológicos na pluma de contaminantes, confirmando nossa hipótese que a incorporação dos modos de sorção a modelos de transporte com biodegradação não-linear levará a previsões mais precisas para os processos de bioremediação.

Este trabalho está organizado como segue. Na seção 2 são introduzidos os modelos cinéticos, que descrevem as biodegradações de Monod multiplicativa e de taxa mínima, e as equações diferenciais ordinárias, definindo as isothermas de sorção em condições de equilíbrio e não-equilíbrio. Além disso, é introduzido o sistema não-linear difusivo-advectivo-reativo, acoplado pelos termos de reação, que governa o transporte de duas espécies (o doador e o receptor de elétrons) na presença de biomassa considerando-se as fases sólida e fluída. Em seguida, na seção 3, é feita uma breve apresentação das metodologias numéricas (totalmente acoplada e de decomposição de operadores) utilizadas para aproximar o problema definido anteriormente. São então discutidos vários testes computacionais, com o objetivo de demonstrar a influência dos processos de sorção e biodegradação na localização e extensão da pluma de contaminantes, para diversos cenários de contaminação. Portanto, na seção 4, através dos resultados numéricos é confirmada a eficiência e a robustez das metodologias propostas. Finalmente, as conclusões são coligidas na seção 5.

## 2 - Modelagem dos Processos Reativos e do Transporte de Contaminantes

Um transporte é considerado reativo se além dos mecanismos de convecção e difusão ocorrem também mecanismos de reações de natureza físico-química ou bioquímica. Reações em aquíferos saturados podem ser classificadas em processos conservativos de transferência de fase e em processos não conservativos de decaimento. Os primeiros são reações nas quais a massa é transferida de uma fase para outra, com a massa total sempre conservada, por exemplo, os processos de *sorção*. Já os segundos são reações onde a massa é transferida de uma espécie para outra (vários solutos), por exemplo, substratos orgânicos são transformados em dióxido de carbono, e dentre estes processos está a *biodegradação*. Estes dois tipos de reações serão introduzidos nas próximas subseções. Muitos modelos encontrados na literatura usualmente [8, 9, 21-23, 25] consideram biodegradação e sorção separadamente e, deste modo, não conseguem representar bem os efeitos que ambos os processos podem causar na extensão da pluma de contaminantes. Além disso, um procedimento comum para simular o transporte de contaminantes reativos em meios porosos é supor que ele seja governado por sorção linear [8, 9, 24, 29, 33]. Embora isto simplifique a implementação computacional, o transporte de contaminantes em meios porosos é sensível às não-linearidades da sorção, como veremos adiante. Predições obtidas a partir desses modelos muitas vezes subestimam ou superestimam as áreas de contaminação. Portanto, para simular cenários de contaminação mais próximos da realidade, tais como o transporte de pesticidas, onde a sorção em modo de não-equilíbrio é um processo influente [31], estudar-se-á o transporte difusivo-advectivo-reactivo de contaminantes na presença de sorção e de biodegradação num meio poroso saturado.

### 2.1 A biodegradação

A biodegradação é geralmente modelada cineticamente, isto é, relacionando as taxas de utilização dos substratos (contaminantes doadores de elétrons e aceptores), dos nutrientes e as de crescimento microbiano às concentrações das quais elas são dependentes. Além do modelo cinético é necessário estabelecer um modelo para a distribuição bacteriana. Baseado nos estudos apresentados em [10, 11, 12, 29] considera-se neste trabalho a distribuição bacteriana estritamente macroscópica, devido a sua reconhecida simplicidade, quando comparado com aos demais modelos (micro colônias e biofilme) e as cinéticas de Monod de taxa mínima e multiplicativa.

- *Cinética de Monod de taxa mínima*: supõe-se que as taxas de reação do contaminante e do acceptor de elétrons são limitadas por aquela que possui a menor concentração (o substrato limitante), conforme [8, 9, 11, 12, 16, 29]; sua definição é dada por

$$R_1(C_1, C_2, b_1) = (1 - \gamma)K_1(C_1) + \gamma \frac{Y_{C_2}}{Y_{C_1}} K_2(C_2), \quad (2.1)$$

$$R_2(C_1, C_2, b_1) = \gamma K_2(C_2) + (1 - \gamma) \frac{Y_{C_1}}{Y_{C_2}} K_1(C_1), \quad (2.2)$$

$$R_3(C_1, C_2, b_1) = (1 - \gamma)Y_{C_1} K_1(C_1) + \gamma Y_{C_2} K_2(C_2) - mb_1, \quad (2.3)$$

$$K_j(C_j) = \frac{V_m^1(C_j) b_1 C_j}{(K_h^1(C_j) + C_j)}, \quad j = 1, 2 \quad (2.4)$$

$$\gamma = \gamma(C_1, C_2) = \begin{cases} 0 & \text{se } C_1 < C_2 \\ 1 & \text{se } C_2 \leq C_1 \end{cases} \quad (2.5)$$

- *Cinética de Monod Multiplicativa:*

$$R_1(C_1, C_2, b_1) = b_1 V_m^1(C_1) \left( \frac{C_1}{K_h^1(C_1) + C_1} \right) \left( \frac{C_2}{K_h^2(C_2) + C_2} \right) \quad (2.6)$$

$$R_2(C_1, C_2, b_1) = \frac{Y_{C_1}}{Y_{C_2}} R_1(C_1, C_2, b_1) \quad (2.7)$$

$$R_3(C_1, C_2, b_1) = Y_{C_1} R_1(C_1, C_2, b_1) - mb_1 \quad (2.8)$$

Nas definições acima  $C_1$  é a concentração do doador de elétrons (contaminante), degradado pela biomassa de concentração  $b_1$ ,  $C_2$  é a concentração do aceptor de elétrons da reação (oxigênio),  $V_m^1(C_j)$  a taxa de degradação máxima específica para o substrato  $j$ ,  $K_h^1(C_j)$  a concentração de meia-saturação de Monod para o substrato  $j$ ,  $Y_{C_j}$  a quantidade de biomassa produzida por massa de substrato  $j$  degradada,  $m$  o coeficiente de decaimento de biomassa,  $R_j(C_1, C_2, b_1)$  a taxa de degradação do substrato  $j$ ,  $R_3(C_1, C_2, b_1)$  o crescimento da biomassa e, finalmente,  $\gamma(\cdot, \cdot)$  é a função que determina o substrato (doador ou aceptor) limitante da reação. Em alguns casos estudados neste trabalho a concentração de biomassa será suposta constante, ou seja,  $R_3(C_1, C_2, b_1) = 0$ . Em aquíferos a atenuação natural de componentes do óleo usualmente segue cinéticas de primeira ordem (biodegradação linear), definidas por  $aC_1$ , onde  $a$  é a constante de decaimento biológico [26]. Contudo, esta pode não ser uma boa opção [4] já que muitos processos de biodegradação são modelados por cinéticas não-lineares, tais como, as de Monod multiplicativa e de taxa mínima. Esta observação é corroborada pelos resultados apresentados na seção 4, onde se comparam as curvas de concentração obtidas quando se consideram as cinéticas de Monod multiplicativa e linear, e observa-se que o caso linear superestima a pluma de contaminação.

## 2.2 A sorção

Usa-se genericamente o nome de sorção para descrever a partição dos constituintes da fase líquida para a fase sólida quando não se levam em conta os mecanismos de retenção envolvidos (absorção ou adsorção). O problema de sorção consiste em definir a relação entre as concentrações na fase sólida e fluida [19]. Esta relação pode ser dada de duas formas: em equilíbrio e em não-equilíbrio. A primeira forma é baseada na hipótese que as quantidades de soluto na fase sólida e na fluida estão continuamente em equilíbrio, ou seja, qualquer mudança na concentração de uma fase produz uma imediata mudança na outra. Por outro lado, o modo de não-equilíbrio assume que o equilíbrio não é alcançado instantaneamente e que ele é aproximado numa certa taxa que, em geral, depende das concentrações em ambas as fases [3, 19]. Os processos de sorção, em equilíbrio e não-equilíbrio, são representados por isotermas [3, 19], expressões que relacionam as fases sólida e fluida a uma temperatura constante. As isotermas de equilíbrio têm a forma geral

$$C_j^{S_e} = \Phi(C_j^f), \quad (2.9)$$

e as isotermas de não-equilíbrio apresentam-se através de uma expressão cinética dada por

$$\frac{\partial C_j^{S_{ne}}}{\partial t} = K(\Psi(C_j^f) - C_j^{S_{ne}}), \quad (2.10)$$

onde  $C_j^f$  é a concentração do soluto  $j$  na fase fluida,  $C_j^{S_e}$  e  $C_j^{S_{ne}}$  as concentrações do soluto  $j$  na fase sólida devido as sorções de equilíbrio e não-equilíbrio, respectivamente;  $K$  é o coeficiente de reação devido ao modo de não-equilíbrio. Dependendo da forma das funções  $\Phi(\cdot)$  e  $\Psi(\cdot)$  as isotermas (2.9) e (2.10) recebem denominações diferentes e é mais comum que elas próprias sejam designadas como isotermas de equilíbrio e não-equilíbrio, respectivamente [20,22-24]. Considera-se aqui sorção em modos de equilíbrio e não-equilíbrio definida pela isoterma de Freundlich, ou seja,

$$\Psi(C_j^f) \text{ e/ou } \Phi(C_j^f) = K_0(C_j^f)^p, \quad (2.11)$$

onde  $K_0 > 0.0$  e  $p$  são valores constantes. Embora a literatura registre que os valores do expoente  $p$  estão entre 0.6 e 1.8, tipicamente eles são menores e próximos de 1.0 [2, 19]. Para  $p = 1.0$  a equação (2.11) se reduz a

$$\Psi(C_j^f) \text{ e/ou } \Phi(C_j^f) = K_d C_j^f, \quad (2.12)$$

conhecida como isoterma linear onde, no caso de modo de equilíbrio,  $K_d$  é denominado coeficiente de partição ou de distribuição e expressa a afinidade do soluto pela fase sólida relativa à sua afinidade pela fase fluida.

## 2.3 O Transporte

O modelo matemático que descreve o transporte reativo com biodegradação e sorção em um meio poroso saturado é descrito por um sistema de equações diferenciais não lineares e acopladas pelos termos de reação. No modelo a seguir, considera-se que o transporte do doador de elétrons da reação biológica (o contaminante) é o único que sofre sorção [29] e suas concentrações nas fase fluida e sólida são  $C_1$  e  $S_1$ . As concentrações do acceptor e da biomassa são, respectivamente  $C_2$  e  $b_1$ . Desta forma, o modelo de transporte é dado por [1]:

$$\frac{\partial F(C_1)}{\partial t} + V \frac{\partial C_1}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \alpha_2 \frac{\partial S_1}{\partial t} + \alpha_3 R_1(C_1, C_2, b_1) = 0, \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \alpha_2 K(\Psi(C_1) - S_1), \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + V \frac{\partial C_2}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + \alpha_4 R_2(C_1, C_2, b_1) = 0, \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial b_1}{\partial t} = \alpha_5 R_3(C_1, C_2, b_1), \quad (2.16)$$

para todo  $x \in (x, l)$  e  $t > 0$ . Nas equações acima  $V > 0$  e  $D > 0$  são os valores da velocidade e do coeficiente de difusão. As funções  $R_i(\cdot, \cdot, \cdot)$ ,  $i = 1, 2, 3$  representam os termos de reação e são dadas pelas cinéticas de biodegradação definidas anteriormente e  $F(C_1) = C_1 + \alpha_1 \Phi(C_1)$  é uma função não-linear relacionada à isoterma de equilíbrio  $\Phi(\cdot)$ . Como dito antes,  $\Psi(\cdot)$  é a isoterma de não-equilíbrio e  $K > 0$  a taxa de reação. Aqui se toma  $\Phi(\cdot) = \Psi(\cdot)$ , em (2.13)-(2.16), para definir ambas as condições de sorção. Quando a isoterma é linear ( $p = 1$ ), a expressão  $F(C_1)$  torna-se  $R = 1 + \alpha_1 K_d$ , a qual é usualmente conhecida como fator de retardo. Juntamente com condições de contorno e iniciais apropriadas, o sistema (2.13)-(2.16) define o modelo de transporte reativo de um contaminante em um meio poroso saturado de acordo com as hipóteses deste trabalho.

### 3. O Modelo Aproximado

Nesta seção apresentam-se, sucintamente, os esquemas numéricos propostos para resolver o modelo matemático introduzido na seção anterior. Para tanto, desenvolve-se duas metodologias, uma totalmente acoplada e uma outra baseada no método de decomposição de operadores. Em ambos os procedimentos, as equações de transporte são resolvidas combinando-se os métodos de diferenças finitas do tipo Euler implícito e/ou Crank-Nicolson no tempo com um método de elementos finitos estabilizado no espaço do tipo SUPG (Streamline Upwind Petrov-Galerkin) [7]. Devido ao caráter fortemente convectivo dos processos de biodegradação escolheu-se o método

SUPG já que este apresenta eficiência e precisão na resolução de problemas convectivos, quando comparados aos métodos clássicos de elementos finitos encontrados na literatura [6, 18, 27].

### **3.1 Metodologia totalmente acoplada**

Aproxima-se o problema modelo (2.13)-(2.16) através de um procedimento completamente acoplado, no sentido que em cada equação do sistema os operadores diferenciais são discretizados e resolvidos simultaneamente como um sistema completo. Os tratamentos numéricos dados aos problemas associados à não-linearidades e ao acoplamento dos termos de biodegradação e de sorção estão baseados na utilização de algoritmos do tipo Newton-Raphson e de Picard, respectivamente. Um estudo completo desta técnica pode ser encontrado em [16, 17].

### **3.2 Metodologia de decomposição de operadores**

A resolução na forma completamente acoplada pode demandar, em situações bastante gerais, um grande esforço computacional. Além disso, o tratamento de diferentes cinéticas acarreta algumas dificuldades computacionais e problemas para modelar escoamentos de predominantemente advectivos sobre escalas de tempo pequenas (envolvendo, por exemplo, os processos de sorção) estariam mais adequados a métodos de decomposição de operadores [30]. Portanto, desenvolve-se um método de decomposição de operadores que trata de uma maneira seqüencial os termos de convecção-difusão e de reação. Este método é naturalmente paralelizável e os modelos de biodegradação e as isotermas de sorção de não equilíbrio são de fácil incorporação [5, 22-24, 29]. Logo, bastante adequado para estudar problemas não-lineares de transporte de múltiplas espécies definidos em várias dimensões.

A principal idéia aqui é tratar o sistema (2.13)-(2.16) em dois passos. No primeiro passo, resolvem-se as equações de transporte não-reativo (2.13) e (2.15), como descrito anteriormente, com a escolha do método de Crank-Nicolson na discretização temporal. No segundo passo o procedimento consiste em resolver localmente um sistema de equações diferenciais não-lineares acoplados através de um esquema de integração de Runge-Kutta de quarta-ordem. Este procedimento, resolvido no primeiro passo com o método de elementos finitos de direções principais, foi usado com sucesso em [29], quando se estudou apenas sorção linear em modo equilíbrio combinada com biodegradação. Observa-se que uma metodologia de decomposição de operadores se adapta muito bem a esta classe de problemas já que a maior parte das não-linearidades e o acoplamento estão restritos ao segundo passo, que pode ser resolvido por um eficiente e preciso algoritmo de Runge-Kutta. Uma descrição completa desta metodologia, proposta pelos autores, pode ser encontrada em [14, 15, 17].

## 4. Simulações Computacionais

Para analisar os efeitos da sorção sobre o transporte de contaminantes com e sem os efeitos de biodegradação, apresentam-se, a seguir, simulações computacionais obtidas pelas metodologias numéricas introduzidas na seção anterior.

### 4.1 Teste 1

Para entender a influência da presença da sorção em modo de equilíbrio (linear e não-linear) combinada com os processos de biodegradação (linear e taxa mínima), simula-se a injeção contínua de um contaminante orgânico ( $C_2$ ), o qual é transportado na presença do oxigênio, o agente oxidante ( $C_1$ ), e de uma população de bactérias aeróbias ( $b_1$ ). A abordagem completamente acoplada, descrita na seção anterior, foi aplicada na aproximação numérica dos casos aqui estudados [10, 11, 12, 16]. Tomamos  $C_1(0,t) = 3.0mg/L$  e  $C_2(0,t) = 10.0mg/L$ . Deste modo, o aceptor de elétron ( $C_1$ ) será sempre menor que o doador de elétron ( $C_2$ ) à esquerda da frente de contaminação e por isso será o substrato limitante da reação nesta região. Toma-se a velocidade do fluido  $V = 1.0mg/dia$  e o coeficiente de difusão  $D = 0.2mg/dia$ . O domínio computacional tem 100m de comprimento, o parâmetro de malha é  $\Delta x = 0.1m$ , correspondendo a 1000 elementos finitos lineares, com Péclet igual a 0.25 e um passo de tempo  $\Delta t = 0.2$  dias. O sistema descrito por estes parâmetros corresponde à introdução de um salto (de um contaminante orgânico) na fronteira esquerda.

A seguir, comparam-se as curvas de concentração do contaminante para três casos diferentes. No primeiro caso, ilustrado pela Figura 1, combina-se biodegradação de taxa mínima (2.1)-(2.5) com sorção não-linear em modo de equilíbrio mantendo o expoente da isoterma de Freundlich constante ( $p=0.6$ ) e variando os valores do coeficiente  $K_0$ , ou seja, tomando  $K_0 = 0.2, 1.0, 5.0$  e  $10.0$ . No segundo caso, mantendo fixo o valor  $K_0 = 1.0$ , combina-se biodegradação com sorção em modo de equilíbrio variando os expoentes da isoterma de Freundlich, isto é, fazendo  $p = 0.0, 0.6, 1.0$  e  $1.6$ . Esta situação é apresentada pelo gráfico da Figura 2. Em ambos os casos, calculados em 68 dias, os parâmetros usados para descrever a biodegradação de Monod de taxa-mínima foram:  $V_m = 1.0 (dia)^{-1}$ ,  $K_h^1 = 0.1 mg/L$ ,  $Y_{C_1} = 0.25 L/mg$  e  $Y_{C_2} = 0.125 L/mg$ . Para o objetivo da biodegradação este acoplamento (biodegradação+sorção) tem um importante significado e a escolha de isotermas apropriadas pode influenciar na predição do transporte de contaminantes, como se



pode observar por meio das Figuras 1 e 2. Predições baseadas na sorção linear, como é comum na simulação de transporte de contaminantes reativos, podem subestimar a mudança real da pluma de contaminação para alguns dos componentes sorvidos, tanto no valor da concentração quanto na sua extensão. Estes resultados confirmam nossa hipótese inicial que sorção não-linear em modo de equilíbrio deve ser acoplada com o modelo de transporte para prever precisamente processos de atenuação natural e de biorremediação.

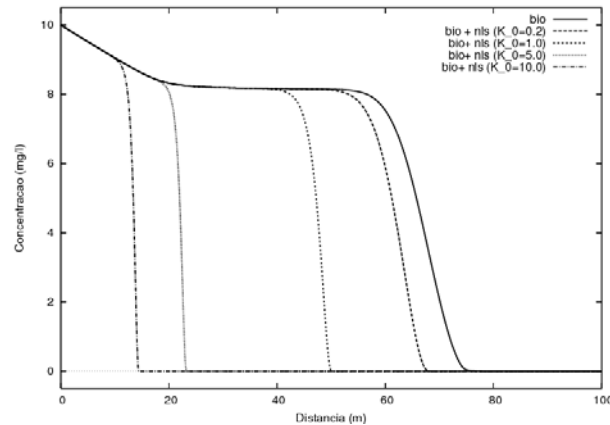


Figura 1 – Comparação entre as curvas de contaminante em 68 dias. Biodegradação de taxa-mínima pura (*bio*) combinada com sorção não-linear ( $p=0.6$ ) em modo de equilíbrio (*bio+nls*) para diferentes coeficientes da isoterma de Freundlich ( $K_0$ ).

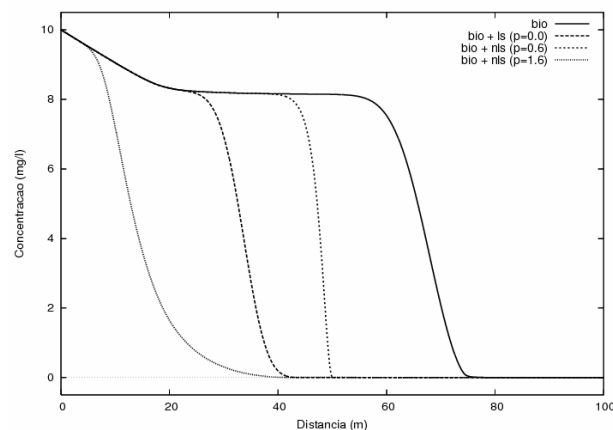


Figura 2 – Comparação entre as curvas de contaminante em 68 dias. Biodegradação de taxa-mínima pura (*bio*) combinada com sorção linear (*bio+ls*) e não-linear (*bio+nls*) para diferentes expoentes da isoterma de Freundlich ( $p$ ) com  $K_0 = 0.1$ .

Finalmente, no último caso, comparam-se as curvas de concentração do contaminante em 60 dias, plotadas na Figura 3, incorporando-se os processos de biodegradação linear e não linear no transporte com sorção em modo de equilíbrio. Para tanto, supõe-se o parâmetro da biodegradação

linear  $a = 0.5 \text{ (dia)}^{-1}$  e as constantes da cinética de Monod de taxa-mínima como sendo  $K_h^1 = 1.0 \text{ mg/L}$  e  $V_m = 1.0 \text{ (dia)}^{-1}$ . Em aquíferos a atenuação natural dos componentes do óleo usualmente segue cinéticas de primeira-ordem (biodegradação linear). De acordo com Bekins et al. [4], esta não seria uma boa opção já que muitos dos processos de biodegradação são modelados por cinéticas não-lineares, tais como as expressões de Monod de taxa-mínima ou multiplicativa. Esta observação é corroborada pelos resultados da Figura 3. Comparando os perfis de concentração obtidos pela metodologia “Monod+eq” versus “linear+eq” é possível notar que a o caso linear superestima a posição da pluma.

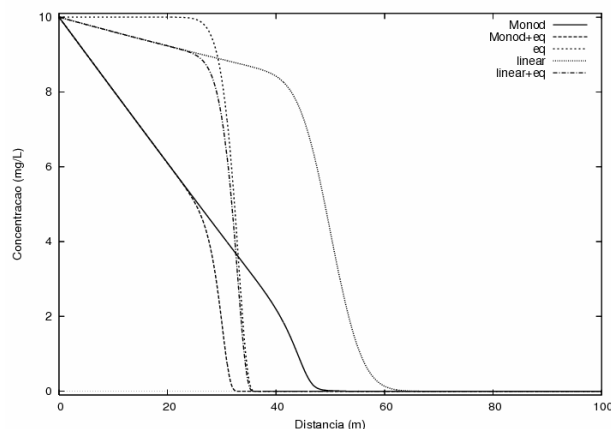


Figura 3 – Comparação entre as curvas de concentração do contaminante em 60 dias. Processos de biodegradação linear (linear), biodegradação de Monod de taxa-mínima (Monod), sorção em modo de equilíbrio puro (eq) e sorção em modo de equilíbrio combinada com biodegradação linear (linear+eq) e biodegradação de Monod de taxa-mínima (Monod+eq).

## 4.2 Teste 2

Nos resultados exibidos nesta subseção são simulados dois cenários de contaminação mais reais que os anteriores e apresentada, pela primeira vez na literatura, a influência da presença da sorção em condições de equilíbrio (linear e não-linear) combinada com os processos de biodegradação de Monod multiplicativo. A metodologia numérica usada aqui é a de decomposição de operadores [13-15]. Em todos os casos estudados o domínio computacional tem 6m com parâmetro de malha  $\Delta x = 0.06 \text{ m}$ , discretizado em uma malha de 100 elementos finitos lineares, e o coeficiente de partição (isoterma linear) é  $K_d = 2.0$ . Os valores para a velocidade e o coeficiente de difusão são  $V = 0.1 \text{ m/dia}$  e  $D = 0.003 \text{ m}^2/\text{dia}$ , respectivamente.

Em situações importantes de remediação o doador de elétrons é injetado em uma pluma de contaminação subterrânea criando um ambiente favorável para ocorrer biodegradação do

contaminante através das espécies bacterianas naturalmente presentes no meio. Estas três espécies são conectadas por meio da reação biológica, sendo usual que somente o doador de elétrons (contaminante) sofra sorção [29]. No cenário 1, com os perfis de concentração do contaminante para  $\Delta t = 0.01$ , plotados em 25 dias na Figura 1, simula-se o transporte de um aceptor de elétrons e um doador, considerando sorção linear ( $p=1.0$ ) em ambos modos de equilíbrio, onde uma fonte contínua de doador de elétron (contaminante) de  $1.0 \text{ mg/L}$  é inserida uniformemente sobre a fronteira esquerda, com condições de fluxo nulo na fronteira direita e condições iniciais nulas.

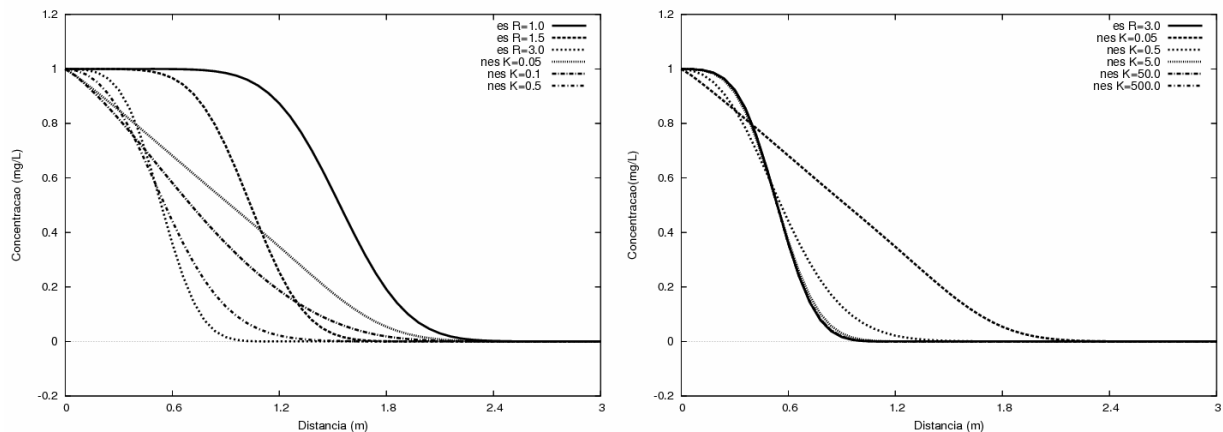


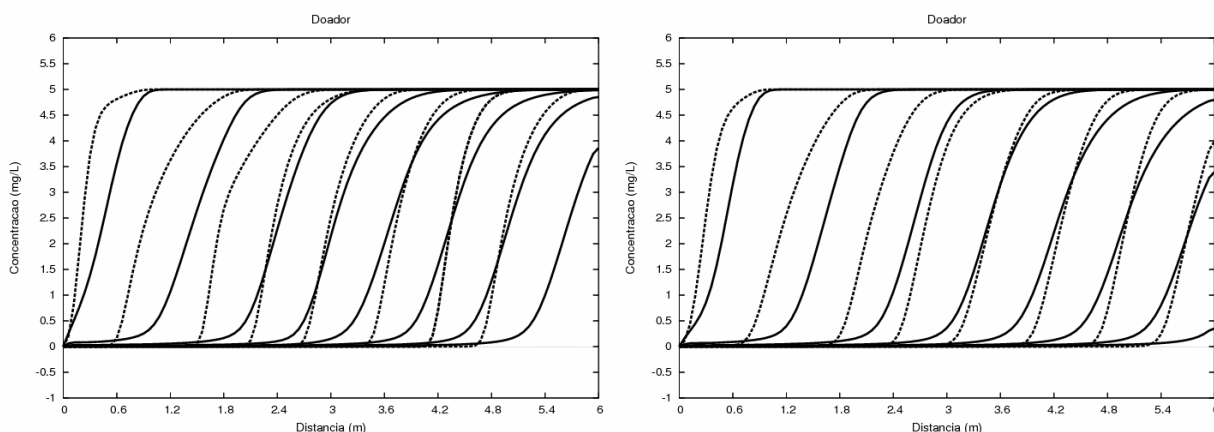
Figura 4 – Comparação entre as curvas de concentração do contaminante em 25 dias. Esquerda: sorção em modo de equilíbrio (es) com três fatores de retardo e sorção em não-equilíbrio (nes) com três constantes de reação. Direita: Sorção em modo de equilíbrio (es) para  $R = 3.0$  e sorção em não-equilíbrio com quatro constantes de reação.

A sorção em equilíbrio causa um retardo na velocidade de propagação da pluma. Este retardo aumenta quando o fator de retardo ( $R$ ) aumenta, sem mudar o perfil da pluma. Contudo, quando a sorção está em modo de não-equilíbrio a situação se modifica e o retardo está também relacionado à modificação do formato do perfil da pluma. Quanto menor é a constante de reação  $K$  maior é a modificação. Se  $K$  aumenta consideravelmente a sorção em modo de equilíbrio tende ao modo de não-equilíbrio, como está mostrado no lado direito da Figura 4. Estes comportamentos estão de acordo com aqueles apresentados em [29], onde apenas sorção em modo de equilíbrio puro estava presente.

A seguir, no cenário dois, supõe-se que uma concentração de doador de elétrons de  $5.0 \text{ mg/L}$  está inicialmente presente no sistema, e adotam-se condições de Dirichlet e fluxos nulos. Nas Figuras 5 e 6 são comparadas as curvas de concentração para o contaminante, o aceptor de elétrons e a biomassa na presença de ambos modos de sorção e do processo de biodegradação, dado pela cinética multiplicativa de Monod (2.6)-(2.8). Para tanto, sejam os valores das cinéticas de biodegradação como em [29], isto é,  $V_m = 0,42 \text{ (dia)}^{-1}$ ,  $K_h^1(C_1) = 0.218 \text{ mg / L}$ ,

$K_h^1(C_2) = 0.146 \text{ mg/L}$ ,  $Y_{C_1} = 0,678$ ,  $Y_{C_2} = 0,983$ ,  $m = 0,07 \text{ (dia)}^{-1}$  e  $b_1^0 = 0.427 \text{ mg/L}$ . As plumas são exibidas para oito dias diferentes, a saber: 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 dias com  $\Delta t = 0.1 \text{ dia}$ .

Na Figura 5 os resultados mostram que, dependendo dos valores das constantes de reação,  $K$ , os comportamentos dos perfis de concentração são modificados. Quanto maior é o valor do coeficiente  $K$  maior é o retardo na pluma do contaminante (doador de elétrons), como se pode observar comparando as linhas tracejadas ( $K = 10.0$ ) com as linhas sólidas ( $K = 0.1$ ) nos gráficos da esquerda da Figura 5. Este resultado afeta os comportamentos do acceptor de elétrons e da biomassa. Um retardo maior permite uma área de mistura maior entre as plumas do contaminante e do acceptor de elétrons, permitindo um rápido crescimento bacteriano inicial. Deste modo, podemos notar um grande crescimento de biomassa para os tempos iniciais, representado pelas linhas tracejadas. Contudo, este crescimento de biomassa leva a uma maior variação na curva do acceptor de elétrons, observada em 15 dias. A concentração do acceptor de elétrons em contato com o contaminante abruptamente decresce, já que ela é consumida pelo metabolismo bacteriano. Por outro lado, a redução da quantidade de biomassa outra vez encoraja a mistura do acceptor e do doador de elétrons, permitindo um crescimento posterior de biomassa, o qual não é tão acentuado quanto o crescimento inicial. Este comportamento não uniforme pode ser também observado pela variação da forma e do espaçamento entre os perfis de contaminantes. Quando supomos  $K=0.1$  esta variação é mais suave. Além disso, comparando os lados direito e esquerdo da Figura 5, observa-se também que no caso linear ( $p=1.0$ ) o efeito do retardo é maior do que no caso não-linear ( $p=0.75$ ). Isto está refletido na posição da pluma assim como nos valores da concentração. Outro aspecto importante é o fato que para valores altos de  $K$  ambas as condições de sorção são quase coincidentes, como pode ser visto do lado direito da Figura 5 e no caso linear apresentado pela Figura 4.



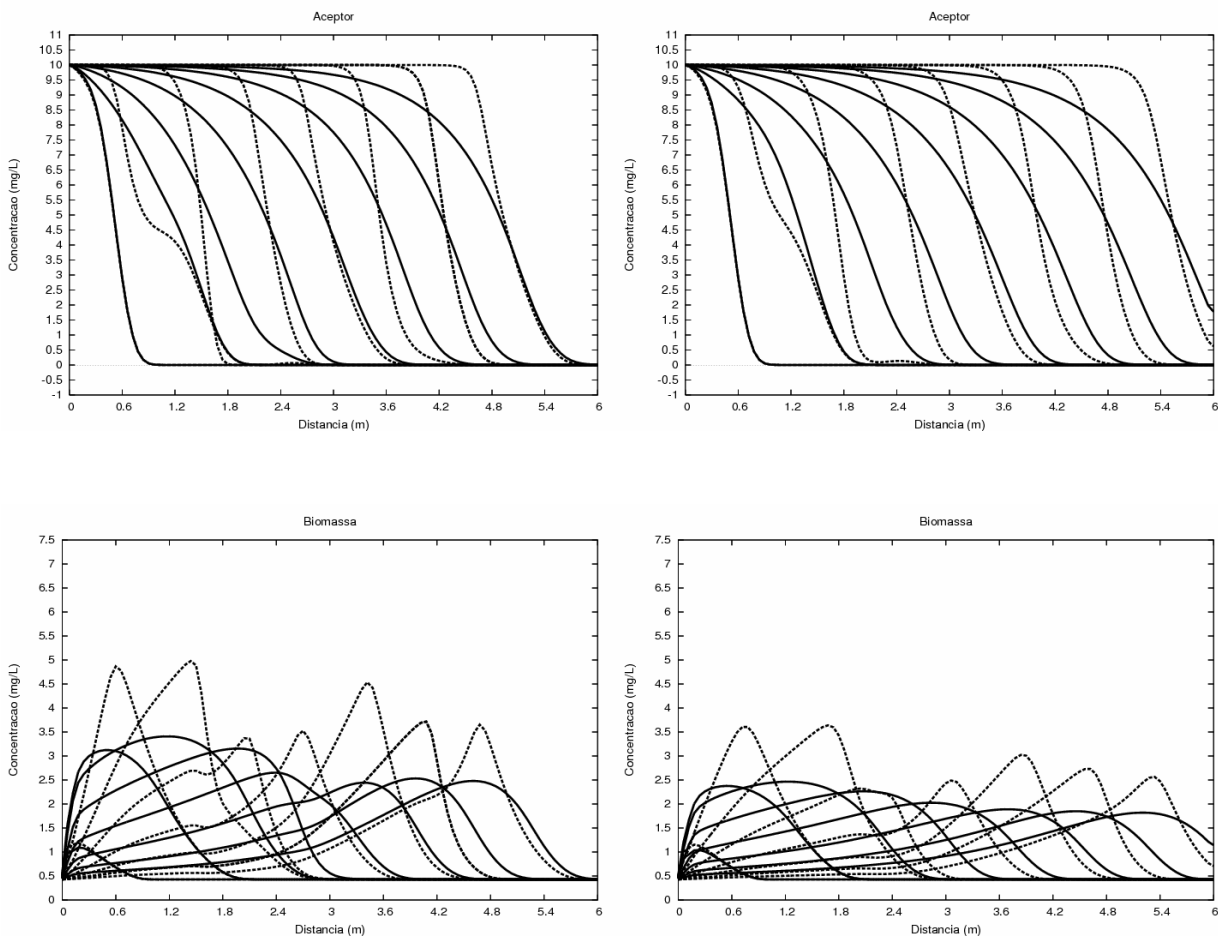


Figura 5 – De cima para baixo, comparação entre os perfis de concentração do doador de elétron ( $C_1$ ), acceptor de elétron ( $C_2$ ) e da biomassa ( $b_1$ ). Sorção em modo de não-equilíbrio com  $K=0.1$  (linhas sólidas) e  $K=10.0$  (linhas tracejadas). Esquerda o caso linear ( $p=1.0$ ) e direita o caso não-linear ( $p=0.75$ ).

Finalmente, a Figura 6 apresenta os resultados para os casos não-linear e linear, levando-se em conta a mistura de ambas as condições de sorção com coeficiente de reação  $K=0.5$  e, como foi dito antes, com coeficiente de partição  $K_d = 2.0$ . Claramente nota-se que os efeitos de equilíbrio e não-equilíbrio são acumulados, levando a comportamentos mais fortes do que aqueles exibidos na Figura 5 e comentados no parágrafo anterior. Novamente, se observa que os efeitos do retardo são maiores para o caso linear que para o não-linear. Considerando somente um modelo matemático linear este resultado poderia determinar uma predição superestimada sobre a posição da pluma de contaminantes. Dos casos não-lineares da Figura 6 pode-se também notar que o efeito adicionado pela sorção em modo de não-equilíbrio foi suficiente para modificar os perfis de concentração do contaminante, do acceptor de elétrons e da biomassa.

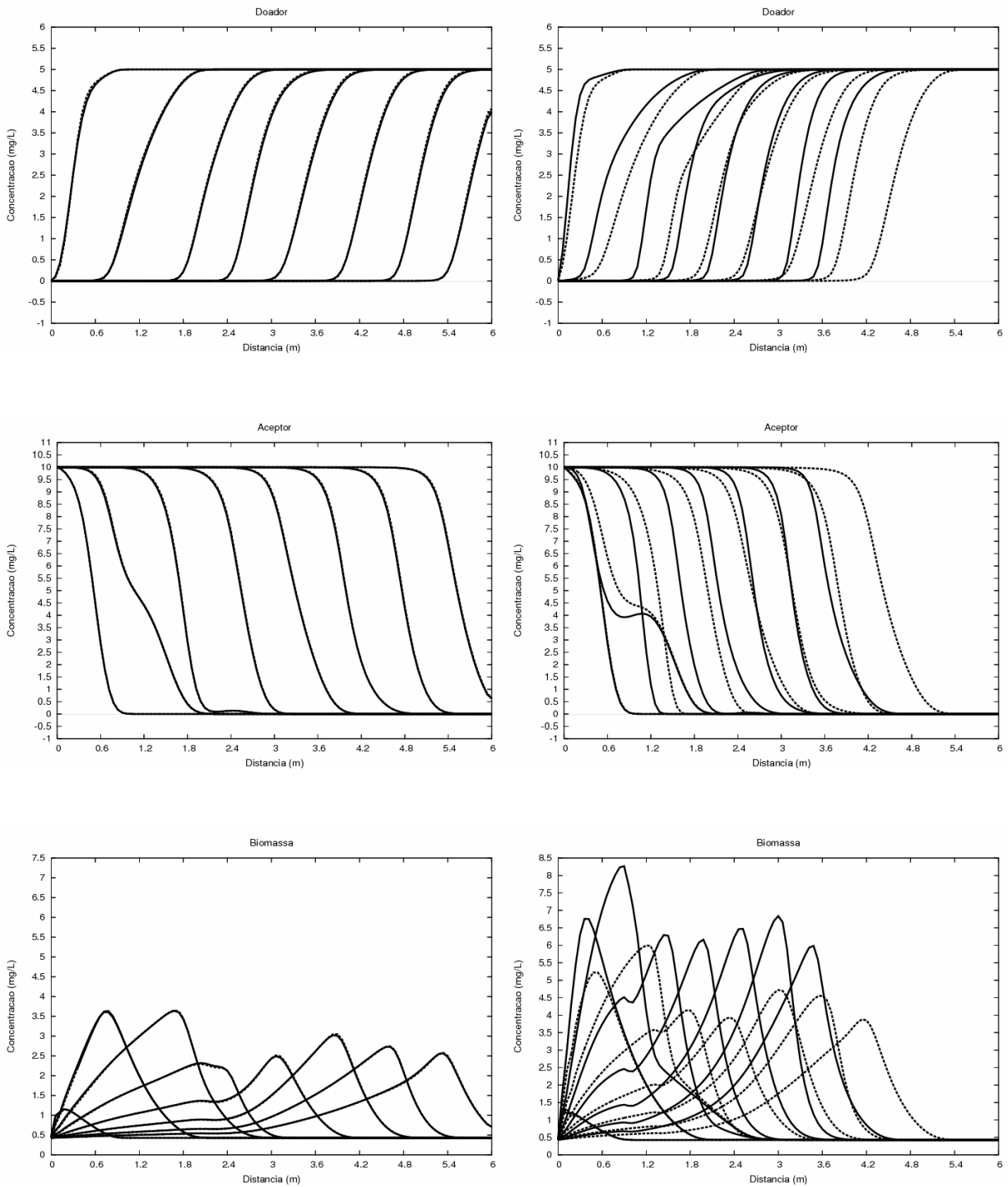


Figura 6 - De cima para baixo, comparação entre os perfis de concentração do doador de elétron ( $C_1$ ), aceptor de elétron ( $C_2$ ) e da biomassa ( $b_1$ ). Na esquerda, sorção nos modos de não-equilíbrio (linhas sólidas) e equilíbrio (linhas tracejadas) para caso não-linear. Na direita, modos de não-equilíbrio e equilíbrio misturados, caso linear (linhas sólidas) e caso não-linear (linhas tracejadas).

#### 4 - Conclusões

Neste trabalho apresenta-se um resumo dos modelos matemáticos e numéricos desenvolvidos pelos autores para tratar problemas advectivos-difusivos-reativos de transporte de contaminantes de múltiplas espécies na presença de processos não-lineares físicos e biológicos. Nenhum dos trabalhos até então encontrados na literatura estudaram tais fenômenos de uma forma não-linear e acoplada. Deste modo, foi proposta uma metodologia numérica capaz de tratar as não-linearidades e acoplamentos juntos e que pode facilmente ser estendida para problemas de transporte de contaminantes bi e tri dimensionais. Além disso, os resultados encontrados corroboram a conhecida observação que para melhor prever cenários de contaminação processos físicos e biológicos não lineares devem ser inseridos no modelo matemático.

## 5 - Referências

- [1] Atkin, R.J., Craine, R.E., Continuum theories of mixtures: Basic theory and historical development, *Mech. Appl. Math.*, v.19, p.209-220, 1976.
- [2] Barry, D.A. et al., Modeling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater. *Advances in Water Resource*, v.25, p.945-983, 2003.
- [3] Bear, J. and Bachmat, Y., Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media. *Theory and Applications of Transport in Porous Media*, v. 4, Kluwer Academic Publisher, 1991.
- [4] Bekins, B.A. et al., A comparison of zero-order, first-order, and Monod biotransformation models. *Ground Water*, v.36, n.2, p.261-268, 1998.
- [5] Bell, L.S.J. and 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, p.323-334, 2004.
- [6] Bochev, P.B. et al., Stability of the SUPG finite element method for transient advection-diffusion problems. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg*, v.193 , p.2301-2323, 2004.
- [7] Brooks, A.N. and Hughes, T.J.R., Streamline upwind Petrov-Galerkin formulations for convection dominated flows with particular emphasis on incompressible Navier-Stokes equations. *Applied Numerical Mathematics*, v.32, p.199-259, 1982.
- [8] Celia, M.A., Kindred, J.S., Herrera, I., Contaminant transport and biodegradation 1. A numerical model for reactive transport in porous media, *Water Resources Research*, v.25, p.1141-1148, 1989
- [9] Celia, M.A., Kindred, J.S., Contaminant transport and biodegradation 2. Conceptual model and test simulations, *Water Resources Research*, v.25, p.1149-1159, 1989.
- [10] Couto, P.R.L., Malta, S.M.C., Dias, C.M., Modelagem Matemática e Computacional de Processos de Biorremediação em Zonas Saturadas. *Anais do XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas (CD-ROM)*, Outubro de 2004.

- [11] Couto, P.R.L. and Malta, S.M.C., Numerical analysis of contaminant transport with aerobic biodegradation in a porous medium Proceedings of XXV CILAMCE - Iberian Latin American Congress on Computational Methods CD-ROM, November 2004.
- [12] Couto, P.R.L. and Malta, S.M.C., Mathematical Modelling of Biodegradation Process in Porous Media. Proceedings of the First International Symposium on Mathematical and Computational Biology. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, v. II. p. 211-238, 2005.
- [13] Couto, P. R.L. and Malta, S.M.C., Influence of the Sorption in Equilibrium Mode upon the Contaminant Transport with Biodegradation Processes in a Porous Medium. Proceedings of XXVI the Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering, 2005.
- [14] Couto, P.R.L. and Malta, S.M.C., Computational modeling of contaminant transport under nonlinear biodegradation and physical sorption in a saturated porous media. Aceito para apresentação no XVI International Conference on Computational Methods in Water Resources, Denmark, 19-21 June, 2006.
- [15] Couto, P.R.L. and Malta, S.M.C., Interactions between sorption and biodegradation processes in contaminant transport problems. Submetido a Transport in Porous Media, 2006.
- [16] Couto, P.R.L. and Malta, S.M.C., Numerical modeling of contaminant transport with nonlinear sorption conditions and biodegradation kinetics. Submetido ao Journal of Computational Hydrology, 2006
- [17] Couto, P.R.L., Modelagem Matemática e Computacional do Transporte de Contaminantes com Processos de Biodegradação e Sorção Física em um Meio Poroso Saturado. Tese de Doutorado, Programa de Modelagem Computacional, LNCC/MCT, a ser defendida em julho/2006.
- [18] Coutinho, A. L. G. A., Dias, C. M., Alves, J. L. D., Landau, L., Loula, A. F. D., Malta, S. M. C., Castro, R. G. S., Garcia, E. L. M., Stabilized methods in post-processing techniques for miscible displacements. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, v. 193, p.1421-1436, 2004.
- [19] de Marsily, G., Quantitative Hydrogeology. Academic Press, Inc., 1986.
- [20] Farthing, M.W., Kees, C.E., Russell, T.F. and Miller, C.T., An ELLAM approximation for advective-dispersive transport with nonlinear sorption. Advances in Water Resources, doi:10.1016/j.advwatres.2005.07.001, (available online), 2005.
- [21] Gallo, C., Manzini, G., A mixed element/finite volume approach for solving biodegradation transport in groundwater, Int. J. Numer. Meth. Fluids, v.26, p.533-556, 1998.
- [22] Kacur, J., Malengier, B., Remesikova, M. Solution of contaminant transport with equilibrium and non-equilibrium adsorption. Comput. Meth. Appl. Mech. Engrg., v. 194, p.479-489, 2005.
- [23] Kacur, J. and van Keer, R., Solution of contaminant transport with adsorption in porous media by the method of characteristics. M2AN, v.35, p.981-1006, 2001.



- [24] 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, p.247-261, 2003.
- [25] 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. *J. of Contaminant Hydrology*, v.48, p.1-21, 2003.
- [26] Lovanh, N., Hunt, C.S., Alvarez, P.J.J., Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments. *Water Research*, v. 36, p.3739-3746, 2002.
- [27] Malta, S.M.C., Análise numérica de métodos de elementos finitos para escoamentos miscíveis. Tese de Doutorado, Instituto de Matemática da UFRJ, 1995.
- [28] Molz, F.J., Widdowson, M.A., Benefield, L.D., Simulation of microbial growth dynamics coupled to nutrient and oxygen transport in porous media, *Water Resources Res.*, v.22, p.1207-1216, 1986
- [29] Odenchantz, J.E., Modelling the Biodegradation Kinetics of Dissolved Organic Contaminants in a Heterogeneous Two-Dimensional Aquifer. PhD thesis, Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 1991.
- [30] Robison, B.A., Viswanathan, H.S., Valocchi, A.J., Efficient numerical techniques for modeling multicomponent ground-water transport based upon simultaneous solution of strongly coupled subsets of chemical components. *Advances in Water Resources*, v.23, p.307-324, 2000.
- [31] van Genuchten, M.Th. and Wagenet, R.J., Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. of Am. J.*, v. 53, p.1303-1310, 1989.
- [32] Weidemeir, T.H., Swanson, M.A., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., Hansen, J.E., Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in ground water, *Water Ground Monit. Review*, p.186-194, 1996
- [33] 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 Resources Res.*, v.24, p.1553-1565, 1988.