

MODELAGEM MATEMÁTICA E COMPUTACIONAL DE PROCESSOS DE BIORREMEDIAÇÃO EM ZONAS SATURADAS

Paula R.L. Couto¹ ; Sandra M.C. Malta² & Claudia M. Dias¹

Resumo – Neste trabalho estuda-se matematicamente e numericamente processos de biorremediação para problemas de contaminação de águas subterrâneas em meios porosos saturados. Inicia-se com a modelagem matemática do transporte de múltiplas espécies através da teoria clássica de escoamentos em meios porosos saturados e deriva-se o sistema de equações diferenciais parciais não-lineares que governa o problema. Estas equações estão acopladas através dos termos de reação, onde os processos de biodegradação são incorporados. A seguir, são modelados os processos de biodegradação dados pelas cinéticas de Monod modificada e de Michaelis-Menten, os quais fisicamente representam as reações biológicas que ocorrem durante a atenuação natural e forçada. Então as técnicas numéricas utilizadas no cálculo da solução aproximada desses problemas são descritas. Finalmente, apresentam-se resultados numéricos (simulações computacionais) que demonstrarão a eficácia e a precisão das metodologias mencionadas para as duas classes de problemas. A primeira trata do problema da remediação de uma pluma de alta concentração de poluentes orgânicos (substratos) através do espalhamento de fertilizantes orgânicos, nitratos e nutrientes (atenuação forçada) e a segunda, estuda o caso da simulação do transporte de dois substratos (um contaminante orgânico e oxigênio dissolvido) na presença de uma população biológica estacionária.

Abstract – In this work we shall study mathematically and numerically bioremediation processes to contamination transport in groundwater saturated porous media. The mathematical model given by modified Monod and Michaelis-Menten kinetics will be presented and its association with the reactive solute transport through the classical theory of saturated displacement in porous media. This mathematical description involves a set of non-linear partial differential equations coupled by the reactive terms, which the biodegradation processes are incorporated. The number of equations depends on the number of species considered. We also discuss numerical techniques used in the

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

² 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. Contrato CNPq no. 305747/2003-7

approximation solutions of these problems. Finally, numerical results (computational simulations) will be presented demonstrating the accuracy and efficiency of those mentioned methodologies for two classes of problems: a first considering a zone where a high-concentration plume of organic pollutant (substrate) has been released and industrial and fertilizers and concimes (nitrates and nutrients) have been spread and a second, studies the simulation of two substrates (one organic contaminant and dissolved oxygen) in the presence of a stationary biological population.

Palavras-Chave - Modelagem Matemática e Computacional, Remediação de Águas Subterrâneas, Contaminação de Zonas Saturadas.

INTRODUÇÃO

A questão da poluição das reservas hídricas do planeta é um problema ambiental amplamente conhecido. Devemos entender por poluição das águas a adição de substâncias ou de formas de energias que direta ou indiretamente alterem a natureza do corpo d'água de uma maneira tal que prejudique os legítimos usos que dele são feitos [1]. Os aquíferos subterrâneos são naturalmente melhores protegidos dos agentes poluidores do que os rios e lagos, muito embora o lençol freático seja vulnerável a contaminação e, neste caso, a despoluição é muito mais complicada [2], [3]. Líquidos orgânicos tais como solventes ou derivados de petróleo são, por exemplo, contaminantes potencialmente cancerígenos dos solos e das águas subterrâneas [3], além dos esgotos industriais, aterros sanitários e outros. Métodos de descontaminação que utilizam processos biológicos onde contaminantes orgânicos são transformados em formas mais benignas vêm se tornando amplamente empregados [4], [5], [6], já que o processo de biodegradação envolvido é considerado seguro e econômico. As formas mais conhecidas de remediação que utilizam a biodegradação são as de *atenuação natural e forçada*. Na primeira, espécies microbiais *in situ* naturalmente degradam o contaminante orgânico e, na segunda, a biodegradação de muitos compostos, que são normalmente mais resistentes, é encorajada através da injeção de nutrientes apropriados para estimular ou aumentar tipos específicos de atividades microbianas. A remediação natural é uma estratégia de gerenciamento que se baseia em mecanismos naturais de atenuação para remediar contaminantes dissolvidos na água. A atenuação natural refere-se aos processos físicos, químicos e biológicos que facilitam a remediação natural [7]. Dados de campo de vários pesquisadores [7], [8], [9] têm comprovado que a atenuação natural limita bastante o deslocamento dos contaminantes e, portanto, reduz a extensão da contaminação ao meio ambiente. A remediação natural não é uma alternativa de “nenhuma ação de tratamento” mas uma forma de minimizar os riscos para a saúde humana e para o meio ambiente, monitorando-se o deslocamento da pluma e assegurando-se que os pontos

receptores (poços de abastecimento de água, rios, lagos, etc) não serão contaminados. Em [10] discute-se o problema da contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina e aconselha-se que “a remediação natural deveria ser também incorporada às estratégias de recuperação de áreas degradadas. Se a migração dos contaminantes até locais receptores for evitada pelos processos de atenuação natural, a aplicação de altos investimentos com remediação seria somente utilizada em locais prioritários”. Portanto, o monitoramento da evolução desses processos (contaminação e remediação) é um procedimento necessário. No entanto, a aquisição de dados na subsuperfície é tipicamente cara, daí a importância da modelagem matemática e computacional, que ajudaria a prever o estado futuro de tais sistemas, a partir do comportamento obtido nas simulações numéricas das plumas de poluentes sub superficiais. Estes resultados auxiliariam na escolha de estratégias mais eficientes de remediação, que levam em conta o transporte e os processos de reação [4], [5], [6], [11], [12].

Com base no que foi descrito nos parágrafos anteriores é proposta neste trabalho a análise matemática e numérica de processos de biorremediação para problemas de contaminação de águas subterrâneas em meios porosos saturados. Para tanto, apresenta-se a modelagem matemática do transporte de múltiplas espécies através da teoria clássica de escoamentos em meios porosos saturados e deriva-se o sistema de equações diferenciais parciais não-lineares que governa o problema. Estas equações estão acopladas através dos termos de reação, onde os processos de biodegradação são incorporados. O número de equações dependerá do número de espécies consideradas. A seguir, são modelados os processos de biodegradação dados pelas cinéticas de Michaelis-Menten [4] e de Monod modificada [11], os quais fisicamente representam as reações biológicas que ocorrem durante a biorremediação: atenuação natural e forçada. Em seguida, técnicas numéricas utilizadas na solução aproximada desses problemas são descritas. Finalmente, apresentam-se resultados numéricos (simulações computacionais) que demonstrarão a eficácia e a precisão das metodologias mencionadas para duas classes de problemas. A primeira, introduzida em [11], estuda um caso de atenuação natural e forçada dada pela cinética de Monod Modificada e trata o problema da remediação de uma pluma de alta concentração de poluentes orgânicos (substratos) através do espalhamento de fertilizantes orgânicos, nitratos e nutrientes. A segunda, que foi proposta pelos autores em [12], estuda o caso da simulação do transporte de dois substratos (um contaminante orgânico e oxigênio dissolvido) na presença de uma população biológica estacionária (atenuação natural), modelado pela cinética de Michaelis-Menten.

MODELAGEM DO TRANSPORTE REATIVO DE CONTAMINANTES

Um transporte é dito ser reativo se além dos mecanismos de convecção e difusão ocorrem também mecanismos de reações de natureza físico-química ou bioquímica. No caso de transporte de contaminantes em meios porosos será levada em consideração a existência de micro organismos em sua matriz sólida, que através de seu trabalho metabólico podem degradar certas substâncias contaminadoras. Assim, o processo de biodegradação será inserido na equação do transporte através da adição de termos de fonte nas equações macroscópicas do sistema, as quais estão baseadas numa classe específica de aplicações da Teoria das Misturas [13], [14], que são os sistemas de equações que governam o escoamento de um fluido através de meios porosos. As equações fundamentais para estes sistemas incluem conservação de massa, de momento e de energia. Já que está se focalizando a atenção na zona saturada, sob condições isotérmicas, toma-se a Lei de Darcy como uma formulação adequada da conservação de momento e, neste caso, apenas as equações de massa serão necessárias para descrever o modelo. No meio poroso saturado trabalha-se com duas fases, a fluida e a sólida, podendo-se ter n espécies dissolvidas em cada uma delas. Denotam-se as concentrações nas fases sólida e fluida de cada espécie i por C_s^i e C_f^i , respectivamente, com o índice i representando as espécies dissolvidas. Como a obtenção das equações é a mesma para ambas as fases, derivam-se as equações apenas para a fase fluida.

Seja então M_f^i a quantidade de massa do soluto i na fase fluida no interior de um domínio Ω \dot{m}_f^i o fluxo de massa do soluto i na fase fluida que atravessa a fronteira $\partial\Omega$ e \bar{n} um vetor normal unitário apontando para fora de Ω . A conservação de massa é dada então por

$$\frac{d}{dt}M_f^i + \dot{m}_f^i = \int_{\Omega} R_f^i dV, \quad (1)$$

onde a primeira parcela representa a variação da massa do soluto i na fase fluida no interior do domínio Ω , e o termo do lado direito é a geração de massa do soluto i na fase fluida devido as interações reativas com as demais espécies. A seguir, seja C_f^i a concentração do soluto i na fase fluida dada por $C_f^i = M_f^i/V_f$, onde V_f é o volume ocupado pela fase fluida. Dessa forma, pode-se re-escrever a equação (1) como:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} C_f^i \theta_f dV + \int_{\partial\Omega} C_f^i \theta_f \bar{v}_f^i \cdot \bar{n} dA = \int_{\Omega} R_f^i dV, \quad (2)$$

onde θ_f é a fração do meio poroso que é ocupada pela fase fluida, $\theta_f = V_f/V$ e V é o volume total de Ω . Supondo um domínio Ω fixo qualquer, usando a regra de Leibniz e o teorema da divergência, encontra-se a forma pontual da conservação de massa, a saber:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_f^i \theta_f) + \text{div}(C_f^i \theta_f \bar{v}_f^i) = R_f^i \quad (3)$$

Para obter a equação do transporte define-se a velocidade difusiva $\bar{u}_f^i = \bar{v}_f^i - \bar{v}_f$ onde \bar{v}_f é a velocidade da fase fluida e postula-se a Lei de Fick $J_f^i = C_f^i \theta_f \bar{u}_f^i = -D_f^i \nabla C_f^i$ onde J_f^i é o fluxo mássico difusivo do soluto i na fase fluida e D_f^i é o tensor de dispersão hidrodinâmica. Com isso, chega-se a equação:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_f^i \theta_f) + \text{div}(C_f^i \theta_f \bar{v}_f) = \text{div}(D_f^i \nabla C_f^i) + R_f^i, \quad (4)$$

que é a equação de advecção-difusão-reação para o soluto (ou espécie) i na fase fluida. Analogamente, obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_s^i \theta_s) + \text{div}(C_s^i \theta_s \bar{v}_s) = \text{div}(D_s^i \nabla C_s^i) + R_s^i. \quad (5)$$

Assumindo que o meio é rígido, ou seja, θ_α , $\alpha = s, f$ é constante; além disso, como hipóteses para a fase sólida tem-se $D_s^i \approx 0$ e que o termo de convecção pode ser desprezado. Assim, chega-se as equações nas fases fluida ((6)) e sólida ((7)) para a espécie i :

$$\theta_f \frac{\partial}{\partial t}(C_f^i) + \text{div}(C_f^i \theta_f \bar{v}_f) = \text{div}(D_f^i \nabla C_f^i) + R_f^i, \quad (6)$$

$$\theta_s \frac{\partial}{\partial t}(C_s^i) = R_s^i. \quad (7)$$

Faz-se agora para cada espécie um balanço das reações. Supondo que $R_f^i = -R_s^i - r_b^i$, onde r_b^i é a parcela de reação devido à biodegradação microbiana, obtém-se

$$\theta_f \frac{\partial}{\partial t}(C_f^i) + \theta_s \frac{\partial}{\partial t}(C_s^i) + \text{div}(C_f^i \theta_f \bar{v}_f) + r_b^i = \text{div}(D_f^i \nabla C_f^i), \quad (8)$$

considerando ainda que a concentração absorvida pela fase sólida é proporcional à concentração do soluto na fase fluida (isoterma de Freundlich, expoente =1), isto é, $C_s^i = \omega_i C_f^i$, encontra-se

$$(\theta_f + \theta_s \omega_i) \frac{\partial}{\partial t}(C_f^i) + \text{div}(C_f^i \theta_f \bar{v}_f) + r_b^i = \text{div}(D_f^i \nabla C_f^i). \quad (9)$$

A partir desse momento, quando se define a parcela de reação devido a biodegradação, é que *começa a divergência* entre os modelos para o transporte. Na próxima seção aborda-se vários tipos de modelos que descrevem a degradação-se microbiana fazendo uso de hipóteses e cinéticas distintas.

MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS DE BIODEGRADAÇÃO

A biodegradação é a decomposição de substâncias orgânicas pela ação de organismos vivos, em geral micro organismos. A existência destes micro organismos na sub superfície faz com que a bioação (a ação microbiana) interfira na concentração dos solutos contaminadores orgânicos, que de alguma forma são introduzidos neste tipo de meio ambiente, e que naturalmente se tornam fontes de energia e nutrientes para a população microbiana aí existente. A bioação interfere também na concentração de outras substâncias presentes e necessárias para realização do processo metabólico pelos micro organismos.

Nos processos de bioremediação o fenômeno responsável pela *atenuação* da contaminação é a degradação microbiana dos solutos contaminadores, ou seja, a biodegradação. Dependendo das condições biogeológicas encontradas nos sítios de contaminação ela poderá ser do tipo aeróbica e anaeróbica. A biodegradação aeróbica ocorre quando o oxigênio está presente e a anaeróbica quando o oxigênio é exaurido e as bactérias buscam outros tipos de aceitadores de elétrons, como nitrato ou outra forma de nitrogênio oxidado, para oxidar seu substrato. Além disso, podem ainda acontecer processos fermentativos [5]. Devido a essas diferentes formas de metabolismo, os modelos desenvolvidos para representar a biodegradação têm buscado cinéticas apropriadas para descrever essas diversidades de situações.

Como foi visto na seção anterior, a modelagem clássica do transporte reativo de múltiplas espécies em meios porosos saturados gera equações diferenciais parciais que descrevem os processos físicos de convecção, de difusão e de absorção, além de processos bioquímicos, como é o caso da biodegradação. Dessa forma, para cada espécie química do sistema deve-se avaliar suas concentrações, em cada fase, sendo que essas concentrações se relacionam umas com as outras através de um balanço de reação. De acordo com o tipo de cinética escolhida para representar os processos de biodegradação microbiana, as relações entre as reações em cada uma das fases são expressas de formas diferentes, e assim diferentes problemas matemáticos são gerados e os artifícios numéricos utilizados para encontrar a solução aproximada desses problemas terão também caráter distinto e graus de complexidades diferenciados. Deste modo, apresentam-se, a seguir, algumas formas usadas para modelar os processos de biodegradação [11], [12] além das hipóteses envolvidas para tais escolhas. As implicações numéricas e computacionais que cada modelo acarreta serão então discutidas na próxima seção.

A Cinética de Monod Modificada

Basicamente dois modelos para biodegradação vêm sendo utilizados desde meados dos anos 80. O primeiro a ser abordado utiliza a cinética de Monod modificada para descrever a taxa de utilização das espécies envolvidas. Este modelo foi originalmente introduzido para duas espécies em [15], depois estendido para quatro espécies [16] e, recentemente, expandido por Gallo et al. [11] para um domínio bidimensional. Nesta sub-seção aborda-se o caso de biodegradação aeróbica, seguindo as idéias apresentadas nos trabalhos acima. Para tanto, considera-se uma estrutura usual de poros associada com um aquífero sedimentar fragmentário onde micro colônias microbianas crescem na superfície sólida ao redor dos poros. Assumindo-se que em sua maioria as micro colônias têm a forma de uma placa cilíndrica com raio r_c e espessura τ é suposta a existência de uma camada de contorno das micro colônias com espessura δ que separa a fluido da superfície da colônia. Considera-se ainda, que o metabolismo microbiano aeróbico é baseado na síntese do carbono orgânico (contaminante orgânico) e no oxigênio molecular. Esta hipótese provém da Teoria de Herbert [15] da assimilação do carbono e oxidação pelos micro organismos heterótrofos, na qual está implícito que o metabolismo microbiano aeróbico pode ser limitado pela ausência ou do substrato (carbono e fonte de energia), ou do oxigênio (aceitador de elétrons), ou de ambos simultaneamente. Essa teoria é adequada à relação de Monod modificada para a cinética do crescimento microbiano e fica então expressa por:

$$Yr_s = \mu_m \rho_c V_c \left[\frac{c_s}{K_s + c_s} \right] \left[\frac{c_o}{K_o + c_o} \right],$$
$$r_o = \gamma Yr_s + \alpha K_d m_c \left[\frac{c_o}{K_o' + c_o} \right],$$

onde r_s é a taxa de utilização de substrato por colônia (massa/colônia tempo); μ_m é a taxa máxima de crescimento específico dos micro organismos heterótrofos (massa/massa tempo); ρ_c é a massa celular dos organismos por unidade de volume da colônia (massa/ volume); Y é o coeficiente de produção para os micro organismos (adimensional) ; c_s é concentração de substrato dentro da colônia (massa/vol); c_o é concentração de oxigênio dentro da colônia (massa/vol); K_s é a constante de saturação do substrato (massa/volume); K_o é a constante de saturação do oxigênio (massa/volume); $V_c = \pi r_c^2 \tau$ é o volume da colônia; $m_c = \rho_c V_c$ é a massa celular por colônia; r_o é a taxa de utilização de oxigênio por colônia (massa/colônia tempo); γ é o coeficiente de utilização do oxigênio para síntese da a biomassa heterótrofa (adimensional); α coeficiente de utilização do oxigênio para energia de manutenção; K_d é o coeficiente de decaimento microbiano (massa/ massa tempo) e K_o' é a constante de saturação do oxigênio para o decaimento. As concentrações do

substrato e oxigênio na fase fluida são definidas por C_f^S e C_f^O , respectivamente. Para chegar até micro colônia microbiana as espécies devem difundir através da camada de contorno de espessura δ . Normalmente este processo de difusão será rápido quando comparado à velocidade do fluido no poro. Portanto, considera-se razoável assumir uma condição de estado estacionário através da camada de contorno. Então, um balanço de massa para o oxigênio e o substrato é feito através da camada, resultando em:

$$D_{sb} \left[\frac{C_f^S - c_s}{\delta} \right] \pi r_c^2 = r_s,$$

$$D_{ob} \left[\frac{C_f^O - c_o}{\delta} \right] \pi r_c^2 = r_o,$$

onde D_{sb} e D_{ob} são os coeficientes de difusão na camada do contorno para o substrato e o oxigênio, respectivamente. As equações acima permitem relacionar as concentrações na fase fluida com as concentrações dentro da colônia. Estes resultados são obtidos na escala do poro. No entanto, para relacioná-los com o problema de transporte na escala de Darcy estabelece-se que um volume representativo nesta escala contém um grande número de micro colônias tal que uma densidade de colônia N_c (número de colônias por unidade de volume) pode ser definida. Com isso os termos de reações nas equações de transporte das espécies são dados por $r_b^S = N_c r_s$ e $r_b^O = N_c r_o$.

O conceito de micro colônias foi formulado tal que o seu tamanho médio não sofre variações. No entanto, um dos objetivos desta modelagem é simular o crescimento e decaimento da biomassa e isto é realizado ao permitir que a variável N_c cresça ou decresça dependendo da taxa de utilização do substrato por unidade de volume do aquífero. A variação desta grandeza é então representado pela expressão:

$$\frac{1}{N_c} \frac{\partial N_c}{\partial t} = \mu_m \left[\frac{c_s}{K_s + c_s} \right] \left[\frac{c_o}{K_o + c_o} \right] - K_d,$$

que é a equação macroscópica que modela o crescimento e decaimento da biomassa em termo do número de micro colônias por unidade de volume do aquífero. A partir desta equação, e de condições iniciais e de contorno adequadas, obtém-se um fechamento para as equações do transporte de contaminantes (equações (9)) com biodegradação aeróbica utilizando-se a cinética de Monod modificada.

Esta modelagem é facilmente adaptável quando é considerada a biodegradação anaeróbica. Neste caso, toma-se as espécies envolvidas no processo biológico como sendo um substrato de carbono orgânico S , oxigênio dissolvido O , nitratos N , e uma fonte genérica de nutrientes A (ex.: compostos amoniacais). Com isso aumenta-se o número de espécies dissolvidas e, portanto, o número de equações para descrever o transporte. Obtêm-se, com as mesmas hipóteses anteriores, expressões para as taxas de utilização das espécies por colônia dadas por:

$$r_s = D_{sb} \frac{C_f^s - c_s}{\delta} \beta ,$$

$$r_o = D_{ob} \frac{C_f^o - c_o}{\delta} \beta ,$$

$$r_n = D_{nb} \frac{C_f^n - c_n}{\delta} \beta ,$$

$$r_a = D_{ab} \frac{C_f^a - c_a}{\delta} \beta .$$

Os termos r_i contam para o desaparecimento da i -ésima espécie com $i = S, O, N, A$ nas equações de transporte. As equações acima envolvem os seguintes termos: D_{sb} , D_{ob} , D_{nb} e D_{ab} são coeficientes de difusão na camada de contorno das micro colônias para cada espécie; c_s , c_o , c_n e c_a são as concentrações das espécies dentro da colônia microbianas; β é a área total da colônia microbiana através da qual a difusão acontece e δ é a espessura da interface difusional separando o fluido em movimento e a colônia. As espécies S , O , N e A são transportadas dentro volume fluido e entram nas micro colônias via um mecanismo de transferência de massa difusiva. Uma vez dentro das colônias essas espécies passam por um conjunto de reações que podem ser qualitativamente resumidas como segue: o substrato orgânico S é metabolizado pela bactéria heterótrofa, que competitivamente faz uso do oxigênio O e /ou do nitrato N como aceitadores de elétrons. O crescimento microbiano e o metabolismo são também quantitativamente influenciados pelo suprimento do nutriente A . A massa transferida por unidade de tempo do volume fluido para as colônias microbianas deve ser equacionada como a massa consumida por unidade de tempo dentro das colônias, como segue:

$$D_{sb} \left[\frac{C_f^s - c_s}{\delta} \right] \beta = \frac{\mu_o}{Y_o} \left[\frac{c_s}{K_{so} + c_s} \right] \left[\frac{c_o}{K_o + c_o} \right] \left[\frac{c_a}{K_{ao} + c_a} \right] + \frac{\mu_n}{Y_n} \left[\frac{c_s}{K_{sn} + c_s} \right] \left[\frac{c_n}{K_n + c_n} \right] \left[\frac{c_a}{K_{an} + c_a} \right] I(o)$$

$$D_{ob} \left[\frac{C_f^o - c_o}{\delta} \right] \beta = \frac{\gamma}{\mu_o} \left[\frac{c_s}{K_{so} + c_s} \right] \left[\frac{c_o}{K_o + c_o} \right] \left[\frac{c_a}{K_{ao} + c_a} \right] + \alpha_o k_o \left[\frac{c_o}{K_o + c_o} \right]$$

$$D_{Nb} \left[\frac{C_f^N - c_N}{\delta} \right] \beta = \eta \mu_n \left[\frac{c_s}{K_{sn} + c_s} \right] \left[\frac{c_O}{K_o + c_O} \right] \left[\frac{c_A}{K_{an} + c_A} \right] I(o) + \alpha_n k_n \left[\frac{c_N}{K'_n + c_N} \right] I(o)$$

$$D_{Ab} \left[\frac{C_f^A - c_A}{\delta} \right] \beta = \psi \mu_o \left[\frac{c_s}{K_{so} + c_s} \right] \left[\frac{c_O}{K_o + c_O} \right] \left[\frac{c_A}{K_{ao} + c_A} \right] + \varepsilon \mu_n \left[\frac{c_s}{K_{sn} + c_s} \right] \left[\frac{c_N}{K_n + c_N} \right] \left[\frac{c_A}{K_{an} + c_A} \right] I(o)$$

onde μ_o e μ_n são taxas de crescimentos específicos, Y_o e Y_n coeficientes de produção heterótrofos, γ e η são coeficientes para a síntese da biomassa heterótrofa para oxigênio e nitrogênio, α_o e α_n são os coeficientes de uso do oxigênio e nitrogênio para a manutenção da energia da bactéria, ψ e ε são os coeficientes do oxigênio e do nitrogênio para a produção da biomassa sob condições aeróbicas e anaeróbicas, K_{so} , K_o e K_{ao} são constantes de saturação do substrato, oxigênio nitrogênio amoniacal sob condições aeróbicas, K_{sn} , K_n e K_{an} são as constantes de saturação do substrato, nitrogênio e nitrogênio amoniacal sob condições anaeróbicas, K'_o e K'_n são constantes de saturação do oxigênio e do nitrogênio, $I(o) = K_c / (K_c + c_o)$ é a função de inibição da respiração baseada em nitrogênio, dependendo da concentração de oxigênio dentro da colônia microbiana c_o e K_c é o coeficiente de inibição. O fechamento do sistema algébrico-diferencial, como antes, requer que a cinética do crescimento microbiano seja especificada. O balanço entre a reprodução e decaimento da biomassa fornece a seguinte *equação diferencial para o crescimento bacteriano*:

$$\frac{1}{N_c} \frac{\partial N_c}{\partial t} = \left(\mu_o \left[\frac{c_s}{K_{so} + c_s} \right] \left[\frac{c_O}{K_o + c_O} \right] \left[\frac{c_A}{K_{ao} + c_A} \right] - k_o \right) + \left(\mu_{on} \left[\frac{c_s}{K_{sn} + c_s} \right] \left[\frac{c_N}{K_n + c_N} \right] \left[\frac{c_A}{K_{ao} + c_A} \right] - k_n \right) I(o)$$

onde k_n e k_o são constantes de decaimento que contabilizam a morte bacteriana por unidade de tempo. Os sistemas de equações encontrados devem ser completados por um conjunto de condições de contorno e iniciais apropriadas.

A Cinética de Michaelis-Menten

Uma outra abordagem dada às reações que envolvem a biodegradação foi dada por Célia et al. [5], [6] e buscou uma representação alternativa para modelar a taxa de utilização das espécies envolvidas. A cinética utilizada para tal fim tem como base a cinética de Michaelis-Menten [17], que determina a taxa de utilização de uma única espécie, que é limitante do crescimento bacteriano e cuja expressão matemática contém fatores de inibição. Estes fatores modelam a presença de espécies inibidoras para a catálise enzimática que governa a absorção do nutriente limitante e até mesmo uma inibição física por acúmulo de biomassa. Como o problema da biodegradação envolve

múltiplas espécies descreve-se a taxa de utilização das outras espécies envolvidas (não limitantes) a partir daquela desenvolvida para a espécie que limita o crescimento bacteriano, sendo essas funções determinadas através de considerações de proporcionalidades, baseadas em relações estequiométricas e/ou porcentagens das espécies no peso celular. Todas as expressões são escritas assumindo que a absorção bacteriana ocorre apenas para as espécies na fase fluida, ou seja, qualquer espécie adsorvida na fase sólida não está disponível para a absorção biológica. A expressão dada pela cinética de Michaelis-Menten para a taxa de utilização da espécie limitante, já modificada pela inclusão dos possíveis fatores de inibição considerados, é dada por:

$$r_l = \frac{V_m X C_f^l}{(K_h I_c + C_f^l) I_b I_n},$$

onde V_m é a taxa máxima assintótica de utilização específica (1/tempo); K_h é a constante de meia saturação (massa/volume), isto é, a concentração da espécie limitante onde a taxa de utilização é igual a metade de V_m ; C_f^l é a concentração da espécie limitante (massa/volume); X é a concentração da biomassa bacteriana (massa/volume); I_b , I_n e I_c são fatores de inibição por acúmulo de biomassa não competitiva e competitiva, respectivamente. Cada fator de inibição tem a forma matemática dada por $I_{b,n,c} = 1 + Q_i/k_i$, onde Q_i é a concentração da substância inibidora (espécie química ou biomassa) e k_i é a constante de inibição, e $I_{b,n,c} = 1$ se o tipo de inibição referida não é ativa. Dessa forma, escreve-se a reação devido a biodegradação para a espécie limitante como:

$$r_b^l = \frac{V_m X C_f^l}{(K_h I_c + C_f^l) I_b I_n} - \gamma_{PC,l} K_{PC} - \left(\frac{1}{Y_l} \right) k_m X. \quad (10)$$

Para uma espécie não limitante ela é dada por

$$r_b^{nl} = \frac{Y_l}{Y_{nl}} \frac{V_m X C_f^l}{(K_h I_c + C_f^l) I_b I_n} - \gamma_{PC,nl} K_{PC} - \left(\frac{1}{Y_{nl}} \right) k_m X. \quad (11)$$

Nas expressões acima, Y_l e Y_{nl} são coeficientes de produção celular para a espécie limitante e não limitante, respectivamente; $\gamma_{PC,l}$ e $\gamma_{PC,nl}$ são as taxas de reações para quantidade de espécies limitantes e não limitantes produzidas por unidade de composto gerador metabolizado; K_{PC} é a quantidade total de composto gerador metabolizado; k_m é o coeficiente de manutenção. Os segundos termos do lado direito das equações (10) e (11) aparecem apenas nas equações para

compostos intermediários produzidos durante o metabolismo fermentativo, e o último termo só é diferente de zero se a equação for referente a um nutriente precursor. Considera-se ainda que o crescimento e decaimento da biomassa bacteriana estão ligados a utilização da espécie limitante determinando-se a *equação do crescimento/decaimento bacteriano como sendo*

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \left(Y_l \frac{V_m X C_f^l}{(K_h I_c + C_f^l) I_b I_n} - k_m \right) X .$$

Comparação entre os modelos de biodegradação

O primeiro tipo de representação das reações de biodegradação, que utilizou a cinética de Monod modificada, foi baseado em estudos que consideram uma resistência difusional das espécies para dentro das micro colônias. Essa resistência difusional pode ser causada pelo acúmulo de biomassa que impede a passagem das espécies para a biomassa das camadas mais internas das colônias. Isso foi determinado através de balanços de massa (equações de balanço de massa), na escala do poro, na camada de contorno da micro colônia que relacionou a concentração da fase fluida com a concentração dentro da micro colônia das espécies envolvidas. O segundo tipo de representação (cinética de Michaelis-Menten) também levou em conta este tipo de consideração ao estabelecer o fator de inibição por acúmulo de biomassa. A diferença entre essas duas formas de modelagem das reações é que na primeira se requer a resolução de equações adicionais, que descrevem o transporte difusivo na escala do poro e envolvem uma grande quantidade de parâmetros (tal como o tamanho das colônias), que geralmente são difíceis de se obter. Essas equações são equações algébricas não lineares acopladas, ou seja, a equação na escala do poro de cada espécie está relacionada com a equação de todas as outras espécies envolvidas. Na segunda, devido à utilização da cinética de Michaelis-Menten diretamente na escala de Darcy, apenas as equações do transporte de cada espécie são necessárias, no entanto, elas são não lineares no termo de reação para as espécies limitantes e há um acoplamento entre as equações dessas espécies com aquelas não limitantes. Devemos notar ainda que a condição de ser limitante ou não do crescimento bacteriano geralmente não permanece inalterada na evolução do processo do transporte com biodegradação. Dessa forma, para a segunda modelagem é adicionada uma avaliação das concentrações no domínio considerado, que verifica em qual região uma determinada espécie é limitante do crescimento bacteriano. Essa avaliação não é necessária para o primeiro tipo de modelagem (Monod modificada), visto que na própria cinética está inserida a possibilidade de troca de espécie limitante ou delas serem simultaneamente limitantes.

TRATAMENTO NUMÉRICO DOS SISTEMAS DE TRANSPORTE COM BIODEGRADAÇÃO E SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

Devido a primeira abordagem dada ao problema do transporte com biodegradação do tipo Monod modificada deve-se resolver equações com três naturezas distintas. Um conjunto de equações diferenciais parciais (equações de transporte convectivo-difusivo-reativo) lineares acopladas com um sistema de equações algébricas não-lineares (equações do transporte difusivo das espécies para dentro das micro colônias, na escala do poro) totalmente acoplado, e uma equação diferencial ordinária (equação do crescimento/decaimento do número de colônias por volume do meio poroso). A metodologia numérica (aproximação do problema contínuo) usada em [11] para resolver o primeiro conjunto de equações emprega uma técnica de volume finito para aproximação das equações de transporte. A solução das equações algébrica é então dada por um esquema completo de iteração do tipo Newton-Raphson resolvida nodalmente, célula por célula e no fim de cada passo de tempo. Finalmente, a equação do crescimento bacteriano é integrada no tempo usando um esquema, atrasado, de um passo do tipo Euler explícito e é resolvida no final de cada iteração no tempo, já que depende da solução do sistema das equações de transporte.

Por outro lado, o procedimento proposto pelos autores em [12], para resolver o sistema de equações obtido a partir do modelo de biodegradação com a cinética de Michaelis-Menten, utiliza um esquema semidiscreto. A equação do transporte é aproximada combinando-se os métodos de diferenças finitas do tipo Euler implícito no tempo e um método de elementos finitos estabilizado no espaço do tipo SUPG (Streamline Upwind Petrov-Galerkin). O problema da não linearidade do termo de reação para as espécies que são limitantes do crescimento é resolvido avaliando-se os coeficientes não lineares através do seu valor num passo de tempo anterior.

A seguir, serão exibidos dois casos testes com simulações computacionais gerados a partir das metodologias descritas nos parágrafos anteriores. No Caso Teste 1 apresenta-se um exemplo de [11] que simula processos de biorremediação forçada, já no Caso Teste 2 é mostrado uma simulação exibida pelos autores em [12], referente a biorremediação natural.

Caso Teste 1

Considera-se uma região onde uma pluma de alta concentração de poluente (substrato) foi deixada e fertilizantes industriais, nitratos e nutrientes são espalhados sobre ela. A escolha da remediação divide-se entre a reação biológica natural do solo e um processo humano-forçado. No primeiro caso a cinética de biodegradação é simplesmente deixar seu curso acontecer, enquanto no segundo caso, substâncias especiais, tais como ar enriquecido com oxigênio, são injetados no solo para acelerar o processo de degradação do componente orgânico (atenuação forçada). A principal questão neste caso teste é descrever as mudanças nas concentrações das quatro espécies envolvidas

(um substrato de carbono orgânico S , oxigênio dissolvido O , nitratos N , e uma fonte genérica de nutrientes A) transportadas pelo campo de escoamento da água. Três possíveis cenários foram simulados: o processo de reação biológica natural, um processo de remediação oxigênio-injetado e, finalmente, uma estratégia de remediação fazendo o uso de bombeamento para desviar o escoamento em caminhos diferentes. Contudo, neste trabalho, mostram-se apenas os dois últimos cenários já que o um caso de bioderremediação natural será introduzido na próxima sub-seção.

Na Figura 1 tem-se uma representação esquemática do caso teste. A localização aproximada dos assentamentos agrícolas, fontes potenciais de componentes orgânicos e perdas de nutrientes, é indicada. A mesma figura também ilustra as condições de contorno para o escoamento e o problema de transporte. O domínio computacional é discretizado usando uma malha não estruturada composta de 1033 nós e 1941 células triangulares e está plotado na Figura 2. Todos os resultados mostrados a seguir foram obtidos para $t=13.1$ anos. Para a simulação do processo de oxigênio-injetado foi suposto que os assentamentos agrícolas a concentração de oxigênio é dez vezes maior que no do caso de biodegradação natural. O processo de degradação cinética é portanto acelerado e em $t=13.1$ anos o substrato orgânico é fortemente reduzido com respeito ao caso da remediação natural. Tal comportamento pode ser notado comparando-se as Figuras 3 e 4 onde estão plotadas as concentrações de substrato. A primeira apresenta o caso de remediação natural, e a segunda o de atenuação forçada - aumento da concentração de oxigênio dissolvido. Finalmente, foi tratado o problema onde são adicionadas duas estações de bombeamento a fim de modificar o caminho do escoamento. A Figura 5 mostra a concentração de substrato com aumento de oxigênio dissolvido e campo de velocidade modificado, onde se verificam alguns desvios. É claramente visto que as distribuições das concentrações são fortemente influenciadas pelo bombeamento-induzido, embora nenhuma diminuição a mais na concentração do substrato orgânico é obtida nos 13 anos de simulação.

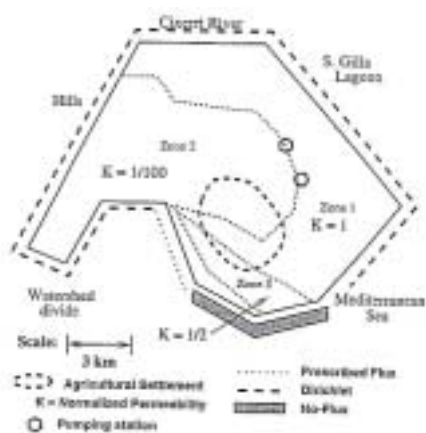


Figura 1



Figura 2

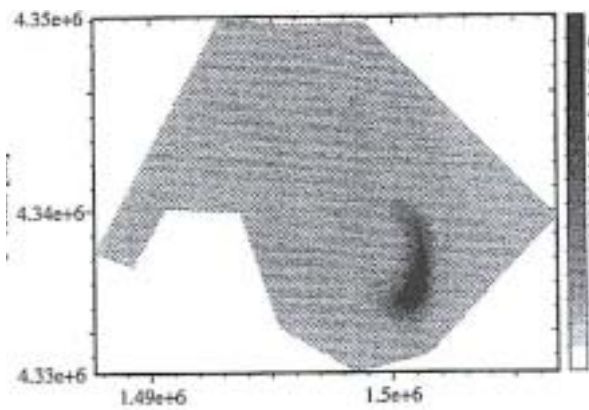


Figura 3

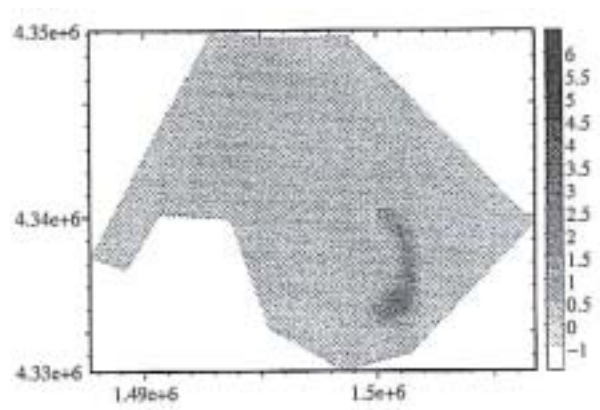


Figura 4

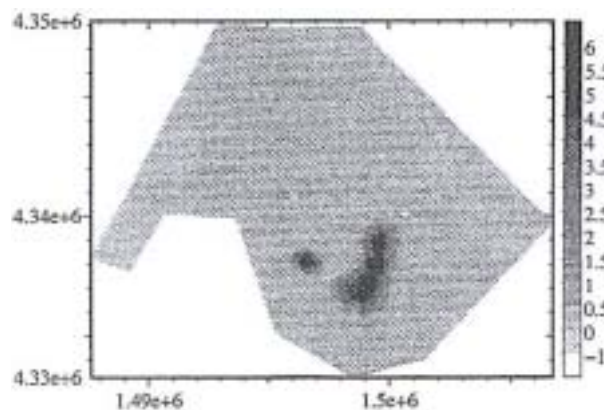


Figura 5

Caso Teste 2

Apresentam-se agora as simulações computacionais realizadas para o transporte de um contaminante orgânico com biodegradação aeróbica apresentadas em [12]. Estes tipos de simulações poderiam ser úteis no caso do monitoramento necessário ao processo de atenuação natural, pois dá a evolução temporal e espacial da pluma de contaminantes. Simula-se um domínio unidimensional, onde o comprimento (eixo x) da região considerada é significativamente maior do que a altura (eixo z) relativa e supõe-se que o comportamento da pluma se repete ao longo da largura da região (eixo y). Para descrever este sistema tomam-se três espécies, o oxigênio dissolvido O , o substrato de carbono orgânico S e ainda as bactéria aeróbicas X , que são consideradas constantes. Representa-se uma situação em que, a partir de um certo instante, o contaminante orgânico (substrato) é injetado no contorno esquerdo do domínio que antes era desprovido de tal substância. A partir desse instante essa substância vai ser transportada por advecção e difusão e sua presença vai estimular a absorção de ambas espécies (do oxigênio e do próprio contaminante). Como a concentração do contorno esquerdo do contaminante é maior do que a do oxigênio, o oxigênio será o limitante. Esta condição permanecerá nos locais onde sua

concentração for menor do que a do contaminante. Caso contrário, ou seja, se a concentração do contaminante for menor do que a do oxigênio ele é quem será considerado limitante. As figuras abaixo mostram os gráficos das concentrações como função da distância nos tempos fixos de 8, 34 e 68 dias, respectivamente, e com um número de Peclet de malha de 5. O gráfico C1 representa o oxigênio dissolvido e o C2 representa o contaminante orgânico. Analisando as Figuras de (6), (7) e (8) percebe-se que depois de um período inicial o oxigênio é exaurido no centro da pluma de contaminantes e a biodegradação do substrato ocorre apenas ao redor do contorno esquerdo do domínio, onde tanto o oxigênio quanto o composto orgânico estão presentes. Estes resultados são consistentes com observações de campo que indicam que o centro de uma pluma de contaminantes é geralmente desprovido de oxigênio e está geralmente presente ao longo do contorno externo desta. As Figuras (9), (10) e (11) mostram o efeito da biodegradação na pluma quando comparada ao caso onde esse processo não está inserido no transporte em 8, 34 e 68 dias, respectivamente.

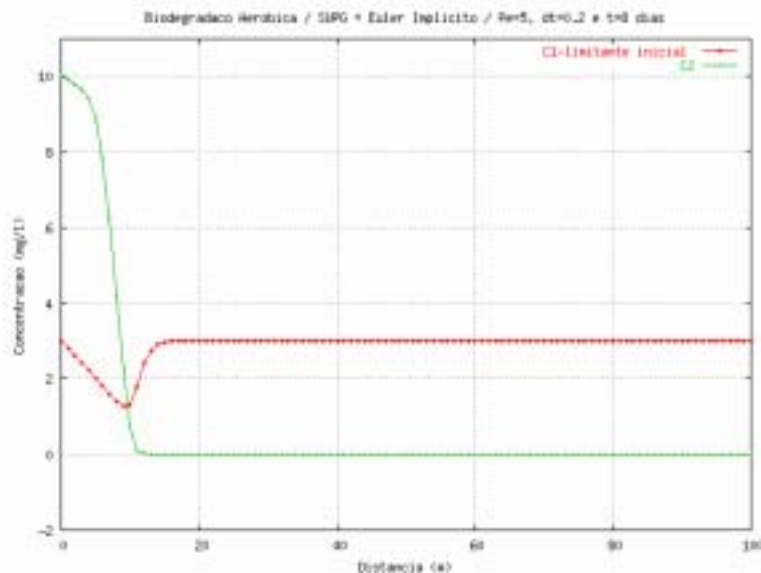


Figura 6

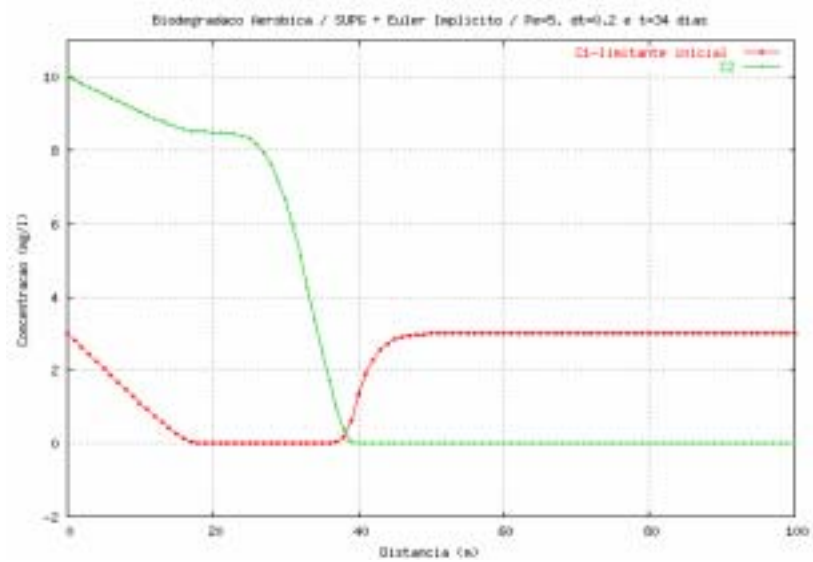


Figura 7

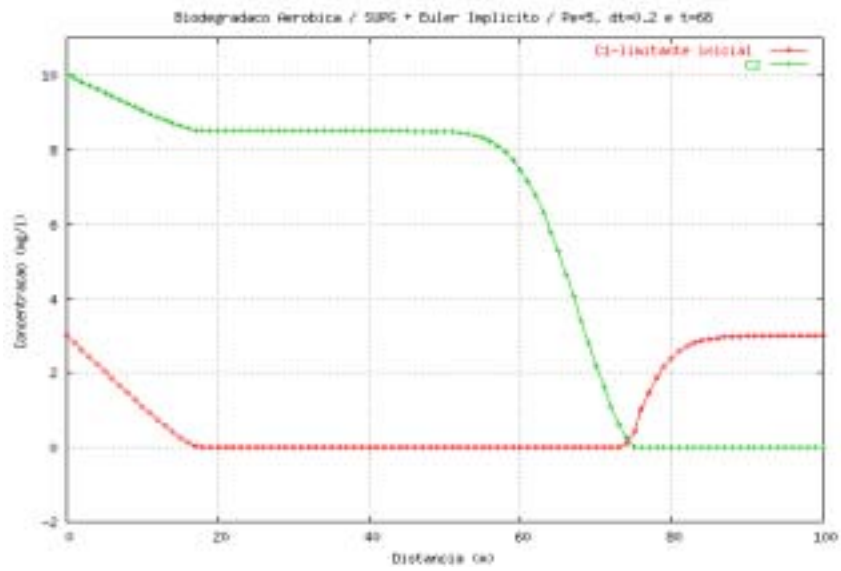


Figura 8

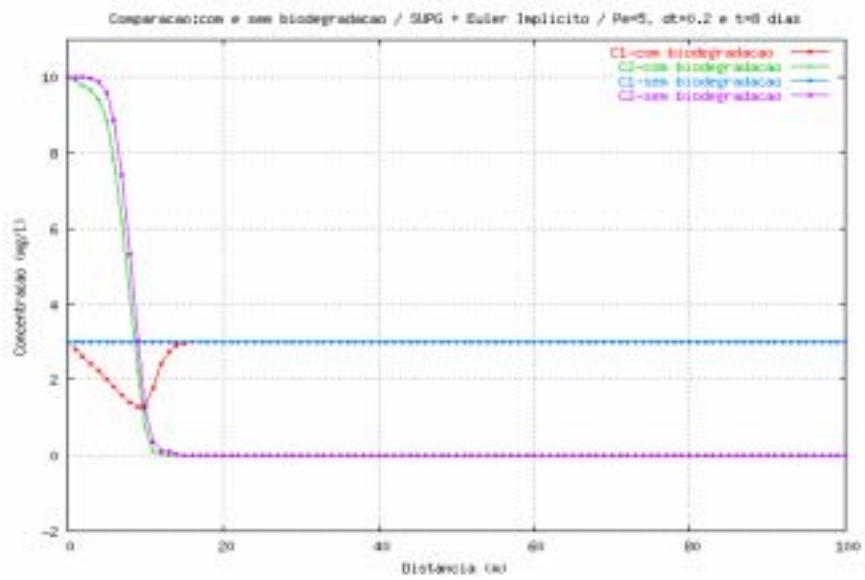


Figura 9

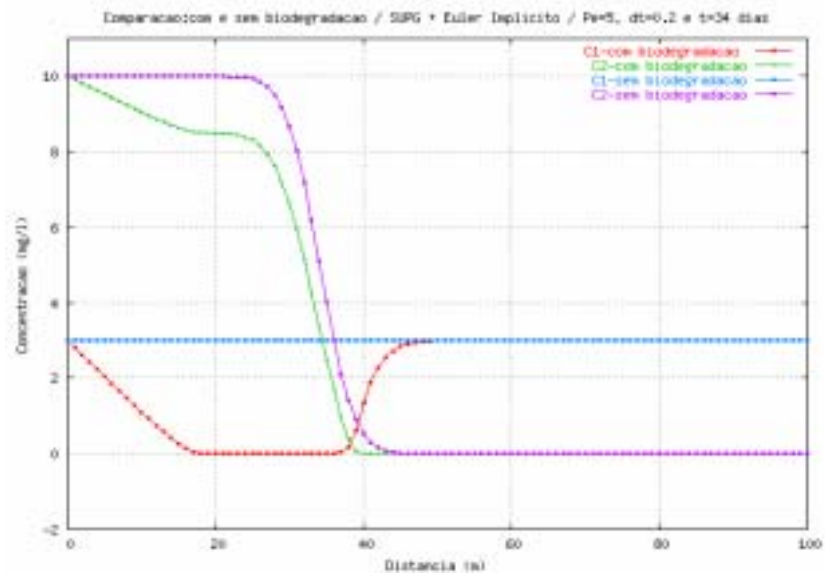


Figura 10

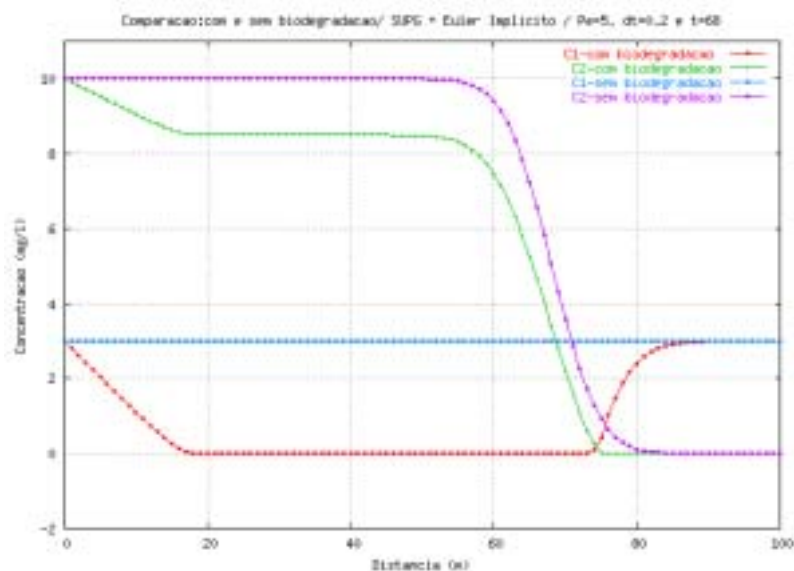


Figura 11

CONCLUSÕES

Neste trabalho procurou-se apresentar duas formas de modelagens de processos de biodegradação em meios porosos saturados, considerando-se metodologias de biorremediação para regiões saturadas em aquíferos contaminados por compostos orgânicos. Procurou-se enfatizar as suposições básicas de cada modelo, suas diferenças e suas inclusões nas equações do transporte das espécies envolvidas. As implicações matemáticas de cada um dos modelos foram analisadas e simulações computacionais de situações de interesse foram mostradas. Notou-se ao longo do desenvolvimento do trabalho a importância do aprimoramento dos modelos matemáticos e computacionais dos processos de biorremediação de águas subterrâneas contaminadas, como instrumento capaz de auxiliar a elaboração de projetos de remediação que levem em conta o transporte e processos de reações biológicas, reduzindo-se, deste modo, custos e tempos operacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] von Sperling, M., Introdução à Qualidade de Águas e ao Tratamento de Esgoto. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2ª. Edição, (ISBN 8570411146)
- [2] Wendland, E., Modelos Matemáticos e Métodos Numéricos em Águas Subterrâneas, Notas em Matemática Aplicada, v.3, SBMAC, 2003
- [3] Nobre, M.M., Nobre, R.C.M., Remediação de Solos – Técnicas alternativas melhoram desempenho, Química e Derivados, n.417, Julho, 2003

- [4] Barry, D.A. et al., Modeling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater. *Advances in Water Resource*, v.25, p.945-983, 2003
- [5] 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, n.6, p.1141-1148, 1989
- [6] Celia, M.A., Kindred, J.S., Contaminant transport and biodegradation 2. Conceptual model and test simulations, *Water Resources Research*, v.25, n.6, p.1149-1159, 1989
- [7] 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*, v.Summer, p.186-194, 1996
- [8] Barker, J.F., Patrick, G.C., Major, D., Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in shallow and sand aquifer, *Ground Mont. Review*, v.7, n.1, p.64-71, 1987
- [9] Chapelle, F.H., Assessing the efficiency of intrinsic bioremediation. EPA/540/R-94/515. Washington, D.C., U.S. Environmental Protection Agency, 1994.
- [10] Corseuil, H.X., Marins, M.D.M., Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: O problema é grave?, *Revista de Eng. Sanitária e Ambiental*, v.2, n.2, p.50-54, 1997
- [11] 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
- [12] Couto, P.R.L., Malta, S.M.C., Modelagem e simulação computacional do fenômeno de transporte subterrâneo de contaminantes com biodegradação aeróbica. *Anais do IV ERMAC*, p.63, São Sebatião, S.P., maio/2004
- [13] Atkin, R.J., Craine, R.E., Continuum theories of mixtures: Basic theory and historical development, *Mech. Appl. Math.*, v.19, p.209-220, 1976
- [14] Behie, G.A., Trangenstein, J.A., Allen, M.B., III. *Multiphase Flow in Porous Media*, v.34, Lecture Notes in Engrg., Springer-Verlag, 1983
- [15] 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
- [16] 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
- [17] Nelson, D.L., Cox, M.M., *Lehninger Principles of Biochemistry*, Worth Publishers, (ISBN 15725911536), third edition, 2000