



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

CENTRO TECNOLÓGICO

CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DAVID FRANCO LOPES

**TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS: APLICAÇÃO DA
TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL**

BELÉM- PARÁ-BRASIL

2005



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DAVID FRANCO LOPES

**TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS: APLICAÇÃO DA
TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará como parte integrante dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ORIENTADOR: PROF^o. DR. EMANUEL NEGRÃO MACÊDO

CO-ORIENTADORA: PROF^a. DRA. LÚCIA BECKMANN DE CASTRO MENEZES

Belém-Pará-Brasil

2005

LOPES, David Franco.

TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS: APLICAÇÃO DA
TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL Belém, 2004.

xvii, 116p.; il.,

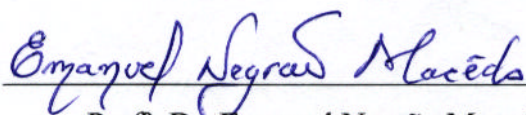
Dissertação, (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos –
Centro Tecnológico – Universidade Federal do Pará.

1 – GITT; 2 – MODELAGEM MATEMÁTICA; 3 – ADSORÇÃO; 4 – REMOÇÃO
DE POLUENTES; 5 – REMEDIAÇÃO DE AQUÍFEROS

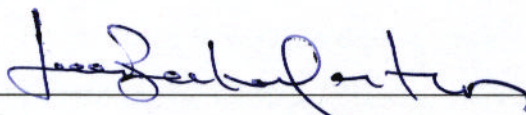
**TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS: APLICAÇÃO DA
TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL**

DAVID FRANCO LOPES

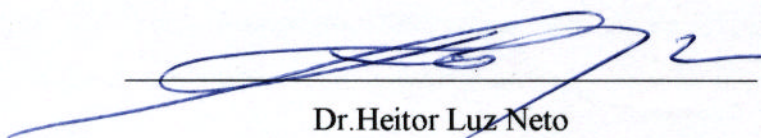
BANCA EXAMINADORA:



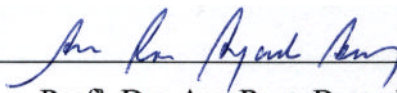
Prof.^o Dr. Emanuel Negrão Macedo
(DEQAL/CT/UFPA – Orientador)



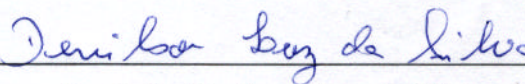
Prof.^o Dr.^a Lúcia Beckmann de Castro Menezes
(DEQAL/CT/UFPA – Co-orientadora)



Dr. Heitor Luz Neto
(INT/RJ – Membro)



Prof.^o Dra. Ana Rosa Baganha Barp
(DESA/CT/UFPA – Membro)



Prof.^o Dr. Denilson Luz da Silva
(DEQAL/CT/UFPA – Membro)

A sabedoria não nos é dada; é preciso descobri-la por nós mesmos depois de uma viagem que ninguém nos pode poupar ou fazer por nós.

(Marcel Proust)

AGRADECIMENTOS

A Deus, que diante das dificuldades, nos confirma que para Ele nada é impossível (Mc 10,27) e que não existe obstáculo intransponível, além de nos presentear com a perfeita obra da criação, a que somos levados a conhecer, pesquisar e estudar cada vez mais e mais.

A minha querida **Socorro**, pela alegria de lutarmos lado a lado para obtermos mais essa vitória em nossas vidas.

Aos meus pais, David e Eliude, que me indicaram o laborioso caminho do estudo, sem o qual não seria possível chegar até aqui. Agradeço-lhes de todo coração pela educação que me foi dada.

Aos meus irmãos, por todo o apoio dado ao longo da vida, pelo carinho e atenção que eles sempre me deram.

Ao Prof. Dr. Emanuel Negrão Macedo, pela orientação ao longo da elaboração da dissertação, pelo profissionalismo e dedicação cativante que passa aos seus orientados e pela compreensão, incentivo e determinação para elaboração deste trabalho.

A Prof^ª. Dra. Lucia Beckmann de Castro Menezes, pela co-orientação, auxílio, motivação, apoio incondicional e incentivo que foram imprescindíveis para chegar até aqui.

A Prof^ª. M. Sc Vera Nobre Braz, por todo o exemplo profissional e de vida que sempre me será como guia.

Ao Prof. Dr. João Nazareno Quaresma, pelo apoio e incentivo dados a cada momento, permitindo vislumbrar um objetivo maior, que foram imprescindíveis para conclusão do curso.

A Bibliotecária do LEQ/DEQ/UFGA Sra. Maria Ivone Maia da Costa, pelo assessoramento sobre as normas de documentação científica.

Aos colegas e amigos do Mestrado Guaracy, Antonio Marcos, Marcelo, Ossalim, Cristina, Suzy e Inaldo, pela amizade e respeito conquistados, pela superação diante dos inúmeros obstáculos inimagináveis (e até mesmo inexplicáveis) que surgiram ao longo do curso e, aos que atingiram a graça maior de obter o título de mestre, parabéns!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Motivações	2
2. CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS	5
2.1. INTRODUÇÃO	5
2.2. Transporte de Contaminantes em Meios Porosos Saturados	6
2.2.1. Processos Físicos	7
2.2.2. Processos Químicos.....	9
2.2.3. Degradação	10
2.3. Adsorção.....	11
2.3.1. Tipos de adsorção	14
2.3.2. Isotermas de Adsorção.....	15
2.3.3. Biosorção.....	17
2.4. A Técnica da Transformada Integral Generalizada - GITT	19
3. MODELOS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLOS	22
3.1. Modelo A.1: remoção de contaminantes de solos com decaimento de ordem “n” e taxa de Linear.	22
3.1.1. Metodologia de Solução - GITT	25
3.1.2. Resultados e Discussões	28
3.2. Modelo A.2: remoção de contaminantes de solos com decaimento de ordem “n” E taxa de desorção não-linear.....	40
3.2.1. Metodologia de Solução - GITT	42
3.2.2. Resultados e Discussões	45
4. TRATAMENTO DE EFLUENTES- MODELOS DE BIOSORÇÃO EM LEITO FIXO EM CIRCUITO ABERTO	60
4.1. Modelo B.1 - Biosorção em leito fixo em função do rápido Equilíbrio Local	60
4.1.1. Metodologia de Solução - GITT	64
4.2. Modelo B.2 - Biosorção em leito fixo em função da Resistência à transferência de massa dominante	66

4.2.1. Metodologia de Solução - GITT	68
4.2.2. Resultados e Discussões dos Modelos B.1 e B.2	70
5. TRATAMENTO DE EFLUENTES – MODELOS DE BIOSORÇÃO EM CIRCUITO FECHADO	81
5.1. Modelo C.1 Biosorção em circuito fechado em função do rápido equilíbrio local.....	81
5.1.1. Metodologia de Solução – GITT.....	83
5.1.2. Resultados e Discussões	85
5.2. Modelo C.2: Biosorção em leito fixo em circuito fechado – Transferência de Massa Dominante.....	90
5.2.1. Metodologia de Solução - GITT	91
5.2.2. Resultados e Discussões	94
6. CONCLUSÃO	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
ANEXO I: SOLUÇÃO VIA DIFERENÇAS FINITAS PARA O MODELO C.1.....	108
ANEXO II: SOLUÇÃO VIA DIFERENÇAS FINITAS PARA O MODELO C.2	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva de Ruptura - <i>Breakthrough Curve</i>	14
Figura 2 - Isotermas de adsorção típicas (Pena, 2000).	16
Figura 3 - Desenho esquemático do processo de remediação de aquíferos (Fry <i>et al</i> , 1993) ..	22
Figura 4 - Planejamento para verificação da convergência do modelo A.1.	29
Figura 5 - Comparação dos resultados de θ obtidos para $\mathbf{j}_a = 1$, $\mathbf{b} = 2,72$ e $Pe = 10$, com os de Van Genuchten e Alves (1982) e Fry <i>et al</i> (1993).....	34
Figura 6 - Comparação dos resultados obtidos para θ e Q ($\mathbf{j}_a = 1$; $\mathbf{b} = 2,72$; $\gamma = 10$ e $Pe = 10$) com os de Fry <i>et al</i> (1993).....	35
Figura 7 - Comparação dos resultados obtidos para θ e Q ($\mathbf{j}_a = 1$; $\mathbf{b} = 2,72$; $\gamma = 10$ e $Pe = 10$) com os de Fry <i>et al</i> (1993).....	36
Figura 8.a,b - Resultados de θ e Q para $\gamma = 0$; $\mathbf{b} = 27,2$ e $Pe = 1, 10$ e 100	38
Figura 9.a,b - Resultados de θ e Q para $\gamma = 0$; $\mathbf{b} = 272$ e $Pe = 1, 10$ e 100	38
Figura 10.a,b - Resultados de θ e Q para $\gamma = 10$; $\mathbf{b} = 27,2$ e $Pe = 1, 10$ e 100	38
Figura 11.a,b - Resultados de θ e Q para $\gamma = 10$; $\mathbf{b} = 272$ e $Pe = 1, 10$ e 100	39
Figura 12.a,b - Resultados de θ e Q para $\gamma = 100$; $\mathbf{b} = 27,2$ e $Pe = 1, 10$ e 100	39
Figura 13.a,b - Resultados de θ e Q para $\gamma = 100$; $\mathbf{b} = 272$ e $Pe = 1, 10$ e 100	39
Figura 14 - Planejamento para verificação da convergência do modelo A.2.	46
Figura 15.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 0,1$; $\mathbf{b} = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100 . 54	54
Figura 16.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 0,1$; $\mathbf{b} = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100 55	55
Figura 17.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 1$; $\mathbf{b} = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100 55	55
Figura 18.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 1$; $\mathbf{b} = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100 ... 55	55
Figura 19.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 0,1$; $\beta = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100	56
Figura 20.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 0,1$; $\beta = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100	56
Figura 21.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 1$; $\mathbf{b} = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100	56
Figura 22.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 1$; $\mathbf{b} = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100	57
Figura 23.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 0,1$; $\mathbf{b} = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100 . 57	57

Figura 24.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 0,1$; $\mathbf{b} = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100	57
Figura 25.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 1$; $\mathbf{b} = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100....	58
Figura 26.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 1$; $\mathbf{b} = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100...	58
Figura 27.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 0,1$; $\mathbf{b} = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100	58
Figura 28.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 0,1$; $\mathbf{b} = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100	59
Figura 29.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 1$; $\beta = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100	59
Figura 30.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 1$; $\beta = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100	59
Figura 31 - Desenho esquemático de um sistema de tratamento de efluentes com células imobilizadas.....	60
Figura 32 - Planejamento para verificação da convergência do modelo B.1 e B.2.	71
Figura 33: Comparação da concentração na saída do Leito C (L, τ) para diferentes valores de D_L (Modelo B.1)	76
Figura 34: Comparação da concentração na saída do Leito C (L, τ) para diferentes valores de r_s (Modelo B.1).....	76
Figura 35: Comparação da concentração na saída do Leito C (L, τ) para diferentes valores de D_L (Modelo B.2)	77
Figura 36: Comparação da concentração na saída do Leito C (L, τ) para diferentes valores de r_s (Modelo B.2).....	77
Figura 37.a,b: Influência de β , Pe e n na concentração adimensional $\theta(1, \tau)$	80
Figura 38 – Reator experimental de células imobilizadas	81
Figura 39 – Planejamento para verificação da convergência do modelo C.1.....	86
Figura 40.a,b - Resultados para $\theta(L, \tau)$ obtidos via GITT e Diferenças Finitas	89
Figura 41 - Planejamento para verificação da convergência do modelo C.2.	94
Figura 42.a,b - Resultados para $\theta(L, \tau)$ obtidos via GITT e Diferenças Finitas para $Pe = 10$.	99
Figura 43.a,b - Resultados para $\theta(L, \tau)$ obtidos via GITT e Diferenças Finitas para $Pe = 100$	100

LISTA DE TABELAS

Quadro 1 - Alguns modelos de isothermas de adsorção disponíveis na literatura.....	13
Tabela 2 - Parâmetros utilizados para cálculo do modelo A.1	29
Tabela 3 - Parâmetros Fixos empregados na análise de convergência A.1	29
Tabela 4 - Análise de convergência do modelo A.1 para $Pe = 1$ e $n = 1$	30
Tabela 5 - Análise de convergência do modelo A.1 para $Pe = 1$ e $n = 2$	31
Tabela 6 - Análise de convergência do modelo A.1 para $Pe = 10$ e $n = 1$	31
Tabela 7 - Análise de convergência do modelo A.1 para $Pe = 10$ e $n = 2$	32
Tabela 8 - Análise de convergência do modelo A.1 para $Pe = 100$ e $n = 1$	32
Tabela 9 - Análise de convergência do modelo A.1 para $Pe = 100$ e $n = 2$	33
Tabela 10 - Parâmetros utilizados para cálculo do modelo A.2	46
Tabela 11 - Parâmetros fixos empregados na análise de convergência do modelo A.2	47
Tabela 12 - Análise de convergência do modelo A.2 para $Pe = 1$ e $b = 0,1$	48
Tabela 13 - Análise de convergência do modelo A.2 para $Pe = 1$ e $b = 1$	49
Tabela 14 - Análise de convergência do modelo A.2 para $Pe = 10$ e $b = 0,1$	50
Tabela 15 - Análise de convergência do modelo A.2 para $Pe = 10$ e $b = 1$	51
Tabela 16: Variação dos parâmetros analisados por figura para o modelo A.2.....	52
Tabela 17 - Parâmetros utilizados para cálculo do modelo B.	71
Tabela 18 - Parâmetros fixos empregados na análise de convergência do modelo B.1 e B.2..	71
Tabela 19: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 10$; $b = 5$ e $n = 0,5$	72
Tabela 20: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 10$; $b = 5$ e $n = 1$	72
Tabela 21: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 10$; $b = 50$ e $n = 0,5$..	73
Tabela 22: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 10$; $b = 50$ e $n = 1$	73
Tabela 23: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 100$; $b = 5$ e $n = 0,5$..	73
Tabela 24: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 100$; $b = 5$ e $n = 1$	74
Tabela 25: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 100$; $b = 50$ e $n = 0,5$..	74
Tabela 26: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 100$; $b = 50$ e $n = 1$...	74
Tabela 27 – Parâmetros fixos empregados na análise de convergência do modelo C.1.....	86
Tabela 28: Análise de convergência do modelo C-1 para $Pe = 10$	86
Tabela 29: Análise de convergência do modelo C-1 para $Pe = 10$	87

Tabela 30 - Parâmetros fixos empregados na análise de convergência do modelo C.2.	94
Tabela 31: Análise de convergência do modelo C-2 para $Pe = 10$; $\mathbf{b} = 5$	95
Tabela 32: Análise de convergência do modelo C-2 para $Pe = 10$; $\mathbf{b} = 50$	95
Tabela 33: Análise de convergência do modelo C-2 para $Pe = 100$; $\mathbf{b} = 5$	96
Tabela 34: Análise de convergência do modelo C-2 para $Pe = 100$; $\mathbf{b} = 50$	96

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS GREGOS

- α - Coeficiente de 1ª ordem da taxa de desorção para o modelo A.1
- a_L - Coeficiente de dispersividade longitudinal (Equação 2.6)
- a_T - Coeficiente de dispersividade transversal (Equação 2.7)
- a - Parâmetro experimental da Isoterma de Radke e Prausnitz (1972) e Reddlich e Peterson (Jossens *et al*, 1978)
- b - Parâmetro experimental da Isoterma de Radke e Prausnitz (1972)
- β - Coeficiente de Similaridade da Isoterma de Dubinin e Radushkevich (1947)
- b - Empacotamento adimensional do solo para o modelo A
- b - Parâmetro experimental da Isoterma de Radke e Prausnitz (1972) e Reddlich e Peterson (Jossens *et al*, 1978))
- b' - Parâmetro experimental da isoterma de Langmuir
- b - Coeficiente de Langmuir adimensional
- B - Parâmetro experimental da Isoterma BET (Brunauer *et al*, 1938)
- C - Parâmetro experimental da Isoterma BET (Brunauer *et al*, 1938)
- C - concentração no fluido (Figura 2)
- C - concentração de contaminantes na fase aquosa para o modelo A
- C_d - Coeficiente de Degradação (Equação 2.13)
- C_e - Concentração do Efluente para o Modelo C
- C_f - concentração final (Equação 2.19)
- C_i - Concentração do efluente no interior do Leito para o modelo B
- C_o - concentração inicial (Equação 2.19) e para o Modelo B
- C_o - Concentração de alimentação da solução para o modelo B
- C_s - concentração sobre o sólido (Figura 2)
- $\partial C/\partial x$ - gradiente de concentração (Equação 2.4)
- dh/dx - gradiente hidráulico (Equação 2.3)
- d - distância entre os pontos onde a diferença ΔH foi medida (Equação 2.1)
- d - dimensão característica do grão (Equação 2.10)
- ΔH - diferença de pressão hidráulica (Equação 2.1)
- D^* - coeficiente de difusão efetiva (Equação 2.5)

- D_{AB} - Coeficiente de Difusão (Equação 2.4, 2.5)
- D_L - coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (Equação 2.8)
- D_L - coeficiente de dispersão mecânica para o modelo A.1
- D_L - Coeficiente de Dispersão Axial para o modelo B
- D_T - Coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal (Equação 2.9)
- e - porosidade efetiva do solo (Equação 2.3)
- ε - Porosidade do leito da isoterma de Dubinin e Radushkevich (1947)
- ε - porosidade do meio para o modelo A
- F - Vazão para o modelo B
- γ - Coeficiente de Degradação
- φ_α - Coeficiente de Adsorção para o modelo A.1
- φ_{KM} - Coeficiente de Adsorção para o modelo A.2
- J_{AX} - fluxo de massa do soluto (Equação 2.4)
- k - Parâmetro experimental da isoterma de Dubinin e Radushkevich (1947)
- k - coeficiente de permeabilidade condutividade hidráulica do solo (Equação 2.3)
- K - Parâmetro experimental da Isoterma de Freundlich (1915)
- K' - taxa de degradação (Equação 2.11)
- Kd - coeficiente de distribuição de equilíbrio para o modelo A.1
- K - coeficiente de degradação para o modelo A.1
- Kd - coeficiente adimensional de distribuição de equilíbrio para o modelo A
- λ - Constante de decaimento (Equação 2.11)
- λ - influência entre o tempo de residência no leito pelo tempo de residência no tanque para o modelo C
- L - Comprimento do volume de controle para o modelo A
- L - Comprimento da coluna para o modelo B
- m - quantidade de adsorvente (Equação 2.19)
- \dot{M} - coeficiente proveniente de termo fonte (Equação 2.14)
- η - distância adimensional para o modelo A e B
- n - vetor unitário normal à superfície do volume de controle (Equação 2.11)
- n - ordem da reação para o modelo A, B e C
- n - Constante proveniente da equação de Freundlich.
- p - coeficiente relativo às características do material poroso, referente à Equação de Darcy (Equação 2.1)

- Pe - número de Peclet
- ρ - massa específica (Equação 2.11)
- ρ_s - densidade mássica para o modelo A.1
- r_s - Densidade das partículas do biosorvente para o Modelo B
- q – vazão mássica de captação pela adsorção (Equação 2.19)
- q - Concentração adsorvida para o modelo A e B
- q_{eq} - Concentração adsorvida de equilíbrio
- q_{max} - Concentração adsorvida máxima possível
- Q - Concentração adsorvida adimensional para o modelo A, B e C
- S - Volume de Controle (Equação 2.11)
- S - concentração adimensional de contaminante na fase sólida para o modelo A.1
- Sh - Coeficiente de Adsorção para o modelo B e C
- θ - Concentração (Equação 2.11)
- θ - concentração adimensional de contaminante na fase aquosa para o modelo A, B e C
- θ_i - Concentração de entrada adimensional para o modelo B
- θ_i - Concentração de alimentação para o modelo C
- θ_o - Concentração inicial para o modelo C
- τ - variável temporal para o modelo A e B
- τ_f - Tempo Final
- t - variável temporal para o modelo A
- T – temperatura (Figura 2)
- u - velocidade intersticial para o modelo A.1
- u_z - Velocidade longitudinal para o modelo B
- v - velocidade de escoamento da Lei de Darcy (Equação 2.1);
- V - volume da solução (Equação 2.19)
- V_x - velocidade linear média ou velocidade de percolação intersticial (Equação 2.2)
- v - coeficiente de tortuosidade (Equação 2.5)
- W - Adsorção da isoterma de Dubinin e Radushkevich (1947)
- W_e - Adsorção de equilíbrio da isoterma de Dubinin e Radushkevich (1947)
- x - distância para o modelo A

RESUMO

Foram desenvolvidos três modelos matemáticos para estudar o processo de transporte de contaminantes em meios porosos. Ao primeiro modelo foi aplicado a remediação de um aquífero conceitual contaminado que está sob degradação, sendo que a desorção foi modelada de duas formas: A.1) um processo local com equação linear de primeira ordem proposto por Fry *et al* (1993), e A.2) empregou-se uma taxa não-linear baseada na isoterma de Langmuir-Freundlich e uma taxa de reação de ordem n , tornando o modelo mais genérico possível. O segundo (B.1 e B.2) e terceiro (C.1 e C.2) modelos foram empregados para simular a captação de metais pesados por biosorção em leito fixo, em reatores de circuito aberto e circuito fechado, respectivamente. Estes modelos foram elaborados com base em duas metodologias. i) o conceito do “rápido equilíbrio local”, e ii) a resistência à transferência de massa, cuja maior resistência é atribuída à fase sólida (biosorvente dominante). Todos os modelos apresentaram boa convergência de dados, sendo necessários poucos termos para obter a 4ª casa decimal convergida (máximo de 140 termos). A comparação com bibliografia referenciada permitiu a validação de todos os códigos elaborados. No entanto, o modelo C (biosorção em circuito fechado), devido a não obtenção de artigos referentes ao tema, o estudo foi comparado aos dados obtidos pelo método das diferenças finitas. O modelo A.1 avaliou γ (influência da degradação), β (influência do empacotamento do solo) e Pe (influência da velocidade do fluido de remoção); o modelo A.2 avaliou n (ordem da reação de degradação), ϕ_{KM} (influência da adsorção), b (parâmetro experimental de Langmuir), β (influência do empacotamento do solo) e Pe (influência da velocidade do fluido de remoção). Os modelos B avaliaram β (influência da compactação do leito), Pe (parâmetro da isoterma) e n (influência do parâmetro da isoterma), já os modelos C avaliaram Pe (influência da velocidade de passagem fluido pelo leito), β (influência da compactação do leito fixo) e λ (influência da relação entre o volume do reator e o volume de solução a ser tratada), sendo que o modelo C.2 inclui-se também o parâmetro Sh (influência da adsorção).

Palavras-chave: GITT, modelagem matemática, adsorção, remoção de poluentes, remediação de aquíferos.

ABSTRACT

Three mathematical models were developed to study the process of transport of pollutants in porous medium. To the first model it was applied the the remediation the polluted conceptual aquifer under degradation, and the desorption was modeled in two kinds: A.1) a local process with first order linear equation proposed by Fry *et al* (1993), and A.2) a nonlinear rate based on the Langmuir-Freundlich isotherm and a “n” order reaction rate, turning most generic model possible. The second (B.1 and B.2) and third (C.1 and C.2) models were used to simulate the reception of heavy metals at biosorption fixed bed in open circuit and closed circuit reactors, respectively. These models were elaborated with base in two methodologies. i) the “fast local balance” concept, and ii) the resistance to the mass transfer, whose larger resistance is attributed to the solid phase (dominant biosorbent). All the models presented good data convergence, only being need few terms to obtain 4th decimal place (140 terms maximum). The comparison with reference bibliography allowed the validation of all the elaborated codes. However, the model C (closed circuit biosorption), due to not obtaining articles about the theme, the study was compared to the data obtained by the finite differences method. The model A.1 evaluate γ (degradation influence), β (packing of the soil influence) and Peclet (influence of the speed of the removal fluid); The model A.2 evaluate n (order of the degradation reaction), ϕ_{KM} (adsorption influence), b (experimental parameter of Langmuir), β (influence of the packing of the soil) and Peclet (influence of the speed of the removal fluid). The models B evaluated λ (bed compactation influence), Peclet (parameter of the isotherm) and n (influence of the parameter of the isotherm), while the models C evaluated Peclet (influence of the speed of the fluid through the bed), β (bed compactation influence) and λ (influence of the relationship between the volume of the reactor and the solution volume to be treated), and the model C.2 is also included the parameter Sh (adsorption influence).

Keywords: GITT, mathematical model, adsorption, poluent removal, aquifers remediation.

1. INTRODUÇÃO

A passagem da água pela biosfera da Terra e seus ecossistemas, e suas diversas mudanças de fases proporcionam a este elemento mineral a manutenção de sua qualidade intrínseca, sendo que a quantidade total de água se mantém praticamente constante pelo menos durante as últimas eras geológicas (Custódio e Llamas, 1976). Porém, após a interferência do homem, essa característica do ciclo hidrológico passou a contribuir negativamente para a purificação que ocorria na natureza. Isto se deve a passagem da água por cada setor da biosfera que resulta no carreamento de diversos elementos poluidores (fluoretos na atmosfera, esgotos sanitários na hidrosfera e resíduos sólidos na litosfera), cujos processos naturais do ciclo hidrológico não conseguem mais remover.

Em termos globais, a água disponível é muito superior ao total consumido pela população. No entanto, a distribuição é extremamente desigual, não estando de acordo, na maioria dos casos, com a população e as necessidades para a indústria e a agricultura. A maior parte da Terra tem déficit de recursos hídricos, uma vez que predomina a evaporação potencial sobre a precipitação (Araujo *apud* Mota, 2000). Entretanto, Mota (2000) relata que além da má distribuição e das perdas, deve ser considerada a degradação dos recursos hídricos, resultado principalmente da ação antrópica, tornando a água imprópria para diversos usos.

A ação do homem vem introduzindo progressivamente mudanças importantes no ciclo hidrológico de algumas regiões; por exemplo, o desmatamento modifica a quantidade de água que infiltra no solo (Custódio e Llamas, 1976).

Devido a muitas indústrias descarregarem seus resíduos finais nos rios e mares, uma infinita carga de compostos e elementos prejudiciais ao meio ambiente poluem causando danos ao ecossistema, incluindo os íons metálicos, que na sua maioria são bastante tóxicos e ocasionam um desequilíbrio ecológico irreparável. Em função disto, é de extrema importância a criação de novos processos que sejam capazes de reter tais metais com uma máxima eficiência e baixo custo.

Alguns processos de tratamento de efluentes se baseiam nas interações entre íons metálicos e sistemas celulares que acontecem naturalmente nos ambientes em que estes seres vivos se proliferam, uma vez que diversos íons metálicos fazem parte do metabolismo celular. (Techweb, 2001).

Estas interações de bioacumulação e biotransformação de metais vem ganhando importância, nas últimas décadas, com o aumento do descarte de íons metálicos provenientes de efluentes industriais, de mineração e de resíduos urbanos. Tais íons apresentam um impacto na área de saúde humana e também ambiental. Portanto, a biotecnologia surge então como uma nova opção para o tratamento de efluentes, utilizando microorganismos como novo agente de remoção, tais como bactérias, fungos, algas e leveduras (Techweb, 2001).

A modelagem é uma ferramenta científica empregada para otimização de experimentos e minimização de investimentos. Isso ocorre pois com a simulação matemática é possível determinar a interação dos diversos fatores intervenientes no processo, determinando quais são os mais importantes. A partir desta avaliação de parâmetros é que ocorre o planejamento da análise experimental, reduzindo o tempo gasto em laboratório e seus respectivos custos. (Tucci, 1998)

Neste trabalho, realizou-se a modelagem e a simulação computacional do processo de transporte de contaminantes em meios porosos, onde especificamente elaborou-se três modelos, solucionados por meio da aplicação da Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT). Estabeleceu-se uma seqüência efetivamente prática, na qual se visualizou a remoção do efluente contaminado do solo e a posterior separação do soluto contaminante. Dessa forma, o primeiro modelo simula a remoção de poluentes de solos, que é aplicável à remediação de solos contaminados, e os outros dois modelos simulam a remoção do soluto visando o tratamento do efluente removido do solo por meio do fenômeno da biosorção em reator de leito fixo, um em circuito aberto e outro em circuito fechado. Com isso, tentou-se abordar as etapas necessárias para a remediação de um solo já contaminado.

Tendo em mente tal concepção, serão desenvolvidos a análise teórica dos modelos para definir os parâmetros a serem analisados, serão executados a análise de convergência dos modelos e o conseqüente cálculo dos modelos, obtendo-se os dados necessários para estudo dos fenômenos físicos que foram simulados.

1.1. MOTIVAÇÕES

Nas últimas décadas observou-se um aumento considerável na conscientização do ser humano para com as questões ambientais, especificamente quanto aos efeitos desastrosos da poluição sobre o meio ambiente, transformando de forma favorável a relação entre indústrias

e meio ambiente. Com isso verificou-se uma maior atenção para as questões ambientais, principalmente com o desenvolvimento de tecnologias integradas à preservação ambiental

Em geral, alguns aspectos importantes devem ser considerados nestas questões: a quantidade crescente de geração de resíduos (consequência direta do crescimento populacional e da urbanização), a complexidade dos novos tipos de compostos industrializados, ou seja, aqueles que não existem na natureza, ou então aqueles que existiam apenas em quantidades reduzidas e que nem sempre são biodegradáveis e a quantidade de fontes poluidoras que existem atualmente, uma vez que a poluição ambiental resulta das mais diversas atividades: industriais, agrícolas, disposição de rejeitos, incineração de resíduos, etc.

Nestas condições, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias voltadas para o problema ambiental, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de processos de tratamento que efetivamente removam totalmente a quantidade de poluentes dispostos ao meio ambiente.

Como situação específica de uma fonte poluidora, tem-se as o efluente industrial, cujas concentrações de seus constituintes variam de acordo com o tipo de indústria, portanto deve-se levar em conta os modos de produção e os métodos empregados para controle dos despejos (Braile e Cavalcanti, 1993).

Associado ao descarte de efluentes industriais, os metais pesados são liberados ou transportados em ambientes aquáticos ou terrestres, principalmente como solutos ou particulados, e podem alcançar elevadas concentrações, especialmente quando próximos ao lançamento. Os efeitos dos metais nos ecossistemas variam consideravelmente, com reflexos econômicos e de saúde pública (Gadd e White *apud* Gomes *et al*, 1995).

Para evitar a chegada de metais ao meio ambiente, alguns métodos convencionais são utilizados na remoção: a troca iônica, a eletroforese e a precipitação são exemplos, porém suas eficiências de remoção são insatisfatórias, o que inviabiliza a implantação de processos de tratamento que empregam tais métodos de remoção, corroborado pelos altos custos para implantação, até o momento (Cossich *et al*, 1998).

Surge assim, a necessidade por novas tecnologias, cuja finalidade seja remover a maior quantidade possível de metais pesados presente nos efluentes a um menor custo. Dentre as alternativas para a remoção de metais, destaca-se a biosorção por células microbianas, que pode ser definida como uma adsorção passiva ou complexação de íons metálicos através de determinados tipos de biomassa microbiana (Volesky, 1990). Isto é, a bioacumulação e

biotransformação de metais resulta em uma retenção com máxima eficiência e baixo custo, desse modo a biotecnologia surge então como uma nova opção para tratamento de efluentes

Para este trabalho, tentou desenvolver uma metodologia sequenciada de remoção de poluentes de águas subterrâneas e a posterior separação do soluto contaminante através da biosorção, empregando modelos matemáticos de uso consagrado. A resolução foi desenvolvida por meio da Técnica da Transformada Integral Generalizada (Generalized Integral Transform Technique - GITT) visando definir os parâmetros-chave de projeto para sua otimização.

Para alcançar tal objetivo, primeiramente empregou-se dois modelos para remoção de contaminantes em solos, um com decaimento de ordem “n” e taxa de desorção proposta por Fry *et al* (1993)(Modelo A.1) e outro também com decaimento de ordem “n”, mas com taxa de desorção não-linear (na qual se empregou a isoterma de Langmuir, resultando no Modelo A.2). Já a simulação do tratamento do efluente removido do subsolo se por dois modelos de abordagem diferenciada da biosorção: teoria do rápido equilíbrio local e a teoria da resistência à transferência de massa. Esses dois modelos foram empregados em dois possíveis tratamentos: Em circuito Aberto (Modelo B) e em Circuito Fechado (Modelo C).

2. CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

2.1. INTRODUÇÃO

Pelo menos até metade do século passado, tinha-se a concepção de que a contaminação era uma moléstia que devia ser tolerada, uma consequência inevitável da vida urbana, incluindo aí um símbolo de prosperidade e desenvolvimento. Posteriormente, demonstrou-se que os efeitos da contaminação não são apenas simples moléstias, sendo que influenciam notadamente na saúde humana (Albert, 1988).

De acordo com este autor, o desenvolvimento tecnológico, o crescimento demográfico, a industrialização e o uso de novos métodos de agricultura mecanizada são fatores que contribuem para a entrada no meio ambiente (de maneira contínua) de quantidades crescentes de um grande número de substâncias estranhas ao meio (substâncias químicas, sintéticas e até mesmo naturais). Estas substâncias acarretam interações e efeitos adversos, tanto sobre o ambiente como sobre os seres vivos, que em geral não se conhecem ou se tem conhecimento insuficiente.

Existe uma série de substâncias cuja presença na água, acima de certas concentrações, podem causar danos aos ciclos biológicos normais. Entre estas, destacam-se por sua importância os compostos de metais pesados (Branco, 1987).

A principal característica dos metais pesados é a tendência em acumular-se nos diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar dos seres vivos. Geralmente são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organo-metálicos, e na forma de colóides e suspensões. Quando a concentração destes metais pesados, lançadas ao meio ambiente por inúmeros processos industriais, é maior que a capacidade de autodepuração do meio a que o efluente foi lançado, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos à saúde humana e ao bem estar dos seres vivos em geral (Silva, 1998).

2.2. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS SATURADOS

O estudo macroscópico de um meio poroso é extraordinariamente complexo dado a forma complicada dos poros e pequenos canais por onde deve circular o fluido. Desse modo, pode-se estabelecer leis de caráter macroscópico que tratam o meio como contínuo com propriedades médias bem definidas; estas leis se baseiam na consideração de três parâmetros fundamentais: permeabilidade, porosidade e coeficiente de armazenamento (Custódio e Llamas, 1976).

Henry Darcy, engenheiro francês, investigou o fluxo de água através de camadas de areia, publicando o resultado de suas pesquisas em 1856. Mostrou que o escoamento da água através de uma coluna de areia saturada é proporcional à diferença de pressão hidráulica nos extremos da coluna e inversamente proporcional ao comprimento da coluna. Isso é conhecido como Lei de Darcy, ainda hoje utilizada como princípio básico do fluxo da água subterrânea, expressa matematicamente pela fórmula:

$$v = p \frac{\Delta h}{d} \quad (2.1)$$

onde v é a velocidade de escoamento; Δh é a diferença das pressões hidráulicas, d é a distância entre os pontos onde a diferença de pressão foi medida e p é uma constante que depende das características do material poroso atravessado pela água (Rocha e Cruz, 2001).

São inúmeros os fenômenos que controlam o transporte de contaminantes em meios porosos, onde o contaminante considerado é a massa de alguma substância dissolvida, movendo-se no meio fluido, ou com este (água) nos vazios do meio poroso (solo) seja ele saturado ou não (Nobre, 1987).

O movimento de poluentes não depende apenas do fluxo do fluido no qual essas substâncias estão dissolvidas, mas sim de mecanismos que por sua vez dependem de processos físicos, químicos e biológicos. A compreensão desses mecanismos e a análise e modelagem matemática do problema, associadas a programas de monitoramento de campo, permitem a avaliação da contaminação do subsolo e das águas subterrâneas. A seguir, são discutidos os aspectos gerais dos mecanismos físicos e químicos de transporte e retenção de contaminantes em meios porosos saturados, bem como as equações governantes desses processos e suas soluções analíticas.

2.2.1. Processos Físicos

a) Transporte por advecção (fluxo)

Advecção é o mecanismo de transporte ocasionado pelo fluxo de água, uma vez que com o deslocamento da água os contaminantes (solutos) presentes na mesma se movem na direção das linhas de fluxo com uma velocidade que, em princípio, é igual à velocidade média linear da água e sem alterar sua concentração na solução. A Equação 2.2 é uma equação diferencial representativa do transporte por advecção na direção x (Nobre, 1987).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

onde, C é a concentração de soluto [M/L³] e V_x é a velocidade linear média ou velocidade de percolação intersticial [L/T]. A velocidade média do fluxo pode ser calculada pela Equação 2.3 (Elbachá, 1989).

$$V_x = \frac{k}{e} \frac{dh}{dx} \quad (2.3)$$

Na Equação 2.3, k é o coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica do solo [L/T], e é a porosidade efetiva do solo (adimensional) e dh/dx é o gradiente hidráulico (adimensional). O coeficiente de permeabilidade do solo pode ser obtido experimentalmente por meio de ensaios em permeâmetros de carga constante (solos granulares) e permeâmetros de carga variável (solos finos), sendo calculado a partir da lei de Darcy (Equação 2.1):

b) Transporte por Gradiente de Concentração ou Difusão Molecular

Devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, ocorre o transporte de contaminantes por difusão molecular ou simplesmente difusão, ou seja, o soluto dissolvido em água desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração, visando equalizar a concentração em toda a massa de fluido. Este fenômeno ocorre independente da velocidade do fluido, mas é acentuado pela turbulência resultante dos mecanismos de mistura mecânica. A difusão do soluto é proporcional ao gradiente de concentração, a qual pode ser expressa pela primeira lei de Fick, (Elbachá, 1989)

$$j_{Ax} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (2.4)$$

onde j_{Ax} é o fluxo de massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo, D_{AB} é o coeficiente de difusão [L^2/T] e $\partial C_A/\partial x$ é o gradiente de concentração [$M/L^3/L$]. O sinal negativo indica que o movimento ocorre das áreas de grande concentração para aquelas de menor concentração. Os valores de D_{AB} podem variar de 0,096 cm²/s a 0,05 °C, para CO² e N₂O, e 2,20x10⁵ cm²/s a 25 °C, para etanol em água. Esses valores não variam muito com a concentração, mas dependem da temperatura, podendo variar em 50 % para uma variação de 5°C (Robinson e Stokes, 1965).

Em um meio poroso, especialmente de granulometria fina, a difusão é consideravelmente menor do que em uma solução livre. Isso se deve a tortuosidade das trajetórias de fluxo, pequeno volume de fluido para o fluxo e a retenção de íons e moléculas nas superfícies das partículas (Mitchell, 1991). Sendo assim, deve-se usar um coeficiente de difusão efetiva, D^* , dado a seguir:

$$D^* = \mathbf{v} D_{AB} \quad (2.5)$$

onde \mathbf{v} é coeficiente de tortuosidade - adimensional (Bear, 1972). Os valores de \mathbf{v} são sempre menores que 1 e podem ser determinados por meio de ensaios de laboratório.

c) Transporte por mistura mecânica ou dispersão

A mistura mecânica é decorrente da dispersão em canais individuais, do desenvolvimento de velocidades médias diferentes em canais diferentes, devidas à variação das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo e do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais (Bear, 1972). A dispersão que ocorre na direção do fluxo é chamada dispersão longitudinal e a que ocorre na direção perpendicular ao fluxo é chamada dispersão transversal. Assumindo que a dispersão pode ser descrita pela lei de Fick para difusão (Equações 2.4 e 2.5) e que a quantidade de mistura mecânica é função da velocidade linear média, pode-se introduzir um coeficiente de dispersão mecânica, conforme apresentado a seguir (Elbachá, 1989):

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica longitudinal} = \mathbf{a}_L V_x \quad (2.6)$$

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica transversal} = \mathbf{a}_T V_x \quad (2.7)$$

onde \mathbf{a}_L é coeficiente de dispersividade longitudinal [L]; \mathbf{a}_T é coeficiente de dispersividade transversal [L].

d) Dispersão hidrodinâmica

O processo de difusão molecular não pode ser separado da dispersão mecânica no fluxo de líquidos em meios porosos. Esses dois processos são combinados para definir um parâmetro chamado coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D , o qual é representado a seguir (Elbachá, 1989):

$$D_L = \mathbf{a}_L V_x + D^* \quad (2.8)$$

$$D_T = \mathbf{a}_T V_x + D^* \quad (2.9)$$

onde D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal [L^2/T] e D_T é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal [L^2/T]. Algumas experiências foram realizadas por Perkins e Johnston (1963), com o intuito de se conhecer melhor a influência relativa de cada uma das parcelas na dispersão hidrodinâmica, apresentando-a pelo número de Peclet, Pe , definido por:

$$Pe = \frac{dV_x}{D^*} \quad (2.10)$$

onde d é a dimensão característica do grão, que depende da distribuição granulométrica [L].

2.2.2. Processos Químicos

Diversos processos químicos podem ocorrer a depender do solo e da solução contaminada, em cada situação. Geralmente essas reações causam um retardamento do fenômeno de transporte de poluentes em solos. Os processos de adsorção-desorção e precipitação-dissolução podem causar uma transferência real de poluente da fase líquida para a fase sólida. Os outros processos, tais como oxidação-redução, complexação e quelação,

podem atuar de duas formas: seja afetando a disponibilidade dos poluentes para os processos de transferência ou alterando a forma do poluente, aumentando ou diminuindo seus efeitos de contaminação. As atividades biológicas também podem atuar tanto nos processos de transferência, quanto nos processo de oxidação-redução. Em geral, transferências para a fase sólida não são permanentes e alterações do ambiente químico do solo podem resultar num aumento da mobilidade de poluentes transferidos para a fase sólida (Nobre, 1987).

2.2.3. Degradação

Os mecanismos que afetam o transporte de rejeitos também incluem a degradação. Como situação específica tem-se o decaimento radioativo, que é um tipo de degradação que os radionuclídeos sofrem além de outros processos físicos, químicos e biológicos.

Entre os fenômenos freqüentemente modelados como degradação, podem ser citados, além do decaimento, precipitação, volatilização, hidrólise, fotólise, oxidação e redução. No entanto, o único processo que ocorre na fase líquida é o decaimento radioativo, o qual pode ser descrito pela equação (2.12):

$$\frac{\partial}{\partial t} [q \cdot C_d + (1 - q) \cdot rS] = -[\lambda (q \cdot C_d + (1 - q) \cdot rS) + K' \cdot q \cdot C_d] \quad (2.11)$$

onde λ é a constante de decaimento e K' é a taxa de degradação

Descritos matematicamente assim (os mecanismos de transporte de radionuclídeos) pode ser derivado da equação geral de transporte. Para alcançar tal objetivo, utiliza-se o princípio da conservação de massa em um volume de controle; a quantidade total de radionuclídeos em um volume de controle qualquer “ σ ” está distribuído entre as fases fluida e sólida, como soluto e solvente, respectivamente. Assumindo-se desprezível o processo de difusão na fase sólida, quando comparado ao da fase líquida; assumindo também, que a densidade dos radionuclídeos permanece constante e que os radionuclídeos não afetam as propriedades do escoamento.

2.3. ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções, sendo que geralmente o sólido é seletivo, o que o torna possível fracionar a solução. A quantidade total adsorvida varia entre 5 a 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar excepcionalmente a 50%. Uma vez que os compostos adsorvidos concentram-se sobre a superfície livre do sólido, quanto maior for esta superfície por unidade de peso sólido, tanto mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente sólidos com partículas porosas (Gomide, 1988).

Na adsorção, as moléculas estão regularmente distribuídas, mas confinadas à superfície dos microporos que permeiam a estrutura sólida. Os tamanhos dos poros poderão ser de uma a quatro ordens de grandeza maiores do que o tamanho das moléculas; por isso em uma escala molecular a adsorção não é homogênea. A adsorção difere em virtude da sua mobilidade e, por vezes, da massa específica, das fases tanto fluida como sólida com as quais está associada (Coulson e Richardson, 1979).

Sabe-se da existência de forças na superfície externa dos sólidos, onde uma parte das ligações químicas acham-se livres. Quando as moléculas de um fluido que é posto em contacto com o sólido incidem nesses sítios ativos de valências parciais, uma força de atração, mais ou menos intensa, entre sólido e as moléculas do fluido pode provocar sua concentração na superfície do sólido. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido (principalmente das características da superfície) e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação de adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas ocorre até saturar os sítios ou até que as condições da superfície (como temperatura) sejam alteradas de modo a reduzir as forças de atração. Algumas vezes o fenômeno é irreversível (Gomide, 1988).

A diferença entre as ligações químicas e as de adsorção ativada é tão somente uma questão de grau. Sendo todas de natureza elétrica, as forças de ligação química deverão decorrer de grandes desvios dos elétrons externos dos átomos reagentes, enquanto a de adsorção devem decorrer de desvios menores (Gomide, 1988).

O processo de adsorção ocorre até que seja atingido o equilíbrio entre a quantidade de espécies ligadas ao sólido e a porção que permanece na solução (concentração final C_f). Neste

equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato e, pela simples modificação da temperatura ou pressão da operação, o soluto pode ser removido do sólido (Hines e Maddox, 1985). A afinidade do adsorvente com a espécie adsorvida determina sua distribuição entre as fases sólida e líquida e a quantidade do material adsorvente é julgado de acordo com a capacidade de atrair e reter. Com isso é necessário determinar a chamada captação "q", sendo este cálculo baseado no balanço material da adsorção: o material retirado solução tem que estar no sólido (Cossich *et al*, 1998).

O cálculo da captação de metal [mg metal /g adsorvente (seco)] é baseado no balanço material do sistema de sorção: o sorbato que “desaparece” da solução precisa estar no sólido. Correspondentemente, a quantidade de metal ligada ao adsorvente que desapareceu da solução pode ser calculada, de acordo com Volesky (1999), por:

$$q = \frac{V \cdot (C_o - C_f)}{m} \quad (2.12)$$

onde “V” é o volume da solução [litros] “C_o” é a concentração inicial [mg/L], “C_f” é a concentração final [mg/L] e “m” é a quantidade de adsorvente [g].

Os dados de equilíbrio são mostrados através de isotermas de adsorção (Quadro 1), que são necessárias antes de se poder aplicar a equação de projeto. O conhecimento dos coeficientes de transferência na adsorção é uma condição necessária, pois estes coeficientes, usualmente só são conhecidos em circunstância particulares e não na forma de correlações gerais (Hines e Maddox, 1985):

Quadro 1 - Alguns modelos de isotermas de adsorção disponíveis na literatura.

Isoterma	Equação	Vantagens	Desvantagens	Referência
Langmuir	$q = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$	Parâmetros interpretáveis	Não estruturada, adsorção monocamada	Langmuir (1918)
Freundlich	$q = KC_e^{1/n}$	Expressão simples	Não estruturada, sem decaimento	Freundlich (1915)
Combinação Langmuir-Freundlich	$q = \frac{bq_m C_e^{1/n}}{1 + bC_e^{1/n}}$	Combinação das anteriores	Desnecessariamente complicada	Sips (1948)
Radke e Prausnitz	$\frac{1}{q} = \frac{1}{aC_e} + \frac{1}{bC_e^b}$	Expressão simples	Empírica, com 3 parâmetros	Radke e Prausnitz (1972)
Redlich-Peterson	$q = \frac{aC_e}{1 + bC_e^n}$	Aproximação em altas conc. para Eq. Freundlich	Sem vantagens especiais	Jossens <i>et al</i> (1978)
Brunauer-Emmett-Teller. (BET)	$q = \frac{BCQ^o}{(C_s - C)[1 + (B-1)C/C]}$	Adsorção multicamada; com pto de inflexão	Sem "capacidade total" equivalente	Brunauer <i>et al</i> (1938)
Dubinin-Radushkevich	$\frac{W}{W_e} = \exp\left[-k\left(\frac{e}{b}\right)^2\right]$	Independente de temperatura; teoria de Polnyi	Comportamento não limitado no regime da lei de Henry	Dubinin e Radushkevich (1947)

Fonte: VOLESKY (2001).

Uma característica dos adsorventes é que sua capacidade em reter substâncias é limitada. Assim sendo, se a fonte de contaminação tiver alimentação contínua, a taxa de retenção tende a diminuir com o tempo, podendo chegar a se anular. Neste ponto, chamado ponto de equilíbrio, diz-se que o adsorvente atingiu sua capacidade de retenção. A quantidade da substância que permanece dissolvida na água percolante aumenta à medida que a quantidade acumulada se aproxima da sua capacidade de retenção (Yong *et al*, 1992). A transferência da substância para a fase sólida durante o fluxo provoca redução da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido, resultando no fenômeno de retardamento da frente de contaminação. Isto é ilustrado simplificadamente na Curva Característica do Transporte, também conhecida como *Breakthrough Curve* ou curva de ruptura (Figura 1).

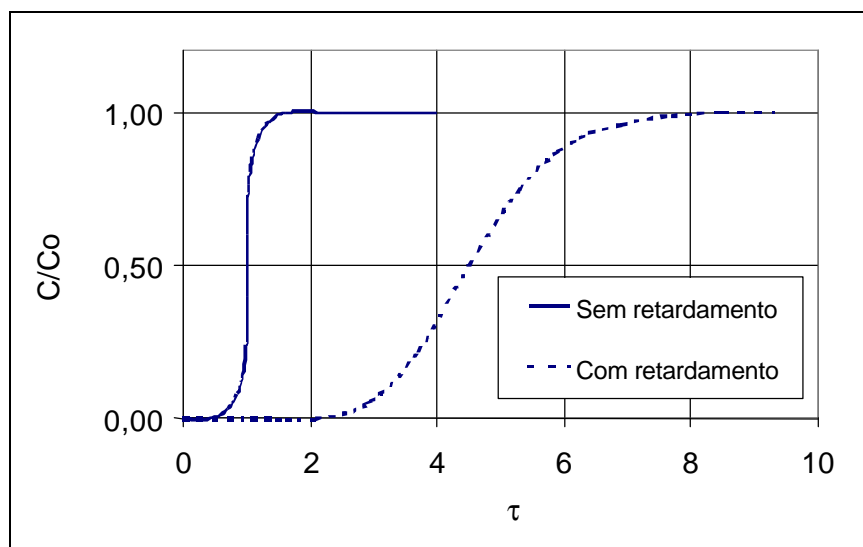


Figura 1: Curva de Ruptura - *Breakthrough Curve*

2.3.1. Tipos de adsorção

As moléculas adsorvidas sobre uma superfície vazia são mantidas por forças que provêm da superfície. Estas forças podem ser físicas ou químicas. As forças de Van der Waals são relativamente fracas pelo que a adsorção física é geralmente mais fácil de inverter do que a quimisorção.

A adsorção física, ou de Van der Waals é um processo rápido e facilmente reversível que decorre de ação de forças de atração inter-molecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (Gomide, 1988).

Dois tipos de adsorção química são encontradas: ativadas e não ativadas. Adsorção química ativada significa que a taxa varia com a temperatura de acordo com a ativação finita de energia na equação de Arrhenius. Entretanto, alguns sistemas de adsorção química ocorrem muito rapidamente, sugerindo uma energia de ativação próxima de zero. Isto é denominado adsorção química não ativada (McCabe, Smith, e Harriot, 1985).

A adsorção ativada, ou quimisorção, resulta de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente. Embora a intensidade da ligação varie consideravelmente de um caso para outro, é certo que forças de valência tem participação nestes processos, sendo a energia posta em jogo da ordem de grandeza das entalpias de reação. Apesar disso, compostos químicos formados de acordo com conceito usual geralmente não têm sido identificados (Gomide, 1988). O quadro 1 mostra algumas diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Quadro 1: Adsorção Física x Adsorção química

Parâmetros	Adsorção Física	Adsorção Química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvido	Todos os gases abaixo da temperatura crítica	Alguns gases reativos quimicamente
Alcance de temperatura	Baixa temperatura	Geralmente alta temperatura
Calor de adsorção	Baixo ($\sim\Delta H_{\text{cond}}$)	Alta: ordem do calor de reação
Taxa, energia de ativação	Muito rápido, baixa Energia	Não ativada, baixa Energia; ativado, alta Energia
Camada	Multicamadas possíveis	Monocamada
Reversibilidade	Altamente reversível	Freqüentemente irreversível
Importância	Para determinação da área superficial e tamanho dos poros	Para área de centro ativo e elucidação de reação cinética de superfície

Fonte: Adaptado de Volesky (1990).

Para fins de transferência de massa visando a remoção de poluentes, só a adsorção física apresenta interesse. Em contraposição, só adsorção ativada é importante em processo catalítico. Porém, mesmo nestes casos a adsorção física é útil, sendo empregada para determinar as propriedades dos catalisadores, como a superfície, o volume, tamanho e distribuição dos poros (Gomide, 1988).

2.3.2. Isotermas de Adsorção

Quando um fluido contendo um soluto, ou composto na totalidade por adsorbato, está em contato com um sólido, transferem-se moléculas de adsorbato do fluido para a superfície do sólido até que a concentração exercida pela fase adsorvida seja igual à do constituinte no fluido. Estabelece-se um equilíbrio em que as velocidades de adsorção e dessorção são iguais e este equilíbrio depende da temperatura. Há três grandezas implicadas, C a concentração no fluido, C_s a concentração sobre o sólido e T a temperatura. O equilíbrio pode apresentar-se graficamente mantendo C constante (isóbaras de adsorção), mantendo C_s constante (isólogas de adsorção) ou mantendo T constante (isotermas de adsorção). Estas últimas são as mais usuais (Coulson e Richardson, 1979).

A maior parte das teorias de adsorção foram desenvolvidas em relação a sistemas gás-sólido (clássicos), segundo a IUPAC *apud* PENA (2000), cujas isotermas características provenientes de tais teorias são apresentadas na Figura 2.

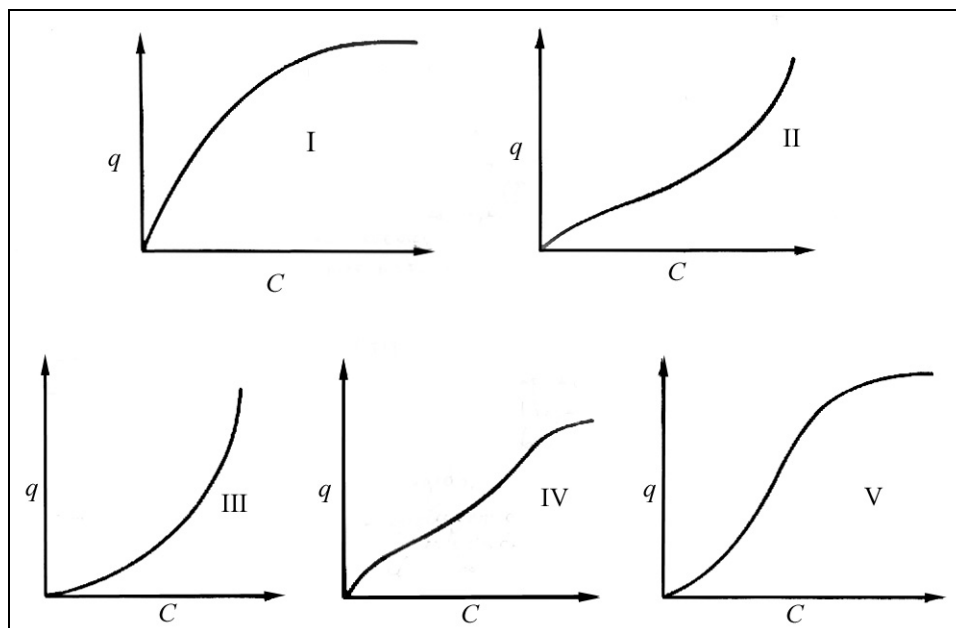


Figura 2 - Isothermas de adsorção típicas (Pena, 2000).

Isoterma tipo I é reversível e típica de adsorventes microporosos. Caracterizada por sua capacidade de adsorção limitada (monocamada), governada pela acessibilidade aos microporos. Segundo Kipling (1965) é a forma mais comumente encontrada em processos de adsorção de um sólido em solução. O carvão ativado quase sempre dá uma isoterma deste tipo (Coulson e Richardson, 1979).

Isoterma tipo II é reversível e típica de adsorventes não-porosos ou macroporosos. Apresenta-se na forma de uma sigmóide, sendo caracterizada pela formação de multicamadas (Pena, 2000).

Isoterma tipo III é reversível, porém pouco comum, aparecendo em casos bem específicos. Em tais casos a interação entre o adsorbato e o adsorvente exerce um papel muito importante (Pena, 2000). São caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato (Ciola, 1981).

Isoterma tipo IV é não reversível, apresentando por isso, efeito de histerese, o qual está usualmente associado à condensação capilar que ocorre em mesoporos. É típica de adsorventes mesoporos (Pena, 2000). A adsorção por vezes dá-se em três etapas e encontra-se no sistema alumina ativada-ar-água, à temperatura de 25°. O comportamento das moléculas adsorvidas é provavelmente diferente em cada uma das três fases (Coulson e Richardson, 1979).

Isoterma tipo V é, também, uma forma pouco comum. Está relacionada com a isoterma do tipo III, por envolver fracas forças de interação entre o adsorbato e o adsorvente,

porém é não reversível, apresentando efeito de histerese. Alguns adsorventes porosos apresentam isotermas tipo V (Pena, 2000).

2.3.3. Biosorção

A retenção de metais por células microbianas é denominada de biosorção, termo que alguns autores contestam, devido ao processo envolver absorção (penetração) e adsorção (incorporação superficial) do metal por organismos vivos (Luef *et al*, 1991).

O processo de biosorção pode ser definido como a capacidade de certas biomassas de reter quantidades relativamente altas de íons metálicos por uma sorção passiva e/ou complexação. Quando tal retenção se dá por mecanismos ativos de células vivas, o processo é conhecido como bioacumulação (Volesky, 1990), pois o metabolismo das células vivas pode influenciar a biosorção (White, Wilkinson e Gadd, 1995). Assim, este último é dependente da atividade metabólica da célula que, por sua vez, pode ser significativamente afetada pela presença de íons metálicos (Volesky, 1990). Para este autor a principal característica da biosorção está no fato de que a biomassa microbiana não precisa necessariamente estar metabolicamente ativa, podendo proceder a captura de espécies metálicas mesmo quando a célula encontra-se inativa.

A remoção e recuperação de metais pesados por biosorção têm sido mencionada num número bastante extenso de publicações, usando diferentes combinações de metais e biosorventes. Os processos de biosorção na maior parte destes estudos, tem como objetivo o tratamento de efluentes contendo íons tóxicos em baixa concentração, em casos que os tratamentos convencionais não se aplicam. O projeto de reatores deve permitir um contato ótimo entre o efluente e a biomassa. Tanto células vivas, como mortas podem ser utilizadas para a descontaminação de efluentes. Enquanto as células vivas apresentam a vantagem de possuírem mecanismos metabólicos que favorecem a sua bioacumulação, os processos utilizando células mortas não estão limitados às condições ambientais necessárias para o crescimento microbiano, evitam problemas com contaminação de microrganismos indesejados e não estão limitadas pela toxicidade do metal para a célula (Gomes *et al*, 1995).

A utilização de biomassa em suspensão tem algumas desvantagens, uma das quais é a separação final do efluente e da biomassa. Tem sido estudada a imobilização em diferentes suportes, tais como o carvão ativado granular que permite fixar outros poluentes, como sejam

compostos orgânicos presentes em muitas águas residuais industriais, e o biofilme, que funciona como suporte para reter a carga metálica (Scott e O'reilly, 1991).

As vantagens concretas da biosorção em relação aos processos de remoção clássicos foram estabelecidas há alguns anos (Muraleedharan *et al*, 1991). As mais evidentes são: os biossorventes podem ser produzidos a baixo custo, sendo reutilizáveis; pode-se atingir elevados valores de acumulação metálica e a liberação dos íons é eficaz e rápida; eles demonstram elevada seletividade em relação a metais específicos e, quando imobilizados, a separação da solução é eficiente e rápida; ainda há possibilidade de reutilização de excedentes de biomassa proveniente da indústria, o que diminui os custos para a obtenção do biossorvente.

2.4. A TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL GENERALIZADA - GITT

A técnica da transformada integral deriva do método clássico da separação de variáveis. Assim sendo, o par transformada necessário à solução de um problema deve ser desenvolvido a partir da consideração de uma função arbitrária, tais funções são obtidas em termos de autofunções de problemas de autovalor correspondentes. Portanto, as autofunções, autovalores e as integrais de normalização (normas) são as ferramentas utilizadas para a construção dos pares transformada (Özisik, 1993).

A GITT foi aplicada a diferentes classes de problemas não-lineares com êxito (Cotta, 1993): Problemas de Convecção-difusão, problemas de autovalor, equações de camada-limite, equações de Navier-Stokes (Cotta, 1993; Vasconcelos, 2001).

A técnica apresenta como principais vantagens a obtenção de controle automático sobre o erro relativo global dos resultados e sua implementação computacional ser simples. Uma outra vantagem da técnica é a sua aplicação a problemas multidimensionais, sem um aumento considerável do custo computacional com relação a problemas que envolvam uma única variável espacial. Esse comportamento ocorre devido à característica híbrida numérico-analítica da técnica, em que a solução determinada é analítica para todas as variáveis independentes envolvidas, a menos de uma, na qual a solução é obtida numericamente, a partir da solução do sistema diferencial ordinário resultante da transformação integral (Cotta, 1993; Romani, 1996).

Os passos básicos para aplicação da GITT na solução de um problema, independente da classe a que pertença, são os seguintes (Cotta, 1993):

- Escolha de um problema auxiliar, de modo que se inclua o máximo de informações possíveis no que se diz respeito aos operadores presentes na formulação original;
- Solução de problema auxiliar, obtendo-se as autofunções, os autovalores e as normas;
- Desenvolvimento do par transformada-inversa;
- Transformação integral das equações diferenciais parciais em um sistema de equações diferenciais ordinárias infinitas e acopladas;
- Resolução do sistema diferencial ordinário resultante, truncando sua ordem em uma quantidade de termos suficientes para se obter uma precisão pré-estabelecida nos campos transformados e em conseqüência no potencial original desejado;
- Obtenção do potencial desejado por meio da aplicação da fórmula de inversão.

Em alguns casos particulares, onde o sistema é linear, pode-se encontrar soluções através do cálculo numérico de autovalores e autovetores, superpondo-se as soluções linearmente independentes, de acordo com as condições iniciais do problema. Pode-se até, sob certas hipóteses simplificadoras, obter-se soluções puramente analíticas.

Pela sua natureza híbrida numérico-analítica, a GITT apresenta vantagens com relação a métodos puramente numéricos, pois retém as mesmas bases de uma solução analítica, não necessitando de discretização de domínio nem geração de malhas em uma geometria multidimensional. Outra característica relativa à sua natureza analítica deve-se à utilização de “filtros” algébricos empregados para acelerar as taxas de convergência dos potenciais a serem estudados, oriundos de versões simplificadas do próprio problema a ser analisado. Aliado a essas características, a aplicação de esquemas adaptivos e de ordenamento de autovalores para redução da ordem (número de termos) do sistema numérico, a cada passo da integração numérica, tem-se demonstrado como ferramentas essenciais para a melhoria de sua performance computacional, frente a outros métodos.

Uma compilação do progresso alcançado pela técnica é encontrada em Cotta (1993) e, mais recentemente, reuniu-se os mais atuais avanços de GITT em Santos *et al* (2001).

Já no campo da simulação em fluxos subterrâneos de contaminantes, Leal e Ruperti Jr. (2000), desenvolveram uma solução híbrida para um modelo bidimensional de transporte em um aquífero homogêneo, com um fluxo uniforme e constante de água subterrânea. Propuseram duas formas para resolução para um modelo bidimensional por meio da GITT, para uma simulação de contaminação por resíduos um partir de uma fonte de fluxo constante. Na primeira situação, uma transformação dupla nas direções x e y foi efetuada na equação transiente de advecção-dispersão e a subrotina DIVPAG, da biblioteca IMSL (1989) foi usada para resolução do sistema diferencial ordinário dependente do tempo resultante. No segundo caso, efetuou-se uma transformação na direção y e a equação diferencial parcial dependente do tempo na direção x foi resolvida por meio da subrotina DMOLCH, do mesmo pacote IMSL (1989).

Rocha e Cruz (2001), adotaram uma aproximação híbrida analítico-numérica para resolução de um problema unidimensional transiente de transporte e fluxo de contaminantes em um meio poroso fraturado insaturado. Este problema foi modelado como um sistema de dupla porosidade e a GITT foi usada para a resolução do problema proposto.

Guerrero, Pimentel e Heilbron Filho (2001) desenvolveram um estudo teórico para obter uma solução da equação de difusão atmosférica para diversos pontos como fonte de

contaminação, considerando decaimento radioativo e difusão axial Foi empregado um modelo algébrico de turbulência, para a representação do transporte turbulento vertical Longitudinalmente considerou-se a difusividade turbulenta de massa constante. A equação diferencial parcial transiente bidimensional, representativa do fenômeno físico, foi transformada em um sistema de equações diferenciais ordinárias pela aplicação da GITT.

Liu *et al* (2000) aplicaram a GITT para resolução de uma equação unidimensional de advecção-dispersão em um meio poroso heterogêneo. Com decaimento e sorção linear e não-linear. Soluções analíticas foram obtidas por meio da GITT quando a sorção e decaimento são lineares. Para o caso de sorção e decaimento serem não-lineares, a solução foi obtida apenas com metodologia híbrida analítica-numérica.

Leal e Ruperti Jr. (2001) novamente empregaram a GITT para simular um transporte bidimensional de contaminantes em um sistema subsuperficial Para desenvolver o sistema, considerou-se duas camadas no qual o fluxo é conhecido. Também se considerou a fonte de contaminação no topo do sistema e investigou-se dois tipos de condições de contorno: fluxo constante e dependente do tempo.

3. MODELOS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLOS

3.1. MODELO A.1: REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE SOLOS COM DECAIMENTO DE ORDEM “n” E TAXA DE LINEAR.

Fry *et al* (1993) formularam uma solução analítica para a equação de advecção-dispersão com desorção a taxa limitada e degradação de primeira ordem, empregando o método de autofunções integrais. Tal equação foi utilizada para modelar um aquífero conceitual contaminado que está sob degradação, sendo que a desorção foi modelada como um processo local com equação linear de primeira ordem.

Os autores desenvolveram o modelo matemático para estudar o transporte de contaminantes em solos, visando avaliar a eficiência de tecnologias de remediação de solos contaminados, como bombeamento e biodegradação “*in situ*”.

O problema trata de um aquífero inicialmente contaminado (zona saturada) por um determinado soluto que atinge o lençol freático após disposição inadequada sobre a superfície do solo. Para recuperar tal área degradada aplica-se a seguinte medida remediadora: isola-se uma porção do aquífero com duas paredes porosas ou poços (Figura 3). Na primeira parede injeta-se o fluido que irá remover o contaminante adsorvido na fase sólida do aquífero. A segunda parede (ou poço) serve para extrair a solução contaminada. Este procedimento resume-se em injetar água no poço de entrada e retirar-se a solução (água+contaminante) no poço de saída.

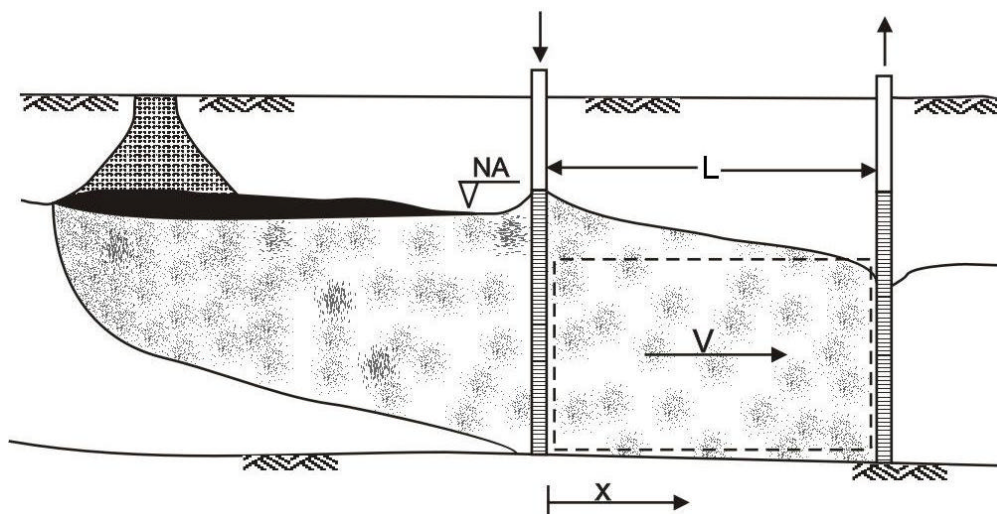


Figura 3 - Desenho esquemático do processo de remediação de aquíferos (Fry *et al*, 1993)

A porção do aquífero subterrâneo a ser modelado (volume de controle) é limitada pelos poços mencionados anteriormente (Figura 3). Assume-se que o aquífero está saturado pelo contaminante, que a concentração na fase líquida e sólida estão em equilíbrio e é uniforme ao longo do volume de controle, assim como as seguintes hipóteses simplificadoras do problema que são adotadas para o desenvolvimento do modelo:

- O meio poroso é considerado macroscopicamente homogêneo, sem necessidade de conhecimento da geometria dos agregados;
- O efluente percola no meio com uma velocidade média constante;
- O modelo é unidimensional;
- Processo isotérmico e isobárico;
- A água de extração entra isenta de contaminantes;
- Admite-se que o contaminante em solução tenha uma taxa de degradação dada por KC^n (reação de ordem n);
- Ocorre dessorção do contaminante a uma taxa linear (remoção do contaminante da fase sólida);
- Porosidade do leito constante;
- Propriedades físicas constantes;
- Partícula microporosa (adsorção ocorre somente na superfície da partícula);
- Sub-produto da degradação não contamina o meio
- O comprimento do volume de controle é suficientemente grande, de modo que a condição $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = 0$, seja satisfeita.

Com as hipóteses listadas acima, as equações governantes do problema de remoção de contaminantes e as suas respectivas condições iniciais e de contorno são dadas por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\mathbf{r}_s}{\mathbf{e}} \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - KC^n; 0 < x < L \text{ e } t > 0 \quad (3.1)$$

$$C(x,0) = C_0; 0 \leq x \leq L \quad (3.2)$$

$$-D_L \frac{\partial C}{\partial x} + uC = 0; \text{ em } x = 0 \text{ e } t > 0 \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0; \text{ em } x = L \text{ e } t > 0 \quad (3.4)$$

onde $\frac{\partial q}{\partial t}$ pode ser calculado de acordo com Fry *et al* (1993) como:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \mathbf{a}(K_d C - q) \quad (3.5)$$

$$q(x,0) = q_o \quad (3.6)$$

onde:

C = concentração de contaminantes na fase aquosa (massa de contaminante/volume de água)

q = Concentração adsorvida (massa de contaminante/massa de sólido)

t = variável temporal

x = distância

ρ_s = densidade mássica (massa de sólido/volume total)

ε = porosidade (volume de água/volume total)

D_L = coeficiente de dispersão mecânica (área/tempo)

u = velocidade intersticial (volume da água/área porosa/tempo)

α = coeficiente de 1ª ordem da taxa de desorção (1/tempo)

K_d = coeficiente de distribuição de equilíbrio (volume da água/massa do sólido)

K = coeficiente de degradação

n = ordem da reação

Definindo-se os seguintes grupos adimensionais,

$\mathbf{q} = \frac{C}{C_o}$ (a)	$\mathbf{t} = \frac{ut}{L}$ (d)	$\mathbf{g} = \frac{KLC_o^{n-1}}{u}$ (g)	(3.7)
$\mathbf{Q} = \frac{q}{q_o}$ (b)	$\mathbf{Pe} = \frac{uL}{D_L}$ (e)	$\mathbf{j}_a = \frac{\mathbf{a}L}{u}$ (h)	
$\mathbf{h} = \frac{x}{L}$ (c)	$\mathbf{b} = \frac{\rho_s q_o}{\varepsilon C_o}$ (f)	$\mathbf{K} = \frac{K_d C_o}{q_o}$ (i)	

resulta a seguinte formulação adimensional

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \mathbf{b} \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} - \mathbf{g} \mathbf{q}^n \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q} = 1 \\ \mathbf{h} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} - Pe \mathbf{q} = 0 \\ \mathbf{h} = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} = 0 \end{array} \right. \quad (3.8.a-d)$$

onde $\frac{\partial Q}{\partial t}$ após a adimensionalização resulta em:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Q}{\partial t} = \mathbf{j}_a (\mathbf{K} \mathbf{q} - Q) \\ t = 0 \Rightarrow Q = 1 \end{array} \right. \quad (3.9.a,b)$$

3.1.1. Metodologia de Solução - GITT

Para se obter a solução do problema via GITT, será adotado o seguinte problema auxiliar:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \mathbf{y}_i}{d\mathbf{h}^2} + \mathbf{m}_i^2 \mathbf{y}_i = 0; \quad 0 < \mathbf{h} < 1 \\ \frac{d\mathbf{y}_i}{d\mathbf{h}} - Pe \mathbf{y}_i = 0; \quad \mathbf{h} = 0 \\ \left. \frac{d\mathbf{y}_i}{d\mathbf{h}} \right|_{\mathbf{h}=1} = 0 \end{array} \right. \quad (3.10.a-c)$$

onde as autofunções, autovalores e normas são definidos a seguir:

$$y_i(\mathbf{h}) = \cos[\mathbf{m}_i(1 - \mathbf{h})] \quad (3.11)$$

$$\mathbf{m}_i \operatorname{sen}(\mathbf{m}_i) = Pe \cos(\mathbf{m}_i) \quad (3.12)$$

$$Ni = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{m}_i^2 + Pe^2 + Pe}{\mathbf{m}_i^2 + Pe^2} \quad (3.13)$$

As autofunções y_i do problema auxiliar gozam da seguinte propriedade de ortogonalidade

$$\int y_i y_j dx = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ Ni, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (3.14)$$

e a autofunção normalizada é dada por:

$$\tilde{y}_i = \frac{y_i}{\sqrt{Ni}} \quad (3.15)$$

o problema de autovalor adotado, permitirá a definição do seguinte par transformada inversa para a concentração na fase aquosa

$$\begin{cases} \tilde{q}_i(t) = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) q(\mathbf{h}, t) d\mathbf{h} \\ q(\mathbf{h}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{y}_i(\mathbf{h}) \tilde{q}_i(t) \end{cases} \quad (3.16)$$

para a concentração na fase sólida Q, também será usada a autofunção \tilde{y}_i definido no problema (3.10). Com isso, o par Transformada-Inversa para o potencial Q será dado por:

$$\begin{cases} \tilde{Q}_i(t) = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) Q(\mathbf{h}, t) d\mathbf{h} \\ Q(\mathbf{h}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{y}_i(\mathbf{h}) \tilde{Q}_i(t) \end{cases} \quad (3.17)$$

A Transformada Integral da EDP (Equação 3.8.a) será feita multiplicando-a por $\tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h})$ e integrado-a no domínio. Nos termos onde não for possível transformá-la, a fórmula da inversa com um índice distinto será aplicada.

$$\int_0^1 \left\{ \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{t}} + \mathbf{b} \frac{\partial \tilde{Q}}{\partial \mathbf{t}} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} - \mathbf{g} \mathbf{q}^n \right\} \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) d\mathbf{h} \quad (3.18)$$

$$\frac{d\tilde{\mathbf{q}}_i}{dt} + \mathbf{b} \frac{\partial \tilde{Q}_i}{\partial \mathbf{t}} = \frac{-\mathbf{m}_i^2}{Pe} \tilde{\mathbf{q}}_i - \sum_{j=1}^{\infty} A_{ij} \tilde{\mathbf{q}}_j - \mathbf{g} \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \mathbf{q}^n d\mathbf{h} \quad (3.19)$$

onde,

$$A_{ij} = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \frac{d\tilde{\mathbf{y}}_j}{d\mathbf{h}} d\mathbf{h} \quad (3.20)$$

$$\tilde{\mathbf{q}}_i(0) = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) d\mathbf{h} = f_i \quad (3.21)$$

desta forma, o problema transformado e sua condição inicial serão dados por:

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{\mathbf{q}}_i}{\partial \mathbf{t}} = \frac{-\mathbf{m}_i^2}{Pe} \tilde{\mathbf{q}}_i - \sum_{j=1}^{\infty} A_{ij} \tilde{\mathbf{q}}_j(\mathbf{t}) - \mathbf{g} B_i - \mathbf{b} \frac{d\tilde{Q}_i}{d\mathbf{t}} \\ \tilde{\mathbf{q}}_i(0) = \tilde{f}_i \end{cases} \quad (3.22)$$

onde,

$$\mathbf{q}_i = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i \tilde{\mathbf{q}}_i \quad (3.23)$$

$$B_i = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \mathbf{q}^n d\mathbf{h} \quad (3.24)$$

$$A_{ij} = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i \tilde{\mathbf{y}}_j d\mathbf{h} \quad (3.25)$$

$$f_i = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) d\mathbf{h} \quad (3.26)$$

Procedendo de forma semelhante a anterior, se realizará a transformada integral da Equação (3.9.a), de onde resulta

$$\int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \left\{ \frac{\partial Q}{\partial t} = \mathbf{j}_a (\mathbf{K} \mathbf{q} - Q) \right\} d\mathbf{h} \quad (3.27)$$

$$\left\{ \frac{d\tilde{Q}_i}{dt} = \mathbf{j}_a (\mathbf{K} \tilde{\mathbf{q}}_i - \tilde{Q}_i) \right. \quad (3.28)$$

$$\left. \tilde{Q}_i(0) = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \cdot 1 \cdot d\mathbf{h} = f_i \right\} \quad (3.29)$$

3.1.2. Resultados e Discussões

Após obtido o sistema infinito e acoplado de equações diferenciais ordinárias, desenvolveu-se um código computacional em linguagem de programação Fortran 90/95 e executado em um microcomputador Pentium 1,4GHz com 128Mb de memória RAM do Laboratório de Simulação de Processos do DEQAL-CT/UFPA. O sistema diferencial resultante da GITT foi resolvido utilizando a rotina IVPAG da biblioteca científica do IMSL (1989). Nesta rotina, foi utilizado o método de Gear para sistemas rígidos (Stiff) com tolerância de solução de 10^{-7} (IMSL, 1989).

Após obtidos os resultados do sistema, foi possível validar o presente trabalho com o modelo analítico elaborado por Fry *et al* (1993) comparando os resultados gerados por cada modelo. Para tal, foram empregados os seguintes valores (Tabela 2):

Inicialmente, o sistema foi truncado e uma análise de convergência foi realizada para alguns casos, cujos parâmetros são listados na Tabela 2. Na Figura 4, estão dispostas as combinações de parâmetros para a análise de convergência, sendo que na Tabela 3, encontram-se os parâmetros que foram mantidos fixos na análise de convergência.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados para cálculo do modelo A.1

Parâmetro		Valores	
		Fry <i>ET AL</i> (1993)	Presente trabalho
ε		0, 4	0, 4
D_L		0,1m ² /d	0,1m ² /d
u		0,1m/d	0,1m/d
L		10m	10m
K		0; 0,01; 0,1; 1; 10 d ⁻¹	0; 0,01; 0,1; 1; 10 d ⁻¹
α		0,01; 0,1; 1 d ⁻¹	0; 0,01; 0,1; 1 d ⁻¹
n		1	1 e 2
K_d		0,68; 6,8; 68 ml/g	1 ml/g
Adimensional	τ	100	10
	Pe	10	10
	φ_α	1; 10; 100	1; 10; 100
	g	0; 1; 10; 100; 1000	0; 1; 10; 100; 1000
	b	2,7; 27; 272	2,72; 27,2; 272
	h	0,1; 0,5 e 0,9	0,1; 0,5; e 0,9

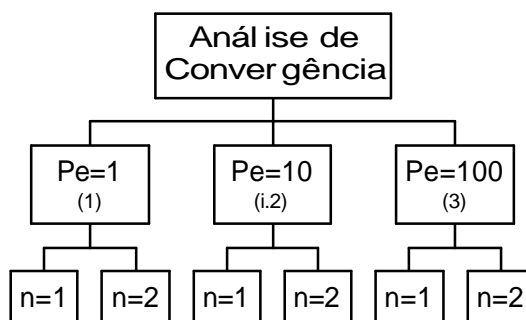


Figura 4 - Planejamento para verificação da convergência do modelo A.1.

Tabela 3 - Parâmetros Fixos empregados na análise de convergência A.1

Parâmetro	Significado físico	Valor
τ	Tempo Adimensional	10
φ_α	Coeficiente de Adsorção	10
γ	Coeficiente de Degradação	100
b	Densidade do Solo	27, 2
K_d	Coef. Distribuição de Equilíbrio	1

Na análise, avalia-se o número de termos necessários para que se obtenha a convergência dos resultados até 4º dígito significativo para $\tau = 10$, observando os resultados de concentração na fase líquida e sólida (Tabela 4 a 8) nas 3 posições estudadas ($h=0,1;0,5;0,9$). Verificou-se para todos os casos analisados uma rápida convergência dos resultados, onde o tempo máximo necessário para cálculo foi de 600s (tempo de CPU).

Os dados para a análise de convergência, quando $Pe=1$, são apresentados nas tabelas 4 e 5, para $n=1$ e $n=2$, respectivamente. Os dados apresentaram convergência na 4ª casa decimal

Tabela 9 - Análise de convergência do modelo A.1 para $Pe = 100$ e $n=2$

Parâmetros	Pe = 100; n = 2					
	$\eta = 0, 1$		$\eta = 0, 5$		$\eta = 0, 9$	
NT	$\theta (C/Co)$	$Q (q/qo)$	$\theta (C/Co)$	$Q (q/qo)$	$\theta (C/Co)$	$Q (q/qo)$
$\tau = 1$						
10	0,2519	0,2782	0,2503	0,2731	0,2491	0,2716
20	0,2488	0,2703	0,2487	0,2706	0,2487	0,2706
30	0,2465	0,2688	0,2482	0,2702	0,2483	0,2703
40	0,2479	0,2702	0,2485	0,2705	0,2485	0,2705
50	0,2474	0,2696	0,2484	0,2704	0,2484	0,2704
60	0,2476	0,2699	0,2484	0,2704	0,2484	0,2704
70	0,2475	0,2698	0,2484	0,2704	0,2484	0,2704
80	0,2476	0,2698	0,2484	0,2704	0,2484	0,2704
90	0,2476	0,2698	0,2484	0,2704	0,2484	0,2704
100	0,2476	0,2698	0,2484	0,2704	0,2484	0,2704
120	0,2476	0,2698	0,2484	0,2704	0,2484	0,2704
140	0,2476	0,2698	0,2484	0,2704	0,2484	0,2704
$\tau = 9$						
10	0,0019	0,0020	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
20	0,0010	0,0011	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
30	0,0009	0,0010	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
40	0,0009	0,0010	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
50	0,0009	0,0009	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
60	0,0009	0,0009	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
70	0,0009	0,0009	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
80	0,0009	0,0009	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
90	0,0009	0,0009	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
100	0,0009	0,0010	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
120	0,0009	0,0009	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326
140	0,0009	0,0009	0,0322	0,0326	0,0323	0,0326

Após a análise de convergência, o sistema foi truncado com 140 termos na série e a partir daí, realizou-se as simulações para comparação com resultados disponíveis na literatura.

Na Figura 5 são mostrados as comparações dos resultados de θ obtidos no presente trabalho com os resultados analíticos de Fry *et al* (1993) e os experimentais de Van Genuchten e Alves (1982). Pode se observar desta figura que para $\gamma = 10$ os resultados do presente trabalho estão em melhor concordância gráfica com os de Van Genuchten e Alves (1982), já para $\gamma = 0$, a concordância é melhor com os resultados de Fry *et al* (1993).

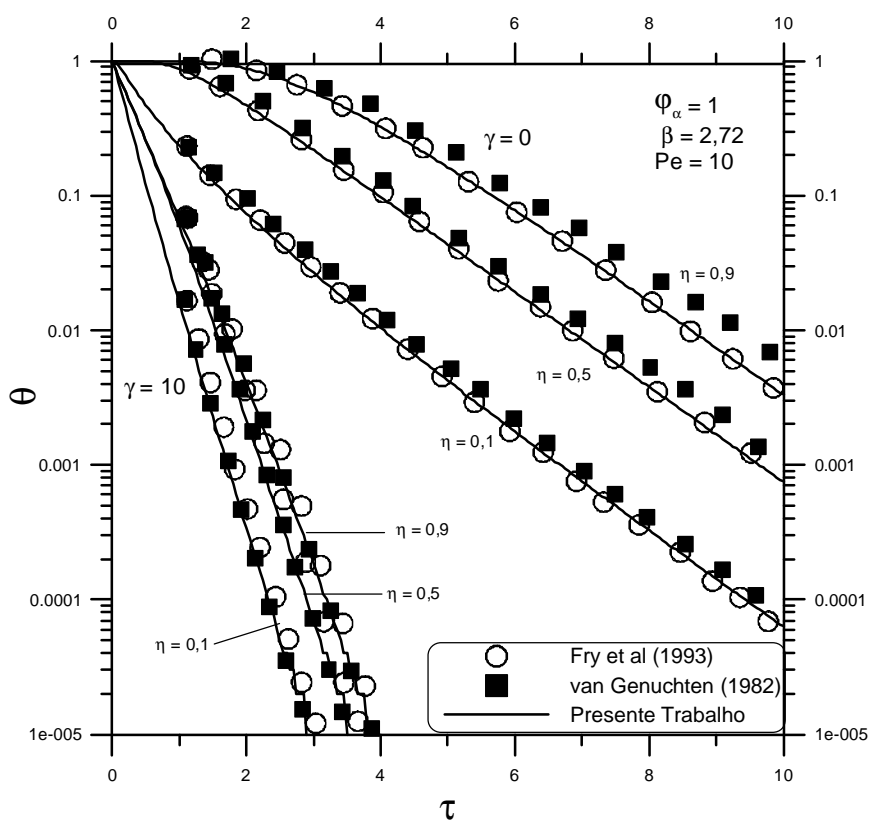


Figura 5 - Comparação dos resultados de θ obtidos para $\mathbf{j}_a = 1$, $\mathbf{b} = 2,72$ e $Pe = 10$, com os de Van Genuchten e Alves (1982) e Fry *et al* (1993)

Na Figura 6 é mostrada uma comparação de θ e Q para $\tau = 2$ e 10 , em função de η , com os parâmetros $\mathbf{j}_a = 1$; $\mathbf{b} = 2,72$; $\gamma = 10$ e $Pe = 10$. Pode-se observar uma excelente concordância gráfica com os resultados obtidos por Fry *et al* (1993).

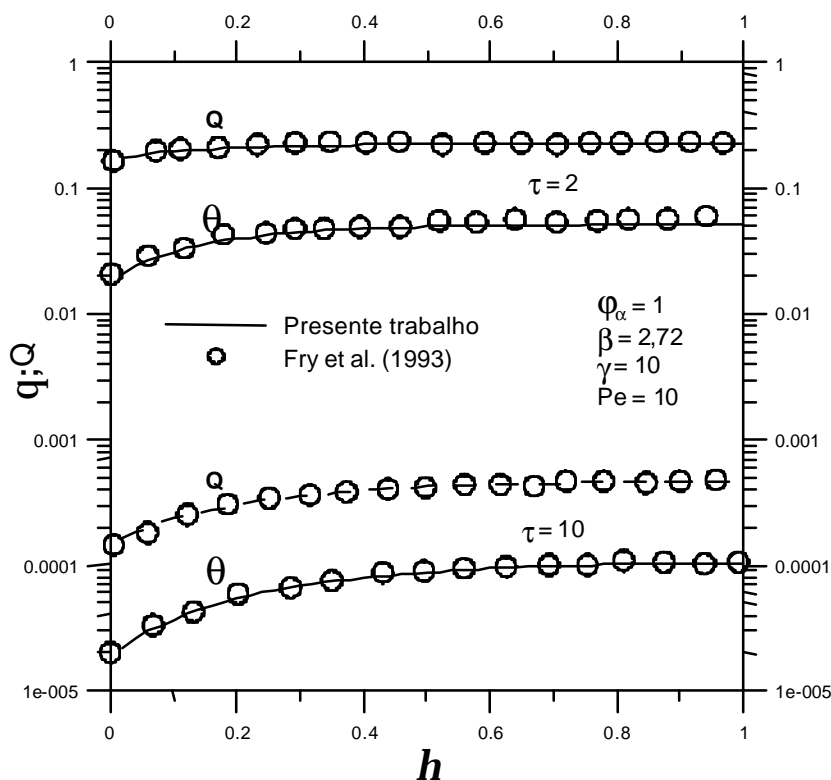


Figura 6 - Comparação dos resultados obtidos para θ e Q ($j_a = 1$; $b = 2,72$; $\gamma = 10$ e $Pe = 10$) com os de Fry *et al* (1993).

Na Figura 7, são apresentadas as comparações para θ e Q , em função de τ , nas posições $\eta = 0,1$; $0,5$ e $0,9$, para os parâmetros $j_a = 1$; $b = 2,72$; $\gamma = 10$ e $Pe = 10$. Nesta figura observa-se uma excelente concordância gráfica dos resultados obtidos no presente trabalho com os de Fry *et al* (1993).

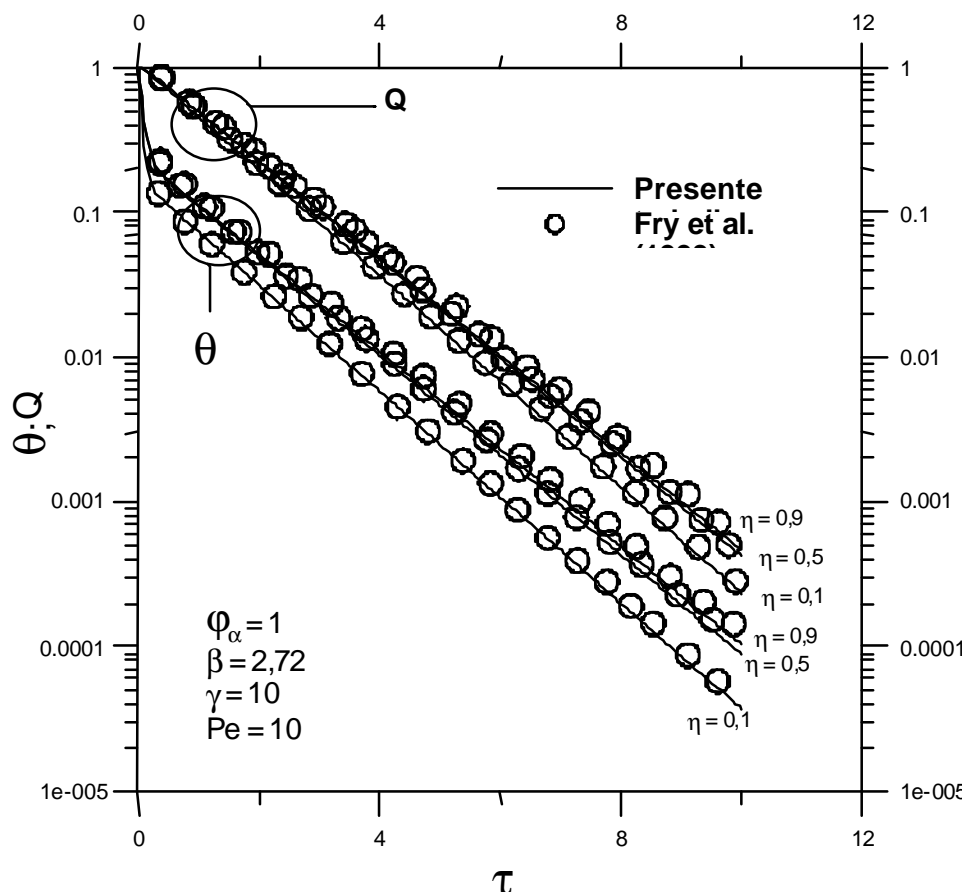


Figura 7 - Comparação dos resultados obtidos para θ e Q ($\mathbf{j}_a = 1$; $\mathbf{b} = 2,72$; $\gamma = 10$ e $Pe = 10$) com os de Fry *et al* (1993).

Após verificação das Figuras 5, 6 e 7, validou-se o código computacional desenvolvido neste trabalho.

Para análise dos parâmetros, avaliou-se a influência de γ (influência da degradação), \mathbf{b} (influência do empacotamento do solo) e Pe (influência da velocidade do fluido de remoção), sendo os resultados apresentados nas Figuras 8 a 13

Nas Figuras 8 e 9.a,b são apresentados os resultados para $\gamma = 0$ (o que impossibilita analisar a variação deste parâmetro); $\mathbf{j}_a = 10$; $K_d = 1$; $n = 1$, $\mathbf{b} = 27,2$ e 272 e $Pe = 1,10$ e 100 , nas posições $\eta = 0,1$; $0,5$ e $0,9$, onde, θ e Q são plotados em função de τ . Nas Figuras 10 a 13.a,b são apresentados resultados para $\gamma = 10$ e 100 mantendo-se os demais semelhantes os das Figuras 8 e 9, onde poderá ser feita a comparação de γ .

Nestas figuras são verificadas as influências de Pe (influência da velocidade do fluido de remoção), \mathbf{b} (influência do empacotamento do solo) e γ (influência da degradação).

a) A Influência do número de Peclet - Pe.

Ao se analisar as figuras 8-13 a,b, verifica-se uma proporcionalidade entre a remoção nas fases fluida e sólida (θ e Q). O número de Peclet demonstra a influência da velocidade do fluido no processo de remoção. A priori, o pensamento empírico se confirma ao se verificar as Figuras 8.a,b; 10.a,b e 12.a,b; isto é, quanto maior (Pe=100) a velocidade do fluido, maior será a remoção do contaminante. Porém, uma particularidade ocorre para valores de β diferentes. Como será visto mais adiante, β demonstra a influência da compactação do solo, quanto mais compacto ($\beta=270$), maior a dificuldade para a passagem do fluido, isso é confirmado pelas figuras 9.a,b; 11.a,b, onde a remoção para Pe=100 (fluido mais veloz) é menor do que para Pe=10 (fluido lento).

Quando $\gamma = 100$ (Figuras 12.a.b e 13.a.b), a velocidade do fluido não influencia mais o processo de remoção, uma vez que os gráficos de remoção compartilham a mesma linha.

Para a posição $\eta = 0,1$ (Figura 8-13.a), a taxa de remoção é rápida, sendo que o soluto se degrada mais lentamente na posição $\eta = 0,9$. Para a Figura 9.b e 10.b, verifica-se que a remoção só ocorrerá para tempos maiores que $\tau=10$.

b) A influência de β .

Como mencionado anteriormente, β trata da influência da compactação do solo no processo de remoção. Quando se compara as Figuras 10.a e 11.a, verifica-se que quanto mais compacto o solo maior a dificuldade para a passagem do fluido de remoção.

Uma análise mais minuciosa de β pode ser feita ao se analisar as Figuras 12.a.b e 13.a.b. Para os mesmos valores de $\gamma = 100$ e Pe = 1,10 e 100 (são a mesma linha) a maior remoção ocorre para a maior compactação ($\beta = 27,2$), que ocorre para $\tau = 4$, enquanto para o maior empacotamento do solo ($\beta = 272$), tem-se a remoção para $\tau > 10$.

e) A influência de γ

O parâmetro γ está diretamente ligada à degradação do soluto contaminante. Quanto maior a degradação ($\gamma = 0$), tem-se uma remoção mais lenta, sendo que ela ocorre para $\tau > 10$ (Figuras 8.a e 9.a). Ao se analisar as Figuras 12.a e 13.b, onde se apresentam os resultados de $\gamma = 100$, verifica-se que a remoção completa ocorre para $\tau < 5$ (Figura 10.a).

Após a verificação completa dos parâmetros, verifica-se que a situação ideal ocorre para $\gamma = 100$ (maior degradação-taxa de reação); $\beta = 27,2$ (menor compactação do solo); Pe = 100 (maior velocidade do fluido de remoção)

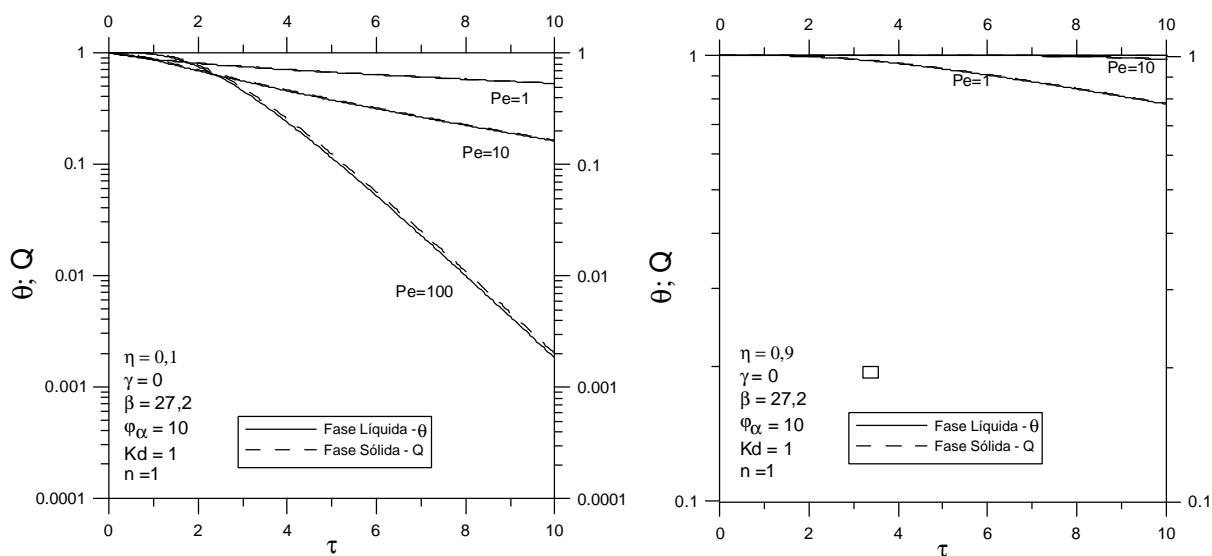


Figura 8.a,b - Resultados de θ e Q para $\gamma = 0$; $b = 27,2$ e $Pe = 1, 10$ e 100

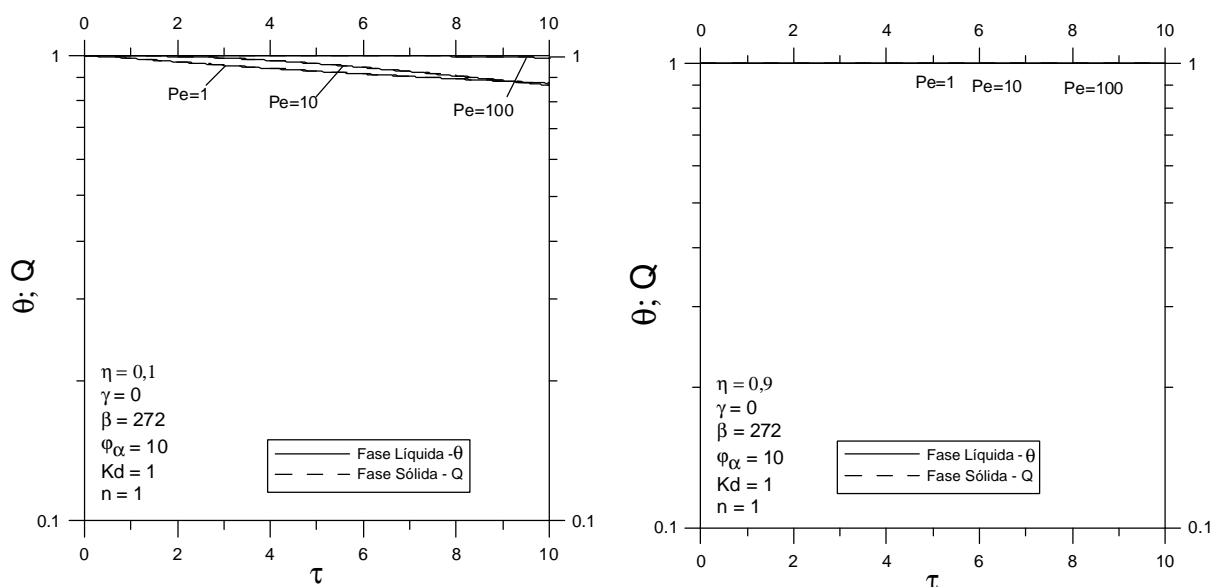


Figura 9.a,b - Resultados de θ e Q para $\gamma = 0$; $b = 272$ e $Pe = 1, 10$ e 100

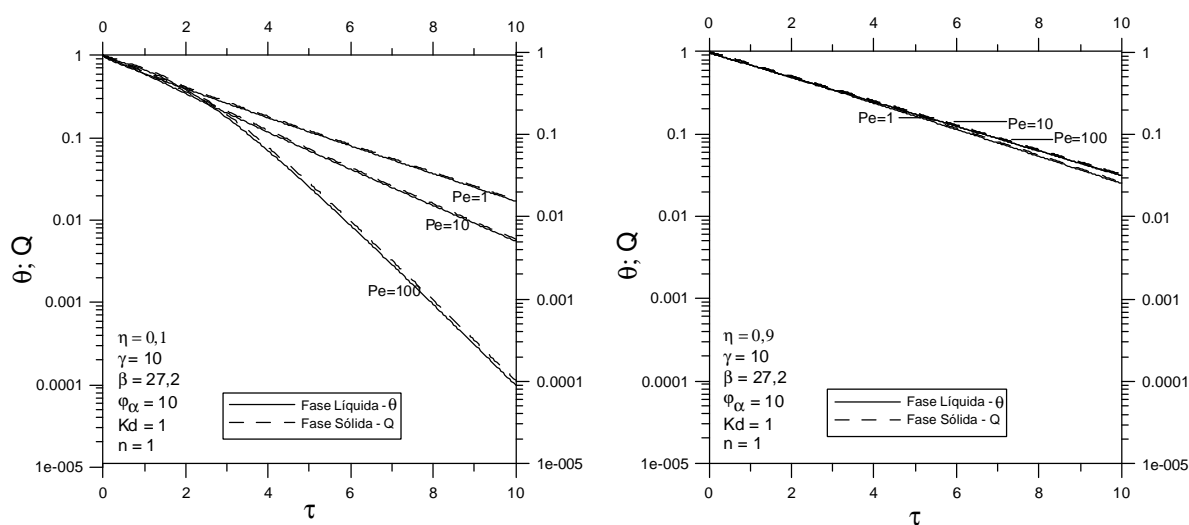
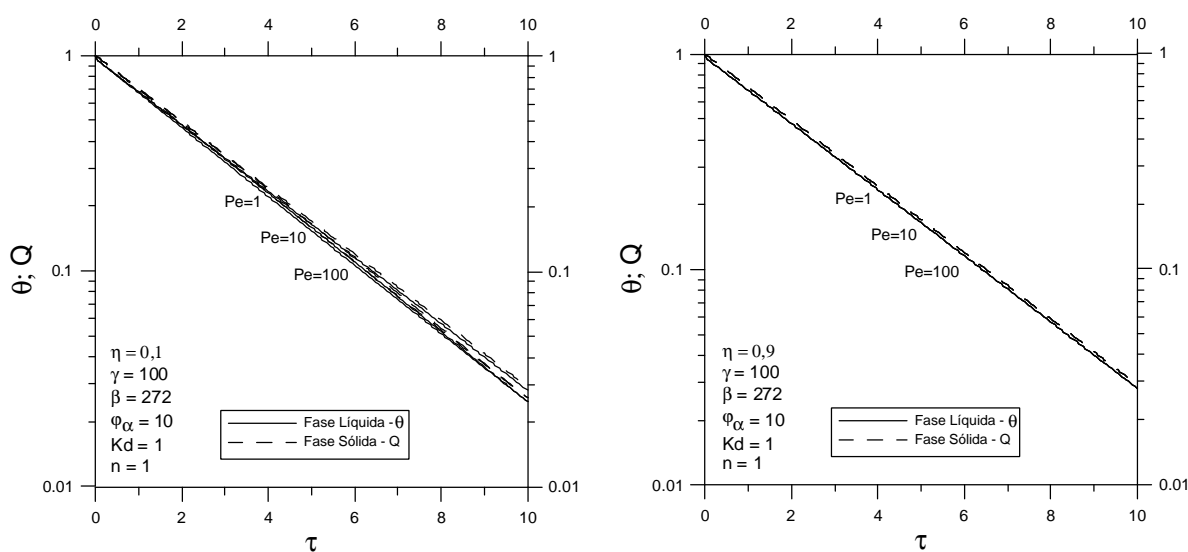
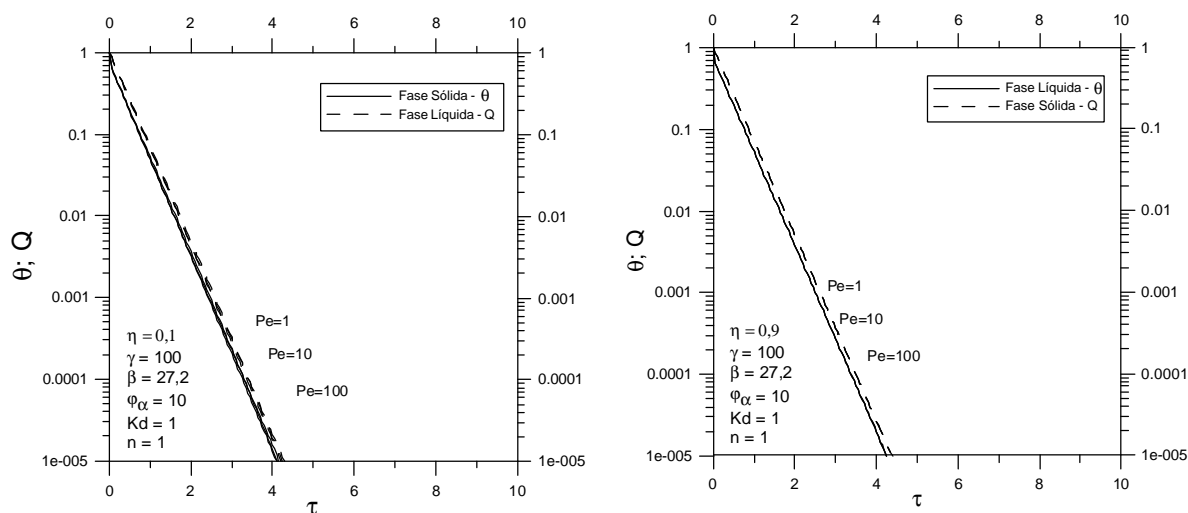
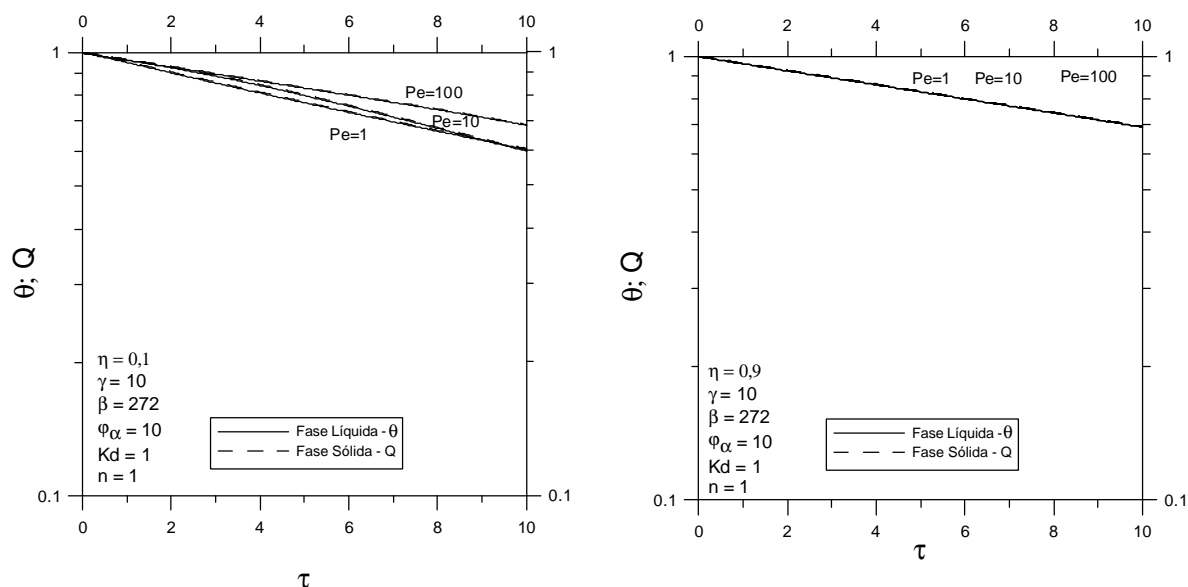


Figura 10.a,b - Resultados de θ e Q para $\gamma = 10$; $b = 27,2$ e $Pe = 1, 10$ e 100



3.2. MODELO A.2: REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE SOLOS COM DECAIMENTO DE ORDEM “n” E TAXA DE DESORÇÃO NÃO-LINEAR

De modo semelhante ao Modelo A.1, desenvolveu-se um modelo não-linear para o transporte de contaminantes em solos onde a principal diferença neste modelo encontra-se na taxa de desorção, onde empregou-se uma taxa não-linear baseada na isoterma de Langmuir-Freundlich e uma taxa de reação de ordem n.

Como para o modelo A.1, a porção do aquífero subterrâneo a ser modelado (volume de controle) é limitada pelos poços de injeção e extração (Figura 3). Assume-se que o aquífero está saturado pelo contaminante, que a concentração na fase líquida e sólida estão em equilíbrio e ela é uniforme ao longo do volume de controle, assim como as seguintes hipóteses simplificadoras do problema que são adotadas para o desenvolvimento do modelo:

- O meio poroso é considerado macroscopicamente homogêneo, sem necessidade de conhecimento da geometria dos agregados;
- O efluente percola no meio com uma velocidade média constante;
- O modelo é unidimensional;
- Processo isotérmico e isobárico;
- A água de extração entra isenta de contaminantes;
- Admite-se que o contaminante em solução tenha uma taxa de degradação dada por KC^n (reação de ordem n);
- Ocorre desorção do contaminante a uma taxa não-linear;
- Porosidade do leito constante;
- Propriedades físicas constantes;
- Partícula microporosa (adsorção ocorre somente na superfície da partícula);
- O comprimento do volume de controle é suficientemente grande, de modo que a condição

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_L = 0, \text{ seja satisfeita.}$$

Com as hipóteses listadas acima, as equações governantes do problema de remoção de contaminantes e as suas respectivas condições iniciais e de contorno são dadas por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{r_s}{e} \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - KC^n; 0 < x < L \text{ e } t > 0 \quad (3.30)$$

$$C(x,0) = C_0; 0 \leq x \leq L \quad (3.31)$$

$$-D_L \frac{\partial C}{\partial x} + uC = 0; \text{ em } x = 0 \text{ e } t > 0 \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0; \text{ em } x = L \text{ e } t > 0 \quad (3.33)$$

onde $\frac{\partial q}{\partial t}$ pode ser calculado de acordo com o modelo de Langmuir por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_m (q_{eq} - q) \quad (3.34)$$

$$q(x,0) = q_0 \quad (3.35)$$

$$q_{eq} = \frac{b' q_{max} C}{1 + bC} \quad (3.36)$$

onde:

C = concentração de contaminantes na fase aquosa (massa de contaminante/volume de água)

q = Concentração adsorvida (massa de contaminante/massa de sólido)

q_{eq} = Concentração adsorvida de equilíbrio

q_{max} = Concentração adsorvida máxima possível

b' = Constante de Langmuir

t = variável temporal

x = distância

ρ_s = densidade mássica (massa de sólido/volume total)

ε = porosidade (volume de água/volume total)

D_L = coeficiente de dispersão mecânica (área/tempo)

u = velocidade intersticial (volume da água/área porosa / tempo)

K_m = coeficiente de distribuição de equilíbrio (volume da água/massa do sólido)

Definindo-se os seguintes grupos adimensionais,

$\mathbf{q} = \frac{C}{C_o}$ (a)	$\mathbf{t} = \frac{ut}{L}$ (d)	$\mathbf{g} = \frac{KLC_o^{n-1}}{u}$ (g)	$Q_{\max} = \frac{q_{\max}}{q_o}$ (j)	(3.37)
$Q = \frac{q}{q_o}$ (b)	$Pe = \frac{uL}{D_L}$ (e)	$Q_{eq} = \frac{q_{eq}}{q_o}$ (h)		
$\mathbf{h} = \frac{x}{L}$ (c)	$\mathbf{b} = \frac{r_s q_o}{eC_o}$ (f)	$\mathbf{j}_{Km} = \frac{K_m L}{u}$ (i)	$b = C_o b'$ (k)	

resulta a seguinte formulação adimensional

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{t}} + \mathbf{b} \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{t}} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} - \mathbf{g} \mathbf{q}^n \\ \mathbf{t} = 0 \Rightarrow \mathbf{q} = 1 \\ \mathbf{h} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} - Pe \mathbf{q} = 0 \\ \mathbf{h} = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} = 0 \end{array} \right. \quad (3.38.a-d)$$

onde $\frac{\partial Q}{\partial \mathbf{t}}$, após a adimensionalização, resulta em:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{j}_{Km} (Q_{eq} - Q) \\ \mathbf{t} = 0 \Rightarrow Q = 1 \end{array} \right. \quad (3.39.a,b)$$

$$Q_{eq} = \frac{b Q_{\max} \mathbf{q}}{1 + b \mathbf{q}} \quad (3.40)$$

A concentração máxima pode ser obtida por meio da Equação 3.37.j.

3.2.1. Metodologia de Solução - GITT

Para se obter a solução do problema via GITT, será adotado o seguinte problema auxiliar:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \mathbf{y}_i}{d\mathbf{h}^2} + \mathbf{m}_i^2 \mathbf{y}_i = 0; 0 < \mathbf{h} < 1 \\ \frac{d\mathbf{y}_i}{d\mathbf{h}} - Pe \mathbf{y}_i = 0; \mathbf{h} = 0 \\ \left. \frac{d\mathbf{y}_i}{d\mathbf{h}} \right|_{\mathbf{h}=1} = 0 \end{array} \right. \quad (3.41.a-c)$$

onde as autofunções, autovalores e normas são dados a seguir:

$$\mathbf{y}_i(\mathbf{h}) = \cos[\mathbf{m}_i(1 - \mathbf{h})] \quad (3.42)$$

$$\mathbf{m}_i \operatorname{sen}(\mathbf{m}_i) = Pe \cos(\mathbf{m}_i) \quad (3.43)$$

$$N_i = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{m}_i^2 + Pe^2 + Pe}{\mathbf{m}_i^2 + Pe^2} \quad (3.44)$$

As autofunções \mathbf{y}_i do problema auxiliar gozam da seguinte propriedades de ortogonalidade

$$\int \mathbf{y}_i \mathbf{y}_j dx = \begin{cases} 0, se i \neq j \\ N_i, se i = j \end{cases} \quad (3.45)$$

e a autofunção normalizada é dada por:

$$\tilde{\mathbf{y}}_i = \frac{\mathbf{y}_i}{\sqrt{N_i}} \quad (3.46)$$

o problema de autovalor adotado, permitirá a definição do seguinte par transformada inversa para a concentração na fase aquosa

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\mathbf{q}}_i(\mathbf{t}) = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \mathbf{q}(\mathbf{h}, \mathbf{t}) d\mathbf{h} \\ \mathbf{q}(\mathbf{h}, \mathbf{t}) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \tilde{\mathbf{q}}_i(\mathbf{t}) \end{array} \right. \quad (3.47)$$

para a concentração na fase sólida Q, também será usada a autofunção \tilde{y}_i , definido no problema (Equação 3.41.a-c). Com isso, o par Transformada-Inversa para o potencial Q será dado por:

$$\begin{cases} \tilde{Q}_i(t) = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) Q(\mathbf{h}, t) d\mathbf{h} \\ Q(\mathbf{h}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{y}_i(\mathbf{h}) \tilde{Q}_i(t) \end{cases} \quad (3.48)$$

Agora será realizada a Transformada Integral da EDP (Equação 3.38.a), para isso, esta equação será multiplicada por $\tilde{y}_i(\mathbf{h})$ e integrada no domínio. Nos termos onde não for possível transformar, será aplicada a fórmula da inversa com um índice distinto.

$$\int_0^1 \left\{ \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \mathbf{b} \frac{\partial Q_i}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} - \mathbf{g} \mathbf{q}^n \right\} \tilde{y}_i(\mathbf{h}) d\mathbf{h} \quad (3.49)$$

$$\frac{d\tilde{\mathbf{q}}_i}{dt} + \mathbf{b} \frac{dQ_i}{dt} = \frac{-\mathbf{m}_i^2}{Pe} \tilde{\mathbf{q}}_i - \sum_{j=1}^{\infty} A_{ij} \tilde{\mathbf{q}}_j - \mathbf{g} \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) \mathbf{q}^n d\mathbf{h} \quad (3.50)$$

onde,

$$A_{ij} = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) \frac{d\tilde{y}_j}{d\mathbf{h}} d\mathbf{h} \quad (3.51)$$

$$\tilde{\mathbf{q}}_i(0) = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) d\mathbf{h} = f_i \quad (3.52)$$

desta forma, o problema transformado e sua condição inicial é dado por:

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{\mathbf{q}}_i}{\partial t} = \frac{-\mathbf{m}_i^2}{Pe} \tilde{\mathbf{q}}_i - \sum_{j=1}^{\infty} A_{ij} \tilde{\mathbf{q}}_j(t) - \mathbf{g} B_i - \mathbf{b} \frac{d\tilde{Q}_i}{dt} \\ \tilde{\mathbf{q}}_i(0) = \tilde{f}_i \end{cases} \quad (3.53)$$

onde,

$$\tilde{f}_i = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) d\mathbf{h} \quad (3.54)$$

$$B_i = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) \mathbf{q}^n d\mathbf{h} \quad (3.55)$$

$$\mathbf{y}_i(\mathbf{h}) = \cos[\mathbf{m}_i(1-\mathbf{h})] \quad (3.56)$$

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{y}_i \tilde{\mathbf{q}}_j \quad (3.57)$$

$$A_{ij} = \int_0^1 \tilde{y}_i \tilde{y}_j d\mathbf{h} \quad (3.58)$$

Procedendo de forma semelhante a anterior, se realizará a transformada integral da Equação 3.39.a, de onde resulta

$$\int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) \left\{ \frac{\partial Q}{\partial t} = \mathbf{j}_{Km} (Q_{eq} - Q) \right\} d\mathbf{h} \quad (3.59)$$

$$\frac{d\tilde{Q}_i}{dt} = \mathbf{j}_{Km} (\tilde{Q}_{eqi} - \tilde{Q}_i) \quad (3.60)$$

$$\tilde{Q}_i(0) = f_i \quad (3.61)$$

onde:

$$\tilde{Q}_{eqi} = \int_0^1 \tilde{y}_i \frac{bQ_{\max} \mathbf{q}}{1+b'\mathbf{q}} d\mathbf{h} \quad (3.62)$$

3.2.2. Resultados e Discussões

Após obtido o sistema infinito e acoplado de equações diferenciais ordinárias, foi desenvolvido um código computacional em linguagem de programação Fortran 90/95 e executado em um microcomputador Pentium 1,4GHz, 128Mb de memória

RAM do Laboratório de Simulação de Processos do DEQAL-CT/UFPA. O sistema diferencial resultante da GITT foi resolvido utilizando a rotina IVPAG da biblioteca científica do programa. Nesta rotina foi utilizado o método de Gear para sistemas rígidos (Stiff) com tolerância de solução de 10^{-7} (IMSL, 1989).

Para cálculo do modelo, utilizaram-se os seguintes parâmetros (Tabela 10)

Tabela 10 - Parâmetros utilizados para cálculo do modelo A.2

Parâmetro		Valores
		Fry <i>et al</i> (1993)
ε		0, 4
D_L		0.1m ² /d
u		0.1m/d
L		10m
K		0; 0.01; 0.1; 1; 10 d ⁻¹
α		0; 0.01; 0.1; 1 d ⁻¹
τ		10d
K_d		1 ml/g
n		1 e 2
Adimensional	ϕ_{KM}	1 e 100
	g	0; 10 e 100
	b	2,7 e 270
	h	0.1; 0.5 e 0.9
	b	0 e 1
	Pe	1, 10 e 100

Inicialmente, o sistema foi truncado e uma análise de convergência foi realizada para alguns casos de parâmetros da Tabela 10. Na Figura 14, estão dispostas as combinações de parâmetros para a análise de convergência. Na Tabela 11, encontram-se os parâmetros que foram mantidos fixos na análise de convergência

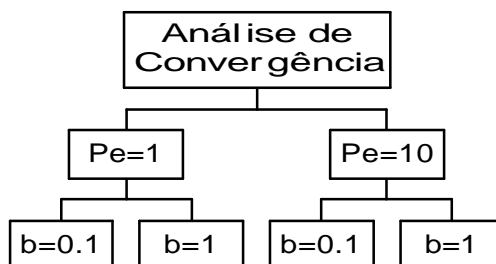


Figura 14 - Planejamento para verificação da convergência do modelo A.2.

Tabela 11 - Parâmetros fixos empregados na análise de convergência do modelo A.2

Parâmetro	Significado físico	Valor
τ	Tempo Adimensional	10
ϕ_{KM}	Coefficiente de Adsorção	100
b	Densidade do Solo	2,7
n	Parâmetro experimental de Langmuir	1
γ	Coefficiente de Degradação	1

Na análise, avalia-se o número de termos necessários para que se obtenha a convergência dos resultados para o 4º dígito significativo, observando os resultados de concentração na fase líquida e sólida (Tabela 12 a 15). Verificou-se para todos os casos analisados uma rápida convergência dos resultados, onde o tempo máximo necessário para cálculo foi de 500s (tempo de CPU).

Nas Tabelas de 12 a 15 são apresentados os resultados da análise de convergência. Na tabela 12 são dispostos os valores de $Pe=1$ e $b=0,1$, onde verifica-se uma rápida convergência para todos os parâmetros atingindo-se a convergência na 4ª casa decimal com 10 termos. Excetuando-se para $\tau=1$ e $\eta=0,1$, onde se obteve a convergência com 20 termos. Situação semelhante ocorre para o mesmo valor de Pe , quando $b=1$, com uma rápida convergência para a maioria das posições, atingindo a 4ª casa decimal com 10 termos. Novamente, alguns casos específicos necessitam de um cálculo mais elaborado para se atingir a devida convergência, como para $\tau=1$ e $\eta=0,1$ e $\eta=0,5$, onde ela se dá com 30 termos.

A tabela 14 apresenta os resultados para $Pe=10$ e $b=0,1$, sendo que a influência de Pe na resolução já passa a ser percebida. Já são poucos os casos em que se tem uma rápida convergência ($NT= 10-20$) apenas quando $\eta=1$, para θ , e $\eta=9$, para Q em ambos os termos. A situação mais crítica ocorre para $\eta=0,5$, para $\tau=1$ e 5, onde são necessários 30 termos para se atingir a convergência necessária.

Concluindo-se a análise, chega-se à Tabela 15, onde tem os resultados de $Pe=10$ e $b=1$. Apesar de todos os resultados, quando $\tau=9$, apresentarem rápida convergência ($NT=10-20$), para $\tau=1$, tem-se o caso mais crítico para Q , quando $\tau=1$ e $\eta=0,1$, onde se tem a necessidade de 70 termos para se obter a devida convergência na 4ª casa decimal

Dessa forma, com a realização da análise, truncou-se a série em 80 termos para maior segurança nos cálculos.

Tabela 12 - Análise de convergência do modelo A.2 para $Pe = 1$ e $b = 0,1$

Parâmetros		Pe = 1; b = 0,1					
$\tau = 1$							
NT	$\eta = 0,1$		$\eta = 0,5$		$\eta = 0,9$		
	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	
10	0,4383	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
20	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
30	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
40	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
50	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
60	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
70	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
80	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
90	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
100	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
110	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
120	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
130	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
140	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
150	0,4384	0,4647	0,5700	0,5965	0,6375	0,6627	
$\tau = 9$							
NT	$\eta = 0,1$		$\eta = 0,5$		$\eta = 0,9$		
	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	
10	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
20	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
30	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
40	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
50	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
60	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
70	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
80	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
90	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
100	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
110	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
120	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
130	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
140	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	
150	0,0051	0,0057	0,0067	0,0075	0,0076	0,0084	

Tabela 13 - Análise de convergência do modelo A.2 para $Pe = 1$ e $b = 1$

Parâmetros		Pe = 1; b = 1				
$\tau = 1$						
NT	$\eta = 0,1$		$\eta = 0,5$		$\eta = 0,9$	
	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)
10	0,3853	0,5593	0,4960	0,6661	0,5513	0,7137
20	0,3853	0,5587	0,4960	0,6658	0,5513	0,7135
30	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
40	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
50	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
60	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
70	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
80	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
90	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
100	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
110	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
120	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
130	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
140	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
150	0,3853	0,5588	0,4960	0,6659	0,5513	0,7135
$\tau = 9$						
NT	$\eta = 0,1$		$\eta = 0,5$		$\eta = 0,9$	
	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)
10	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
20	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
30	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
40	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
50	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
60	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
70	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
80	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
90	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
100	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
110	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
120	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
130	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
140	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415
150	0,0142	0,0281	0,0187	0,0368	0,0211	0,0415

Tabela 14 - Análise de convergência do modelo A.2 para $Pe = 10$ e $b = 0,1$

Parâmetros		Pe = 10; b = 0,1				
$\tau = 1$						
NT	$\eta = 0,1$		$\eta = 0,5$		$\eta = 0,9$	
	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)
10	0,1803	0,1978	0,6405	0,6666	0,7479	0,7677
20	0,1803	0,1977	0,6407	0,6668	0,7480	0,7677
30	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
40	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
50	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
60	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
70	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
80	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
90	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
100	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
110	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
120	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
130	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
140	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
150	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
$\tau = 9$						
NT	$\eta = 0,1$		$\eta = 0,5$		$\eta = 0,9$	
	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)
10	0,1803	0,1978	0,6405	0,6666	0,7479	0,7677
20	0,1803	0,1977	0,6407	0,6668	0,7480	0,7677
30	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
40	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
50	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
60	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
70	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
80	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
90	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
100	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
110	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
120	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
130	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
140	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677
150	0,1803	0,1977	0,6408	0,6669	0,7480	0,7677

Tabela 15 - Análise de convergência do modelo A.2 para $Pe = 10$ e $b = 1$

Parâmetros		Pe = 10; b = 1				
$\tau = 1$						
NT	$\eta = 0,1$		$\eta = 0,5$		$\eta = 0,9$	
	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)
10	0,1762	0,3033	0,5445	0,7087	0,6698	0,8044
20	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8043
30	0,1763	0,3030	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
40	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
50	0,1763	0,3030	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
60	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
70	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
80	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
90	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
100	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
110	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
120	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
130	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
140	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
150	0,1763	0,3029	0,5448	0,7088	0,6699	0,8044
$\tau = 9$						
NT	$\eta = 0,1$		$\eta = 0,5$		$\eta = 0,9$	
	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)	$\theta (C/Co)$	Q (q/qo)
10	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
20	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
30	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
40	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
50	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
60	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
70	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
80	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
90	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
100	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
110	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
120	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
130	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
140	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212
150	0,0003	0,0006	0,0029	0,0059	0,0106	0,0212

Para análise dos parâmetros, avaliou-se a influência de n (ordem da reação de degradação), j_{KM} (influência da adsorção), b (parâmetro experimental de Langmuir), β (influência do empacotamento do solo) e Pe (influência da velocidade do fluido de remoção), sendo os resultados apresentados nas Figuras 15 a 30.

As figuras apresentam uma condensação dos resultados obtidos, visando uma análise da influência de todos os parâmetros estudados. Dessa forma, é apresentada na Tabela 16 a variação dos mesmos para melhor entendimento das figuras. Verifica-se que cada figura já contém os resultados obtidos para $Pe=1, 10$ e 100 ; $b = 2,7$ e 270 nas posições $h = 0,1; 0,5$ e $0,9$. Para esta análise, o valor de $\gamma = 1$, e se faz necessário citar a diferença de escala para o potencial (eixo das abcissas), sem o qual não seria possível apresentar adequadamente os valores obtidos.

Tabela 16: Variação dos parâmetros analisados por figura para o modelo A.2.

Figura	n	j_{KM}	b	β
15	1	1	0,1	2,7
16	1	1	0,1	270
17	1	1	1	2,7
18	1	1	1	270
19	1	100	0,1	2,7
20	1	100	0,1	270
21	1	100	1	2,7
22	1	100	1	270
23	2	1	0,1	2,7
24	2	1	0,1	270
25	2	1	1	2,7
26	2	1	1	270
27	2	100	0,1	2,7
28	2	100	0,1	270
29	2	100	1	2,7
30	2	100	1	270

a) A Influência da ordem de reação de degradação - n

Como se verifica ao analisar-se as figuras 15 e 23, 16 e 24, 17 e 25 e 18 e 26, 19 e 27, 20 e 28, 21 e 29, 22 e 30, não existe nenhuma variação gráfica dos resultados para valores de reação iguais a 1 e 2, onde se verifica que a ordem da reação não influencia no processo de remoção de contaminantes. A partir de uma análise direta da equação 3.37g: $g = \frac{KLC_o^{n-1}}{u}$, observa-se que quando $n=1$, γ não depende da concentração inicial (C_o), já quando $n=2$, existe uma relação linear entre γ e C_o .

b) A Influência do número de Peclet - Pe.

O número de Peclet é fortemente influenciado pelo empacotamento do solo (\mathbf{b}), que pode ser verificado comparando-se as Figuras 15.a-b e 17.a-b. Observa-se que grandes velocidades do fluido de remoção ($Pe = 100$) só terão grandes efeitos quando ocorrer maior porosidade no solo ($\mathbf{b} = 2,7$), uma vez que a passagem do mesmo é facilitada pela maior quantidade de espaços vazios. No caso inverso (Figura 16.a.b; 20.a.b), tem-se uma atrito maior do fluido com as partículas do solo (devido a maior compactação do solo), gerando baixas remoções.

c) A Influência da adsorção - ϕ_{KM}

ϕ_{KM} representa a influência da adsorção no sistema modificado. Sua variação também é influenciada por valores β , já que a maior compactação do solo dificulta a passagem por seus espaços vazios. Comparando-se as Figuras 15.a.b e 19.a.b, verifica-se que variando apenas os valores de \mathbf{j}_{KM} , tem-se uma maior remoção de contaminante, obtendo-se θ e $Q = 10^{-5}$ em $\tau \cong 2$ (Figura 19.a), enquanto a situação para $\mathbf{j}_{KM} = 1$, a remoção irá ocorrer apenas para $\tau > 10$.

Outra característica que se observa ao se comparar os valores de \mathbf{j}_{KM} é a influência no equilíbrio de remoção, isto é, a paridade entre as linhas de θ (linha cheia) e Q (linha tracejada), isso se verifica ao comparar-se as Figuras 17.a.b e 20.a.b. A Figura 17.a apresenta as curvas de mesmo Pe com mesma inclinação, porém não agrupadas, sendo que na Figura 17.b, elas se agrupam em curvas para θ e curvas de Q . Já na Figura 20.a, cujo $\mathbf{j}_{KM} = 100$, as curvas já são agrupadas para Pe, evidenciando o equilíbrio que ocorre devido a rápida desorção que ocorre, e na Figura 20.b, as curvas se apresentam sobrepostas.

d) A influência de β .

A compactação do solo é o fator crítico para remoção do soluto contaminante do solo. Ao se comparar as Figuras 19.b e 20.b, verifica-se que a melhor remoção ocorre para $Pe = 100$, com $\theta = 10^{-3}$ em $\tau < 6$, já essa mesma curva para $\beta = 270$ não aparece no gráfico, mesmo com a diferença de escala, já que a maior velocidade do fluxo ($Pe = 100$) é impedida de efetuar a remoção devido ao maior empacotamento do solo a remoção só ocorrerá para $Pe = 11$, que só vai permitir a descontaminação para $\tau > 10$.

e) A influência de b

Fica difícil descrever a influência da constante de Langmuir uma vez que ela é um parâmetro experimental característico do sistema avaliado, isto é, não é um elemento de projeto que se possa variá-lo para incrementar a remoção de contaminante.

Como característica do leito, verificando-se as Figuras 19.a e 21.a nota-se que os gráficos apresentam a mesma inclinação, sendo que, pela diferença de escala, $b=0,1$ (Figura 19.a) apresenta melhor remoção, pois para o mesmo tempo ($\tau \cong 2,5$) e $b = 1$ (Figura 21.a) atingirá uma concentração de 10^{-4} , enquanto que $b = 0,1$ chegará a 10^{-5} .

Após a análise gráfica, verifica-se que a melhor situação de remoção ocorre para $\gamma=0$; $\eta = 1$; $j_{KM} = 100$; $b = 0,1$; $\beta = 2,7$ e $Pe = 100$ (Figura 19.a.b), pelos motivos já expostos anteriormente.

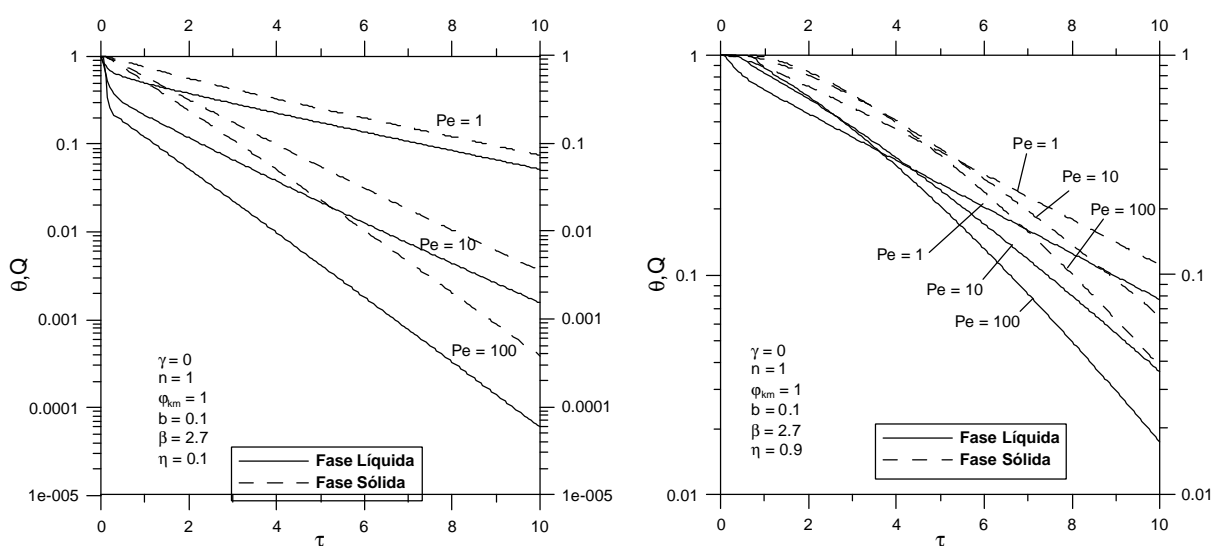


Figura 15.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 0,1$; $b = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100

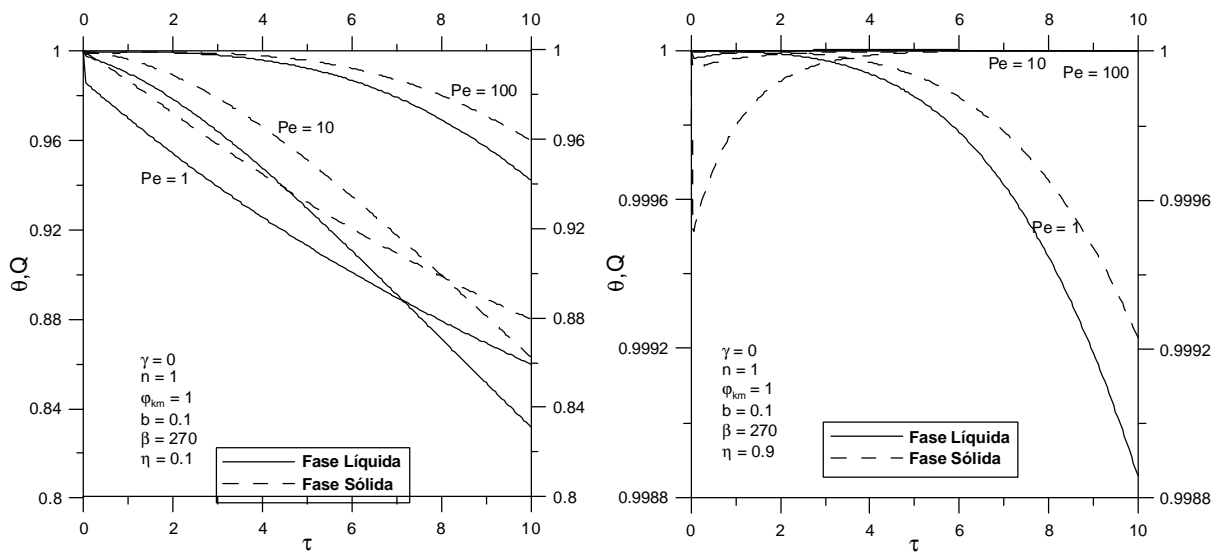


Figura 16.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 0,1$; $b = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100

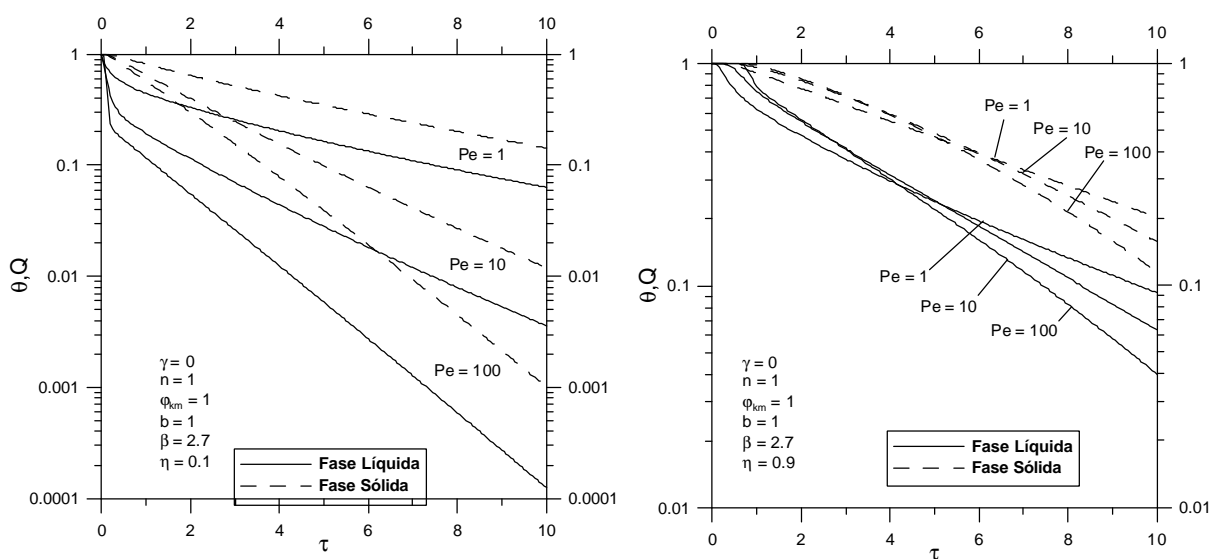


Figura 17.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 1$; $b = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100

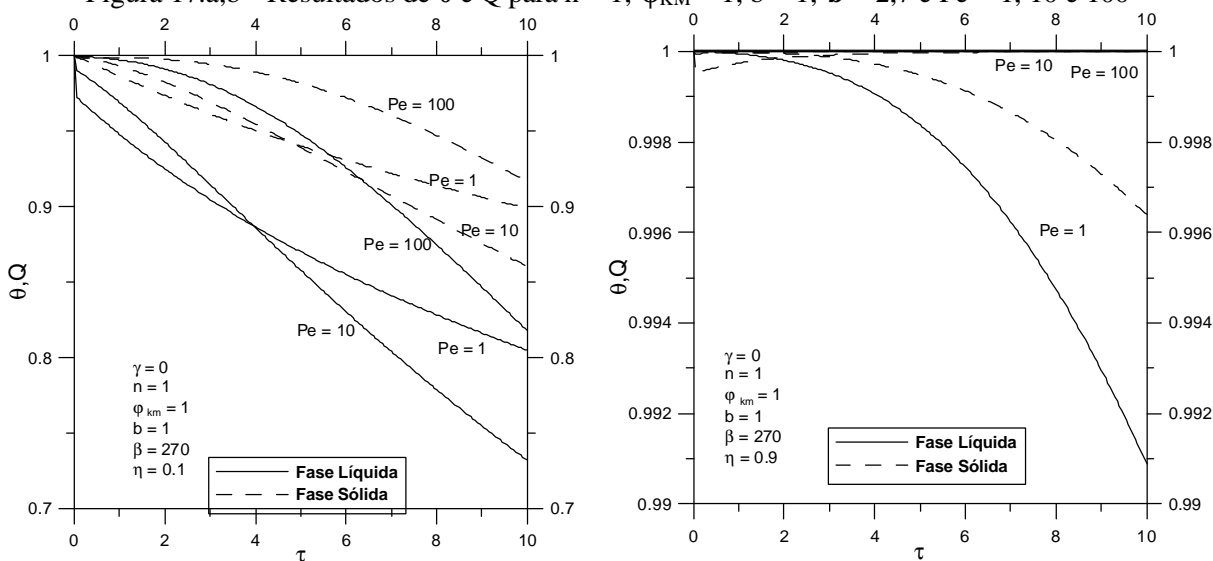


Figura 18.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 1$; $b = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100

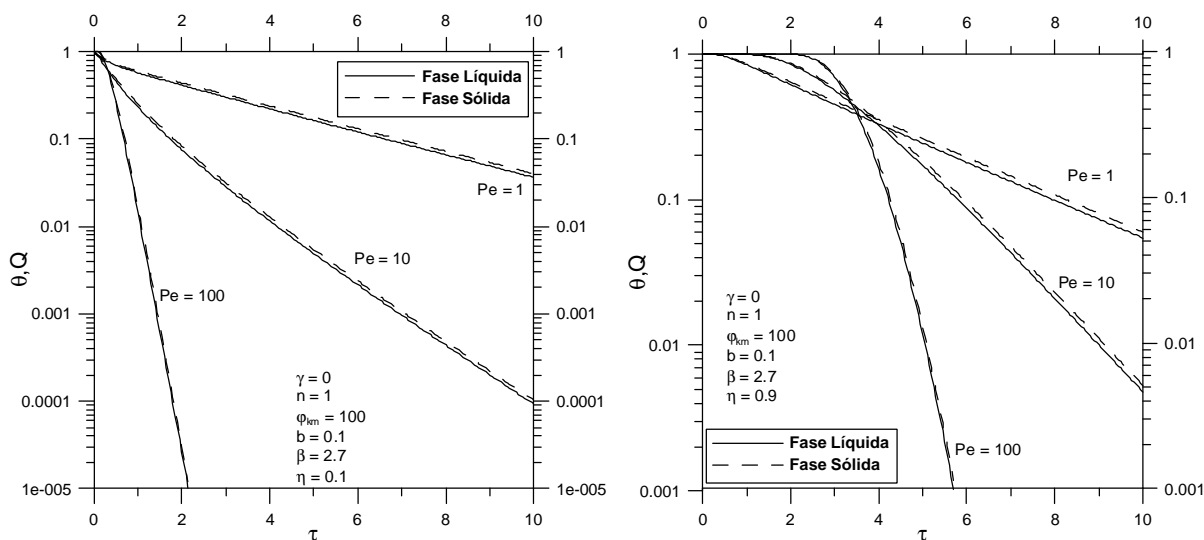


Figura 19.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 0,1$; $\beta = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100

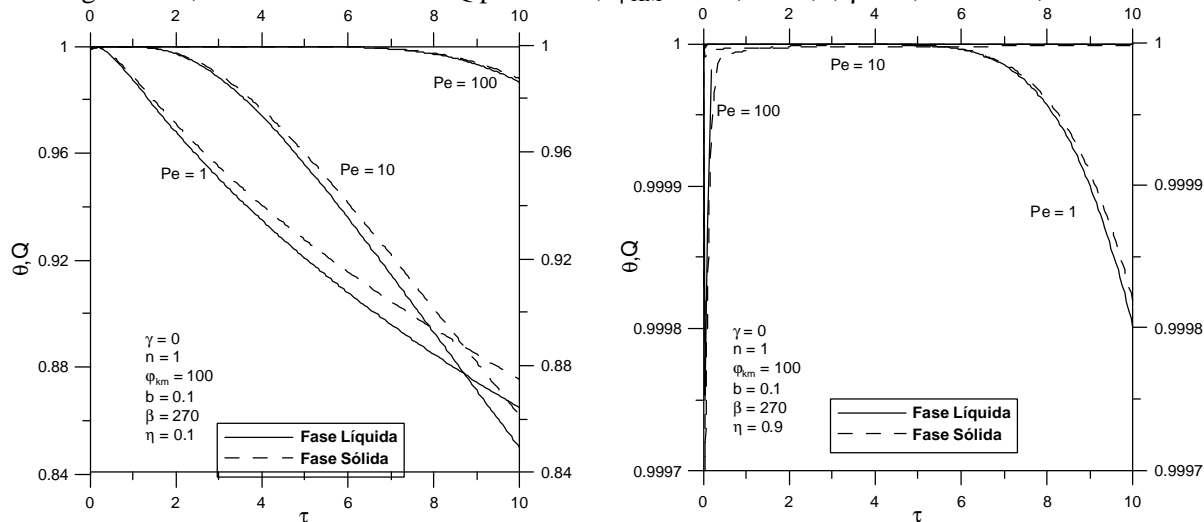


Figura 20.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 0,1$; $\beta = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100

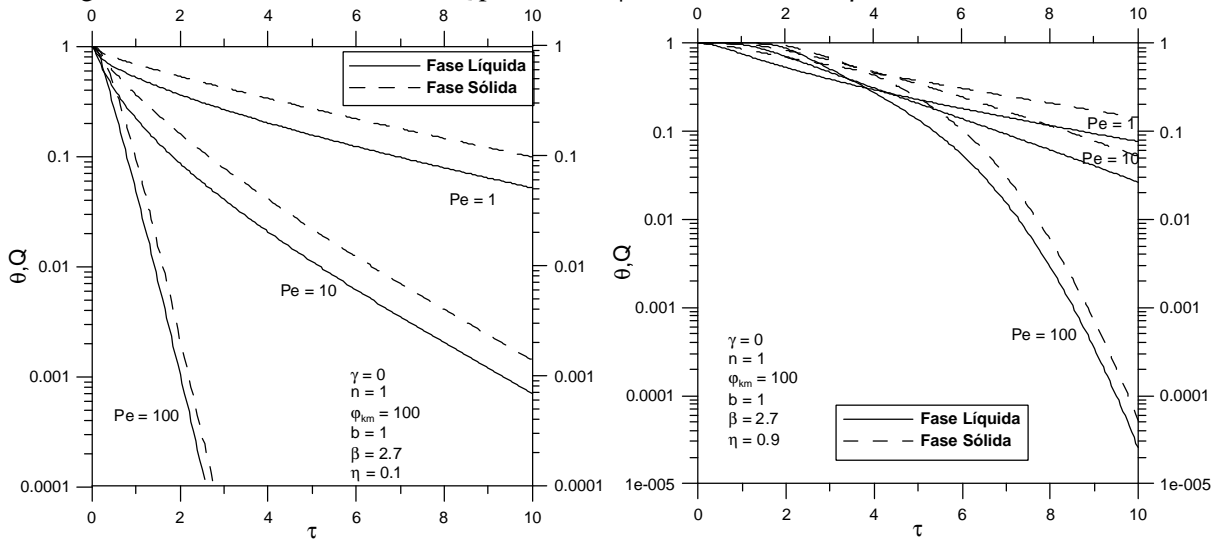


Figura 21.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 1$; $\beta = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100

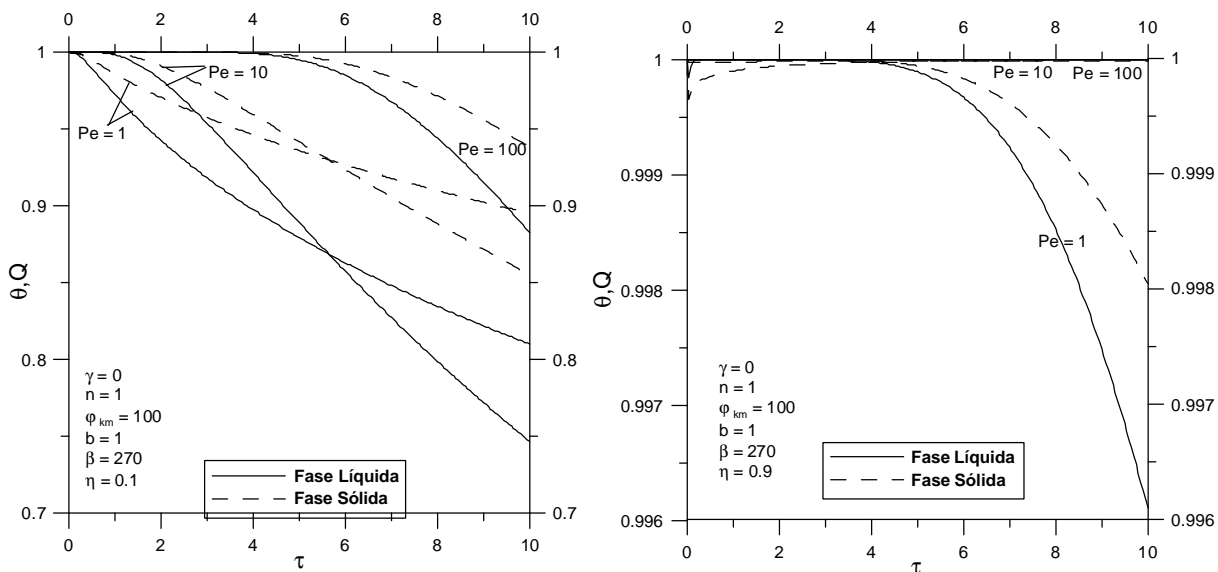


Figura 22.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 1$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 1$; $\beta = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100

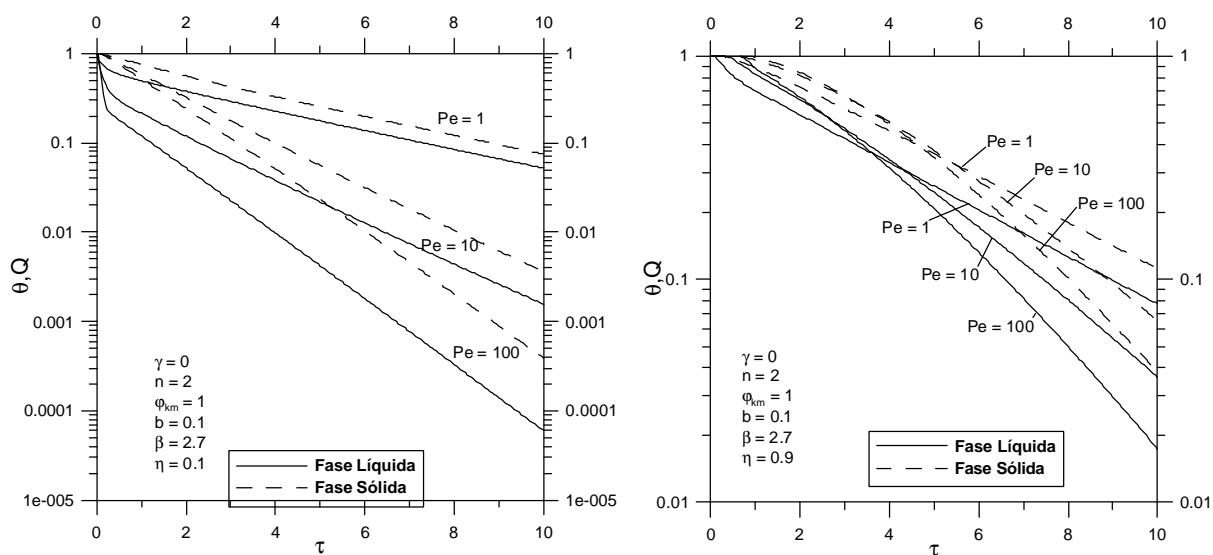


Figura 23.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 0,1$; $\beta = 2,7$ e $Pe = 1, 10$ e 100

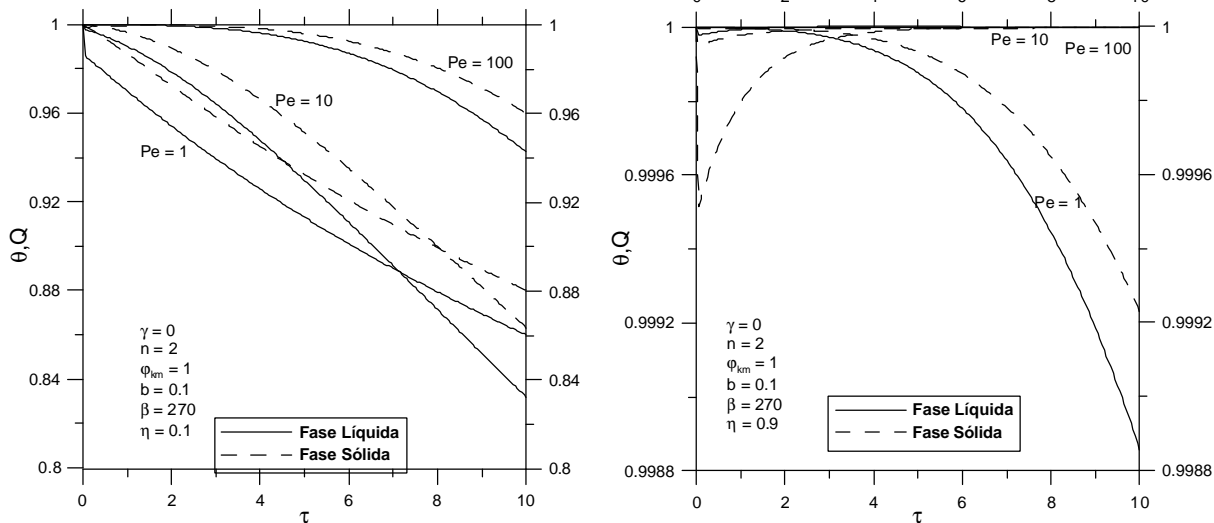


Figura 24.a,b - Resultados de θ e Q para $n = 2$; $\phi_{KM} = 1$; $b = 0,1$; $\beta = 270$ e $Pe = 1, 10$ e 100

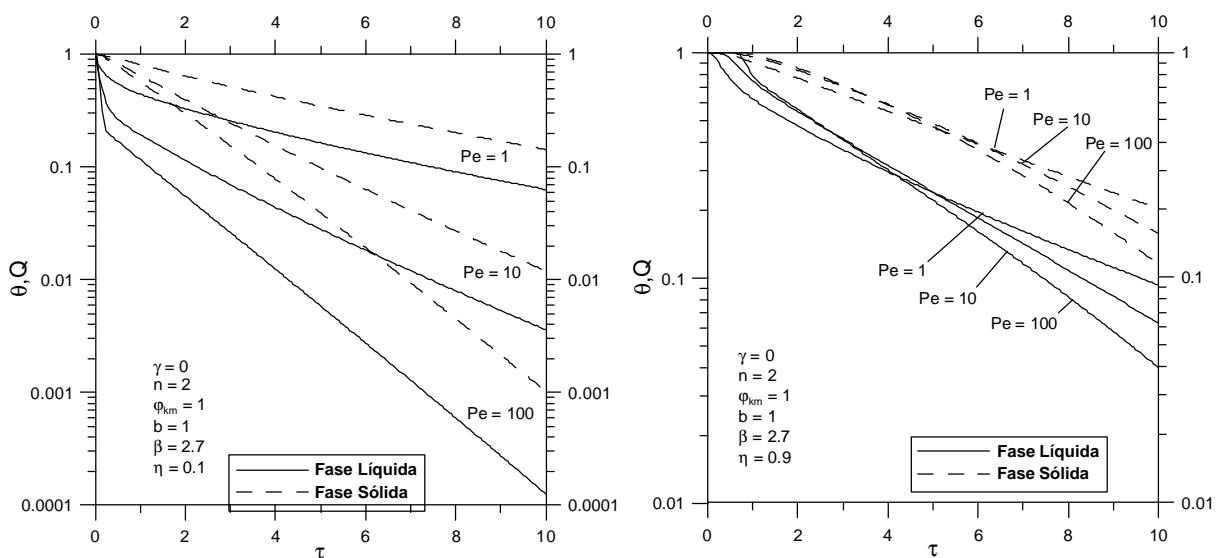


Figura 25.a,b - Resultados de θ e Q para $n=2$; $\phi_{KM}=1$; $b=1$; $\beta=2,7$ e $Pe=1, 10$ e 100

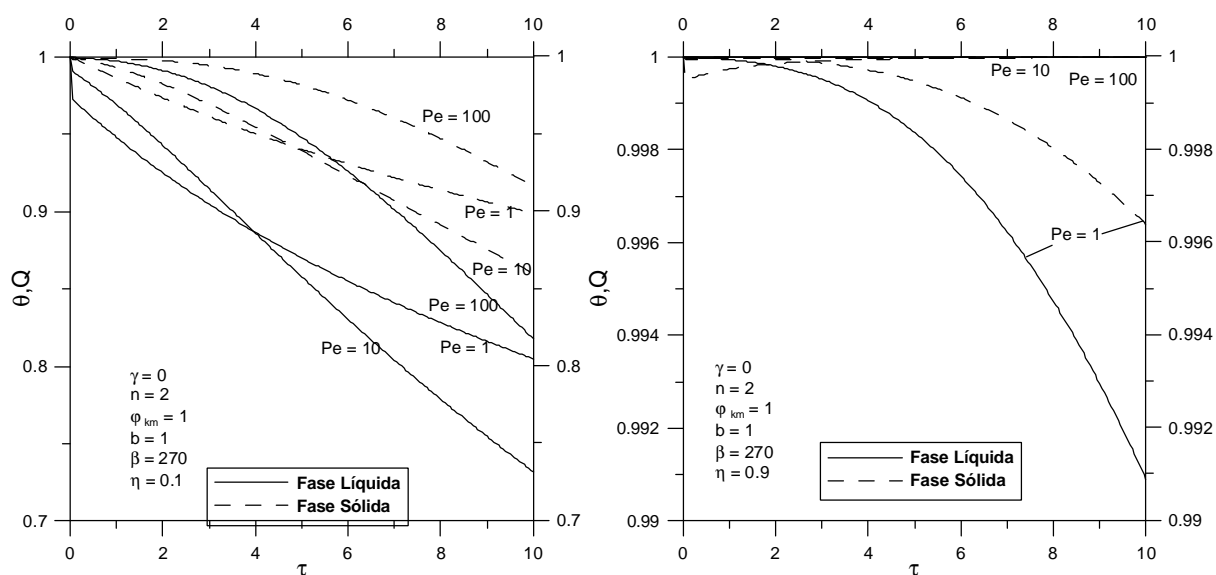


Figura 26.a,b - Resultados de θ e Q para $n=2$; $\phi_{KM}=1$; $b=1$; $\beta=270$ e $Pe=1, 10$ e 100

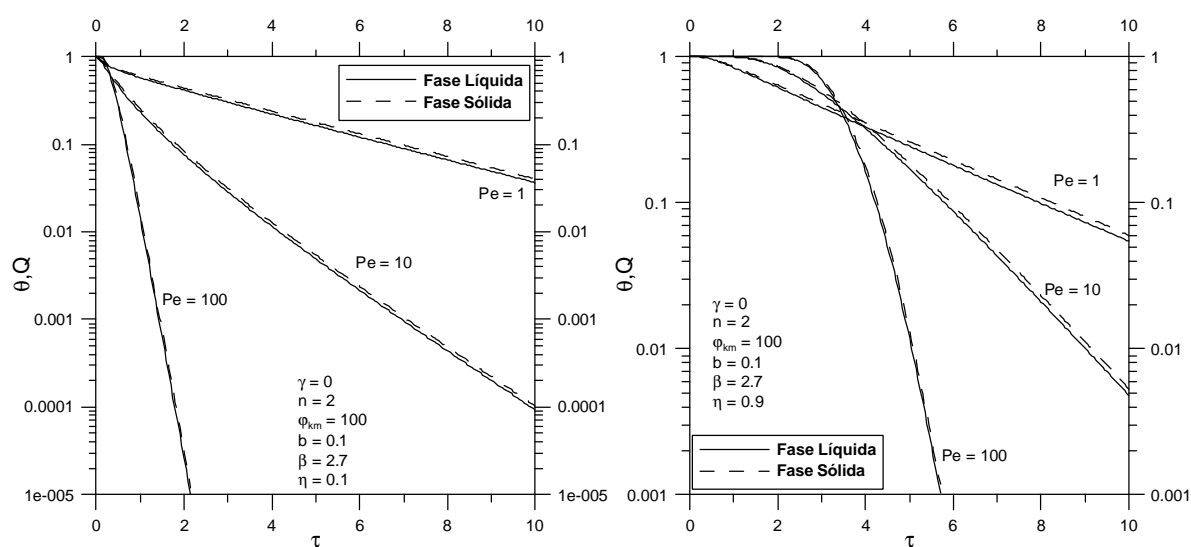


Figura 27.a,b - Resultados de θ e Q para $n=2$; $\phi_{KM}=100$; $b=0,1$; $\beta=2,7$ e $Pe=1, 10$ e 100

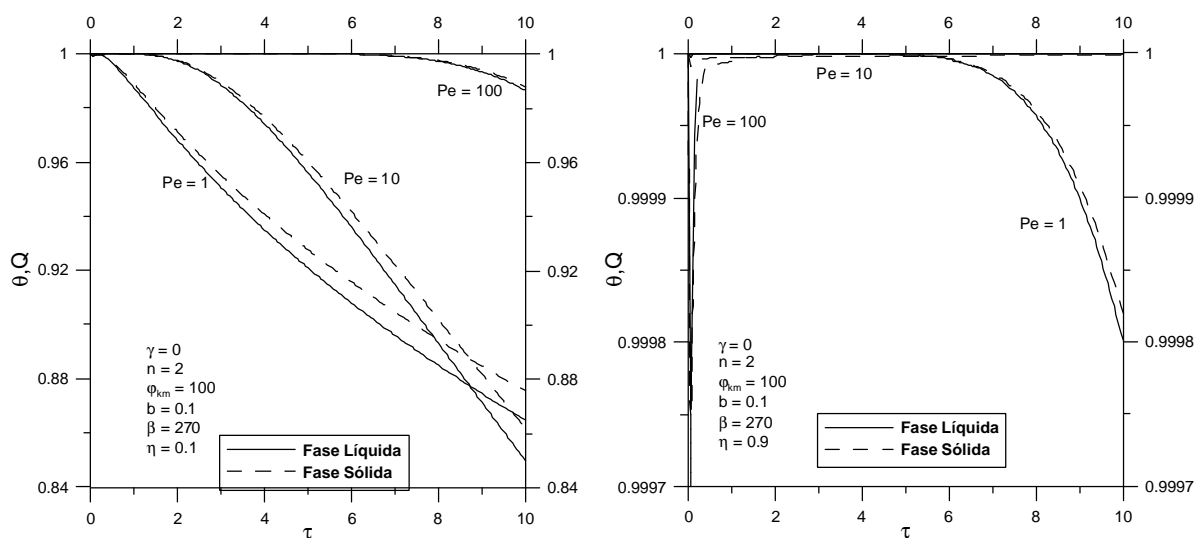


Figura 28.a,b - Resultados de θ e Q para $n=2$; $\phi_{KM}=100$; $b=0,1$; $\beta=270$ e $Pe=1, 10$ e 100

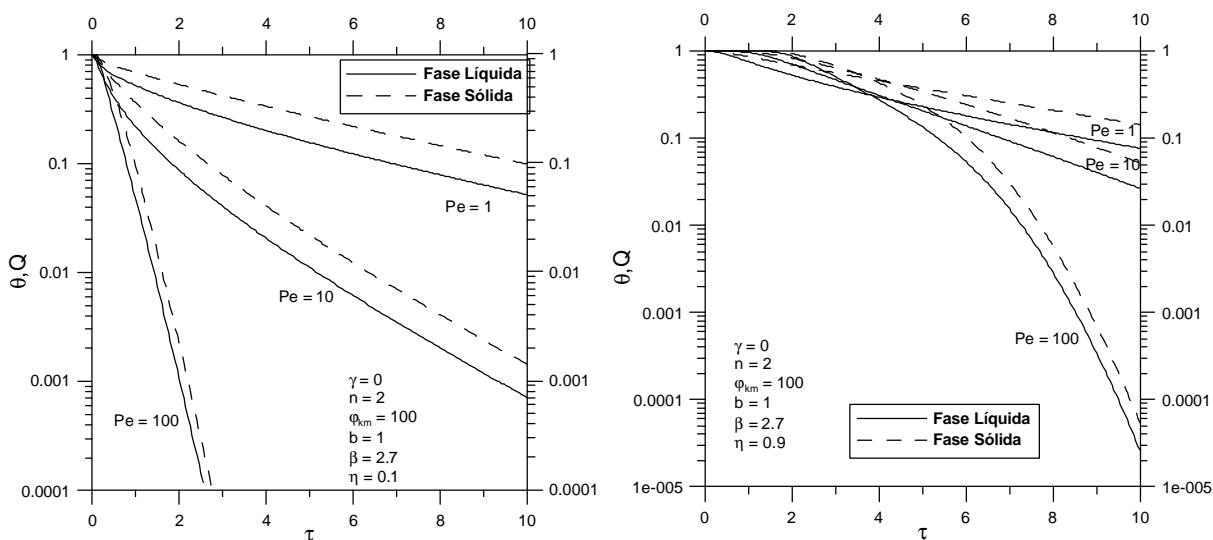


Figura 29.a,b - Resultados de θ e Q para $n=2$; $\phi_{KM}=100$; $b=1$; $\beta=2,7$ e $Pe=1, 10$ e 100

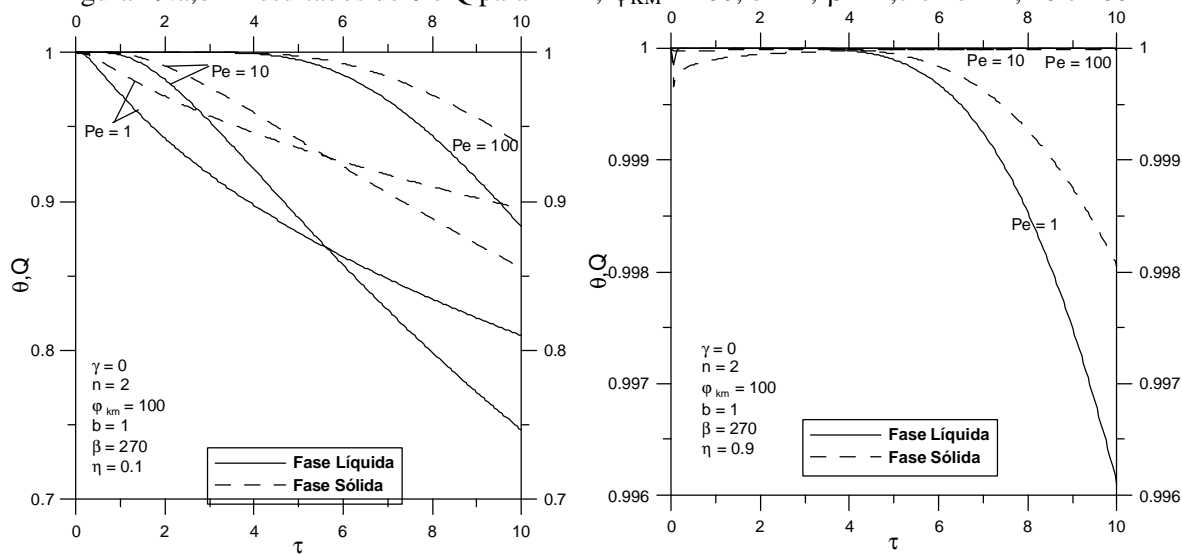


Figura 30.a,b - Resultados de θ e Q para $n=2$; $\phi_{KM}=100$; $b=1$; $\beta=270$ e $Pe=1, 10$ e 100

4. TRATAMENTO DE EFLUENTES- MODELOS DE BIOSORÇÃO EM LEITO FIXO EM CIRCUITO ABERTO

Neste capítulo, será estudado o processo de remoção de contaminantes de efluentes em processo de biosorção, por meio do desenvolvimento de modelos matemáticos. Para isso foram desenvolvidos dois modelos: um baseado na teoria do Equilíbrio Local e outro fundamentado na teoria da Resistência ao Transporte de Massa Dominante. Como metodologia adotada para a solução dos modelos, será aplicada a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT)

4.1. MODELO B.1 - BIOSORÇÃO EM LEITO FIXO EM FUNÇÃO DO RÁPIDO EQUILÍBRIO LOCAL

Com o objetivo de estudar o processo de remoção de contaminantes de efluentes líquidos, desenvolveu-se um modelo matemático para o transporte de massa (contaminante) em meio poroso visando a retirada do composto da fase líquida. Para uma situação específica de contaminação, este modelo deve ser capaz de prever a remoção do contaminante empregando-se o processo de biosorção, de acordo com o esquema da figura 31.

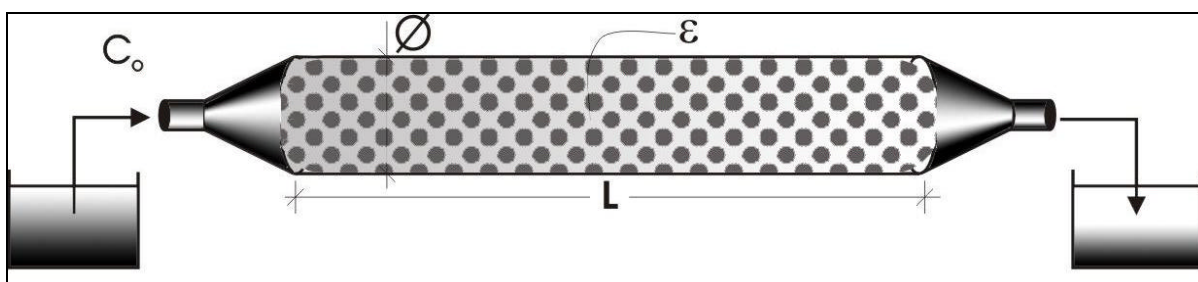


Figura 31 - Desenho esquemático de um sistema de tratamento de efluentes com células imobilizadas.

O modelo matemático desenvolvido para representar a biosorção de contaminantes na coluna de leito fixo foi obtido a partir de um balanço de massa em um volume de controle infinitesimal da coluna para as fases líquida e sólida, respectivamente. Para a validação de resultados, utilizou-se a metodologia proposta por Hatzikioseyan *et al* (2001). Os autores desenvolveram um modelo para descrever a adsorção de urânio pelas algas da espécie

Sargassum fluitans por meio da equação de reação, dispersão e advecção. Esta equação foi aplicada sob o conceito do “rápido equilíbrio local” (Hatzikioseyan *et al*, 2001).

O conceito do rápido equilíbrio local considera que a cinética intrínseca da adsorção é acelerada, levando rapidamente o sistema íon metálico/microrganismo ao equilíbrio. Portanto, do ponto de vista prático, a interação da adsorção pode ser considerada instantânea e o processo pode ser modelado pela aplicação desse conceito. Com esta proposição, são necessárias apenas a equação do processo e a isoterma apropriada para descrever o sistema (Hatzikioseyan *et al*, 2001). Para tal finalidade foram assumidas as seguintes hipóteses simplificadoras:

- O meio poroso é considerado macroscopicamente homogêneo, sem necessidade de conhecimento da geometria dos agregados;
- O efluente percola o meio com uma velocidade média constante;
- O modelo é unidimensional;
- Processo isotérmico e isobárico;
- Porosidade do leito constante;
- Propriedades físicas constantes;
- Partícula microporosa (adsorção ocorre somente na superfície da partícula);
- O comprimento do leito é suficientemente grande, de modo que a condição $\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_L = 0$, seja satisfeita.
- O processo de adsorção só ocorre após o enchimento completo do reator, o qual é feito de forma quase instantânea.

Com as hipóteses listadas acima, as equações governantes do problema de biosorção e as suas respectivas condições iniciais e de contorno são dadas por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{r_s(1-e)}{e} \frac{\partial q}{\partial t} \\ q = f(C) \\ t = 0 \Rightarrow C = C_i \\ z = 0 \Rightarrow -D_L \frac{\partial C}{\partial z} + u_z C = u_z C_o \end{array} \right. \quad (4.1.a-c)$$

e com base no equilíbrio local, tem-se:

$$q = f(C) \Rightarrow \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.2)$$

onde q será determinado a partir da isoterma combinada de Langmuir-Freundlich, proposta por Sips (1948),

$$q_{eq} = \frac{b'q_{\max} \cdot C^{1/n}}{1 + bC^{1/n}} \quad (4.3)$$

onde,

C = concentração na fase aquosa (massa de contaminante/volume de água);

q = Concentração adsorvida (massa de contaminante / massa de sólido);

q_{eq} = Concentração adsorvida de equilíbrio;

q_{\max} = Concentração adsorvida máxima possível;

b' = Constante proveniente da equação de Langmuir;

n = Constante proveniente da equação de Freundlich.

Embora a Tabela 1 mostre que a Equação 4.3 seja desnecessariamente complicada, mesmo assim ela foi empregada no modelamento, por ser mais abrangente, proporcionando um modelo generalista.

Definindo-se os seguintes grupos adimensionais:

$q = \frac{C}{C_o}$ (a)	$t = \frac{u_z t}{L}$ (d)	$b = \frac{r_s(1-e)q_{\max}}{eC_o}$ (g)	(4.4)
$Q = \frac{q}{q_{\max}}$ (b)	$Pe = \frac{u_z L}{D_L}$ (e)		
$h = \frac{Z}{L}$ (c)	$b = b' C_o^{1/n}$ (f)		

resulta a seguinte formulação adimensional

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} - \mathbf{b} \frac{\partial Q}{\partial t} \\ \mathbf{q} = f(\mathbf{q}) \Rightarrow \frac{\partial Q}{\partial t} = f'(\mathbf{q}) \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \\ \mathbf{t} = 0 \Rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{q}_i \\ \mathbf{h} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} - Pe(\mathbf{q} - 1) = 0 \\ \mathbf{h} = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} = 0 \end{array} \right. \quad (4.5.a-d)$$

A partir da isoterma de Langmuir-Freundlich na forma adimensional, tem-se

$$Q = \frac{b\mathbf{q}^{1/n}}{1+b\mathbf{q}^{1/n}} = f(\mathbf{q}) \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = Ed \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \quad (4.7)$$

onde,

$$Ed = f'(\mathbf{q}) \quad (4.8)$$

$$\mathbf{a} = 1/n \quad (4.9)$$

$$f'(\mathbf{q}) = \frac{ab\mathbf{q}^{a-1}}{(1+b\mathbf{q}^a)^2} \quad (4.10)$$

substituindo-se os resultados acima nas Equações 4.5, obtém-se

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 + \mathbf{b}Ed) \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} \\ \mathbf{t} = 0 \Rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{q}_i \\ \mathbf{h} = 0 \Rightarrow -\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} + Pe\mathbf{q} = Pe \\ \mathbf{h} = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} = 0 \end{array} \right. \quad (4.11.a-d)$$

4.1.1. Metodologia de Solução - GITT

Realizando-se a seguinte mudança de variável

$$\mathbf{f} = \mathbf{q} - 1 \Rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{f} + 1 \quad (4.12.a-d)$$

obtém-se a seguinte formulação homogênea em termos de \mathbf{f}

$$\begin{cases} (1 + \mathbf{bEd}) \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial \mathbf{h}^2} - \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{h}} \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{f} = \mathbf{q}_i - 1 \\ \mathbf{h} = 0 \Rightarrow -\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{h}} + Pe \mathbf{f} = 0 \\ \mathbf{h} = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{h}} = 0 \end{cases} \quad (4.13.a-d)$$

Seguindo os passos das GITT, o seguinte problema auxiliar é adotado para a aplicação da técnica

$$\begin{cases} \mathbf{y}_i''(\mathbf{h}) + \mathbf{m}_i^2 \mathbf{y}_i(\mathbf{h}) = 0 \\ \mathbf{y}_i'(0) - Pe \mathbf{y}_i(0) = 0 \\ \mathbf{y}_i'(1) = 0 \end{cases} \quad (4.14.a-c)$$

onde as autofunções, autovalores e normas são dados a seguir:

$$\mathbf{y}_i(\mathbf{h}) = \cos[\mathbf{m}_i(1 - \mathbf{h})] \quad (4.15)$$

$$\mathbf{m}_i \operatorname{sen}(\mathbf{m}_i) = Pe \cos(\mathbf{m}_i) \quad (4.16)$$

$$N_i = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{m}_i^2 + Pe^2 + Pe}{\mathbf{m}_i^2 + Pe^2} \quad (4.17)$$

As autofunções \mathbf{y}_i do problema auxiliar gozam das seguintes propriedades de ortogonalidade

$$\int \mathbf{y}_i \mathbf{y}_j dx = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ Ni, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (4.18)$$

e a autofunção normalizada é definida por:

$$\tilde{\mathbf{y}}_i = \frac{\mathbf{y}_i}{\sqrt{Ni}} \quad (4.19)$$

O problema de autovalor adotado permite a definição do seguinte par transformada-inversa para a concentração f na fase aquosa

$$\begin{cases} \tilde{\mathbf{f}}_i(\mathbf{t}) = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \mathbf{f}(\mathbf{h}, \mathbf{t}) d\mathbf{h} \\ \mathbf{f}(\mathbf{h}, \mathbf{t}) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \tilde{\mathbf{f}}_i(\mathbf{t}) \end{cases} \quad (4.20)$$

Agora será realizada a Transformada Integral da EDP (Equação 4.13.a), para isso, esta equação será multiplicada por $\tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h})$ e integrada no domínio. Nos termos onde não for possível transformar, será aplicada a fórmula da inversa com um índice distinto.

$$\int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \left\{ (1 + \mathbf{bEd}) \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{t}} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial \mathbf{h}^2} - \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{h}} \right\} d\mathbf{h} \quad (4.21)$$

desta forma, o problema transformado e suas condições iniciais são dados por:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^{\infty} B_{ij} \frac{d\tilde{\mathbf{f}}_i}{d\mathbf{t}} = \frac{-\mathbf{m}_i^2}{Pe} \tilde{\mathbf{f}}_i - \sum_{j=1}^{\infty} A_{ij} \tilde{\mathbf{f}}_j \\ \mathbf{t} = 0 \Rightarrow \tilde{\mathbf{f}}_i = (\tilde{\mathbf{q}}_i - 1) f_i \end{cases} \quad (4.22)$$

onde,

$$B_{ij} = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \tilde{\mathbf{y}}_j(\mathbf{h}) (1 + \mathbf{bEd}) d\mathbf{h} \quad (4.23)$$

$$A_{ij} = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) \tilde{y}_j'(\mathbf{h}) d\mathbf{h} \quad (4.24)$$

$$f_i = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) d\mathbf{h} \quad (4.25)$$

4.2. MODELO B.2 - BIOSORÇÃO EM LEITO FIXO EM FUNÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRANSFERÊNCIA DE MASSA DOMINANTE

Um modelo matemático foi desenvolvido para representar a biosorção do metal na coluna de leito fixo. Este foi obtido a partir de um balanço de massa em um volume de controle infinitesimal da coluna para as fases líquida e sólida, respectivamente, bem como complementada pela metodologia proposta por Silva *et al* (2002). Para a simulação da adsorção de cromo, os autores adotaram que a transferência de massa era proporcional à concentração em ambas as fases. Para o caso em que a resistência à transferência de massa é dominante no biosorvente, assume-se que o gradiente na fase fluida é insignificante, onde a adsorção pode ser representada pela Equação 4.28.

Para elaboração do modelo, foram assumidas as mesmas hipóteses simplificadoras do modelo B.1. Com as hipóteses adotadas, as equações governantes do problema de biosorção e as suas respectivas condições iniciais e de contorno são dadas por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{r_s(1-e)}{e} \frac{\partial q}{\partial t} \\ t=0 \Rightarrow C = C_i \\ z=0 \Rightarrow -D_L \frac{\partial C}{\partial z} = u_z (C_o - C) \\ z=L \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \quad (4.26.a-d)$$

Onde:

$$u_z = \frac{F}{eA} \quad (4.27)$$

onde a taxa de material adsorvido $\partial Q/\partial t$ é dada pela teoria da resistência à transferência de massa dominante, como

$$\begin{cases} \frac{\partial q}{\partial t} = k_f (q_{eq} - q) \\ t = 0 \Rightarrow q = q_i \end{cases} \quad (4.28)$$

onde q será determinado a partir da isoterma de Langmuir-Freundlich apresentada na Equação 4.3.

Definindo-se os seguintes grupos adimensionais:

$q = \frac{C}{C_o}$ (a)	$t = \frac{u_z t}{L}$ (d)	$b = \frac{r_s (1 - e) q_{\max}}{e C_o}$ (g)	(4.29)
$Q = \frac{q}{q_{\max}}$ (b)	$Pe = \frac{u_z L}{D_H}$ (e)	$Q_{eq} = \frac{q_{eq}}{q_{\max}}$ (h)	
$h = \frac{Z}{L}$ (c)	$Sh = \frac{k_f L}{u}$ (f)	$b = b' C_o^{1/n}$ (i)	

substituindo os grupos adimensionais nas Equações 4.26 e 4.28

$$\begin{cases} \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 q}{\partial h^2} - \frac{\partial q}{\partial h} - b \frac{\partial Q}{\partial t} \\ t = 0 \Rightarrow q = q_i \\ h = 0 \Rightarrow \frac{\partial q}{\partial h} - Pe q = -Pe \\ h = 1 \Rightarrow \frac{\partial q}{\partial h} = 0 \end{cases} \quad (4.30.a-d)$$

e $\frac{\partial Q}{\partial t}$, após a adimensionalização, resulta em:

$$\begin{cases} \frac{\partial Q}{\partial t} = Sh(Q_{eq} - Q) \\ t = 0 \Rightarrow Q = Q_i \end{cases} \quad (4.31.a,b)$$

onde Q_{eq} foi definido pela Equação 4.29.h.

4.2.1. Metodologia de Solução - GITT

Realizando a seguinte mudança de variável

$$\mathbf{f} = \mathbf{q} - 1 \Rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{f} + 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \quad (4.32)$$

obtem-se a seguinte formulação homogênea para o potencial \mathbf{f}

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial h} - \mathbf{b} \frac{\partial Q}{\partial t} \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{f} = \mathbf{q}_i - 1 \\ \mathbf{h} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial h} - Pe \mathbf{f} = 0 \\ \mathbf{h} = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial h} = 0 \end{cases} \quad (4.33.a-d)$$

com

$$\begin{cases} \frac{\partial Q}{\partial t} = Sh(Q_{eq} - Q) \\ t = 0 \Rightarrow Q = Q_i \end{cases} \quad (4.34)$$

Adotado o mesmo problema auxiliar do modelo B.21 e a partir do problema de autovalor empregado, permite-se definir o seguinte par transformada inversa para a concentração na fase aquosa

$$\begin{cases} \mathbf{f}(\mathbf{h}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \tilde{\mathbf{f}}_i(t) \\ \tilde{\mathbf{f}}_i(t) = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \mathbf{f}(\mathbf{h}, t) d\mathbf{h} \end{cases} \quad (4.35)$$

para a concentração na fase sólida Q, também será usado, como base de expansão, a autofunção $\tilde{\mathbf{y}}_i$ (Equação 4.14). Com isso, o par Transformada-Inversa para Q é dado por:

$$\begin{cases} Q(\mathbf{h}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \tilde{Q}_i(t) \\ \tilde{Q}_i(t) = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) Q(\mathbf{h}, t) d\mathbf{h} \end{cases} \quad (4.36)$$

Agora será realizada a transformação integral das EDP's, para isso, estas equações serão multiplicadas por $\tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h})$ e integradas no domínio. Nos termos onde não for possível transformar será aplicada a fórmula da inversa com um índice distinto. Então para a Equação 4.33.a, tem-se

$$\int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \left\{ \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial \mathbf{h}^2} - \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{h}} - \mathbf{b} \frac{\partial Q}{\partial t} \right\} d\mathbf{h} \quad (4.37)$$

e procedendo de forma semelhante, tem-se a transformada integral da Equação 4.34.a

$$\int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \left\{ \frac{\partial Q}{\partial t} = Sh(Q_{eq} - Q) \right\} d\mathbf{h} \quad (4.38)$$

desta forma, o problema transformado e suas condições iniciais são dados por:

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{\mathbf{f}}_i}{\partial t} = \frac{-\mathbf{m}_i^2}{Pe} \tilde{\mathbf{f}}_i - \sum_{j=1}^{\infty} A_{ij} \tilde{\mathbf{f}}_j(t) - \mathbf{b} \frac{d\tilde{Q}_i}{dt} \\ \mathbf{f}_i(0) = (\mathbf{q}_i - 1) \tilde{\mathbf{f}}_i \end{cases} \quad (4.39)$$

e

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{Q}_i}{dt} = Sh(\tilde{Q}_{eq_i} - \tilde{Q}_i) \\ \tilde{Q}_i(0) = Q_i \tilde{f}_i \end{cases} \quad (4.40)$$

onde,

$$A_{ij} = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) \tilde{y}_j' d\mathbf{h} \quad (4.41)$$

$$\tilde{f}_i = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) d\mathbf{h} \quad (4.42)$$

$$\tilde{Q}_{eq_i} = \int_0^1 \tilde{y}_i(\mathbf{h}) Q_{eq} d\mathbf{h} \quad (4.43)$$

$$\tilde{y}_i(\mathbf{h}) = \frac{\cos[\mathbf{m}_i(1-\mathbf{h})]}{\sqrt{Ni}} \quad (4.44)$$

4.2.2. Resultados e Discussões dos Modelos B.1 e B.2

Após obtido o sistema infinito e acoplado de equações diferenciais ordinárias, foram desenvolvidos códigos computacionais em linguagem de programação Fortran 90/95 e executado em um microcomputador Pentium 1,4GHz, 128Mb de memória RAM do Laboratório de Simulação de Processos do DEQAL-CT/UFPA. Os sistemas diferenciais resultantes da GITT foram resolvidos utilizando-se a rotina IVPAG da biblioteca científica IMSL (1989). Nesta rotina foi utilizado o método de Gear para sistemas rígidos (Stiff) com tolerância de solução de 10^{-7} (IMSL, 1989).

Para cálculo do modelo, utilizaram-se os seguintes parâmetros (Tabela 17)

Tabela 17 - Parâmetros utilizados para cálculo do modelo B.

Parâmetro		Valores utilizados
Comprimento da coluna – L		45cm
Diâmetro da coluna – d		3cm
Concentração de alimentação da solução - C_o		238×10^{-6} g/mL
Tipo da isoterma		Langmuir-Freundlich
Porosidade do leito - ϵ		0,714
Densidade das partículas do biosorvente - r_s		1,1g/cm ³
Capacidade Máxima de Adsorção - q_{max}		167×10^{-3} g/g
Vazão – F		340mL/h
Constante de Langmuir – b'		$9,78 \times 10^2$ cm ³ /g
Coeficiente de Dispersão Axial - D_L		$5,21 \times 10^{-3}$ m ² /h
Adimensional	Concentração de entrada adimensional θ_i	0
	Tempo Final – τ_f	120
	Coef. de Langmuir adimensional – b	0,3
	Nº de Sherwood – Sh	22
	Nº de Peclet – Pe	10 e 100
	Compactação do Leito - b	5 e 50
	Parâmetro da isoterma - n	0,5 e 1,0

Fonte: Modificado de Hatzikioseyan *et al* (2001)

Inicialmente, foi realizado uma análise de convergência para alguns casos de parâmetros da Tabela 17. Na Figura 32, estão dispostas as combinações de parâmetros para a análise de convergência. Na Tabela 18, encontram-se os parâmetros que foram mantidos fixos na análise de convergência

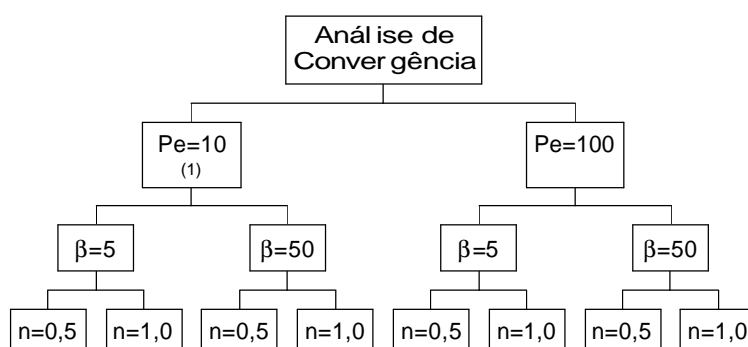


Figura 32 - Planejamento para verificação da convergência do modelo B.1 e B.2.

Tabela 18 - Parâmetros fixos empregados na análise de convergência do modelo B.1 e B.2.

Parâmetro	Significado físico	Valor
θ_i	Concentração de Entrada adimensional	0
b'	Coef. de Langmuir adimensional	0,3
Sh	Coeficiente de Adsorção	22

Na análise de convergência, avalia-se o número de termos necessários para que se obtenha a convergência dos resultados para o 4º dígito significativo em $\tau=120$. Onde os resultados de concentração estão dispostos nas Tabela 19 a 26.

Os modelos apresentaram elevada equivalência em suas taxas convergências, como pode ser verificado nas tabelas 19-26. Nestas tabelas verifica-se que os modelos apresentaram uma rápida convergência, com um número máximo de termos (para o caso mais crítico) inferior a 100 termos.

A tabela 21, um dos casos mais críticos, apresenta a análise de convergência para $Pe = 10$, $\beta=50$ e $n=0,5$. Para o modelo B.1, a convergência se dá entre 10 e 20 termos, enquanto que para o modelo B.2 o caso mais crítico ocorre para $\tau = 6$ onde a convergência é obtida para NT entre 60 e 70 termos. As tabelas 22, 24 e 26 apresentam resultados semelhantes de convergência. A situação mais crítica ocorre para o modelo B.2 (transferência de massa dominante), no caso de $\beta = 50$ e $n=0,5$, tanto para $Pe=10$ (Tabela 21) e $Pe=100$ (Tabela 25), em que a convergência ocorre para NT=60-70, $\beta = 50$ e $n=1$.

Tabela 19: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 10$; $b = 5$ e $n = 0,5$

NT	Pe = 10; b = 5; n = 0,5			
	Equilíbrio Local (B-1)		Transferência de Massa Dominante (B-2)	
	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$
10	0,9864	1,0000	0,9884	1,0000
20	0,9863	1,0000	0,9884	1,0000
30	0,9863	1,0000	0,9884	1,0000
40	0,9863	1,0000	0,9884	1,0000
50	0,9863	1,0000	0,9884	1,0000
60	0,9863	1,0000	0,9884	1,0000
70	0,9863	1,0000	0,9884	1,0000
80	0,9863	1,0000	0,9884	1,0000
90	0,9863	1,0000	0,9884	1,0000
100	0,9863	1,0000	0,9884	1,0000

Tabela 20: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 10$; $b = 5$ e $n = 1$

NT	Pe = 10; b = 5; n = 1			
	Equilíbrio Local (B-1)		Transferência de Massa Dominante (B-2)	
	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$
10	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000
20	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000
30	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000
40	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000
50	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000
60	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000
70	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000
80	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000
90	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000
100	0,9984	1,0000	0,9988	1,0000

Tabela 21: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 10$; $b = 50$ e $n = 0,5$

NT	Pe = 10; b = 50; n = 0,5			
	Equilíbrio Local (B-1)		Transferência de Massa Dominante (B-2)	
	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$
10	0,2847	1,0000	0,2820	1,0000
20	0,2845	1,0000	0,2816	1,0000
30	0,2845	1,0000	0,2817	1,0000
40	0,2845	1,0000	0,2817	1,0000
50	0,2845	1,0000	0,2818	1,0000
60	0,2845	1,0000	0,2818	1,0000
70	0,2845	1,0000	0,2816	1,0000
80	0,2845	1,0000	0,2816	1,0000
90	0,2845	1,0000	0,2816	1,0000
100	0,2845	1,0000	0,2816	1,0000

Tabela 22: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 10$; $b = 50$ e $n = 1$

NT	Pe = 10; b = 50; n = 1			
	Equilíbrio Local (B-1)		Transferência de Massa Dominante (B-2)	
	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$
10	0,0230	1,0000	0,0180	1,0000
20	0,0228	1,0000	0,0179	1,0000
30	0,0228	1,0000	0,0179	1,0000
40	0,0228	1,0000	0,0179	1,0000
50	0,0228	1,0000	0,0179	1,0000
60	0,0228	1,0000	0,0179	1,0000
70	0,0228	1,0000	0,0179	1,0000
80	0,0228	1,0000	0,0179	1,0000
90	0,0228	1,0000	0,0179	1,0000
100	0,0228	1,0000	0,0179	1,0000

Tabela 23: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 100$; $b = 5$ e $n = 0,5$

NT	Pe = 100; b = 5; n = 0,5			
	Equilíbrio Local (B-1)		Transferência de Massa Dominante (B-2)	
	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$
10	1,0078	1,0000	1,0090	1,0000
20	1,0012	1,0000	1,0013	1,0000
30	1,0003	1,0000	1,0003	1,0000
40	1,0001	1,0000	1,0001	1,0000
50	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
60	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
70	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
80	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
90	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
100	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Tabela 24: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 100$; $b = 5$ e $n = 1$

NT	Pe = 100; b = 5; n = 1			
	Equilíbrio Local (B-1)		Transferência de Massa Dominante (B-2)	
	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$
10	1,0003	1,0000	1,0005	1,0000
20	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
30	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
40	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
50	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
60	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
70	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
80	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
90	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
100	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Tabela 25: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 100$; $b = 50$ e $n = 0,5$

NT	Pe = 100; b = 50; n = 0,5			
	Equilíbrio Local (B-1)		Transferência de Massa Dominante (B-2)	
	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$
10	3,2871	1,0000	0,2820	1,0000
20	0,1968	1,0000	0,2816	1,0000
30	0,1966	1,0000	0,2817	1,0000
40	0,1966	1,0000	0,2817	1,0000
50	0,1966	1,0000	0,2818	1,0000
60	0,1965	1,0000	0,2818	1,0000
70	0,1965	1,0000	0,2816	1,0000
80	0,1965	1,0000	0,2816	1,0000
90	0,1965	1,0000	0,2816	1,0000
100	0,1965	1,0000	0,2816	1,0000

Tabela 26: Análise de convergência dos modelos B-1 e B-2 para $Pe = 100$; $b = 50$ e $n = 1$

NT	Pe = 100; b = 50; n = 1			
	Equilíbrio Local (B-1)		Transferência de Massa Dominante (B-2)	
	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$	$\theta (\eta=1, \tau = 6)$	$\theta (\eta=1, \tau = 111)$
10	-0,0025	1,0000	-0,0059	1,0000
20	0,0000	1,0000	0,0001	1,0000
30	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
40	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
50	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
60	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
70	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
80	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
90	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
100	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000

Após a análise de convergência, truncou-se a série em 80 termos e realizou-se a comparação gráfica do presente trabalho com outros provenientes da literatura, visando validar os códigos computacionais elaborados.

Na Figura 33, tem-se a comparação dos resultados provenientes do modelo B.1, com os disponíveis no trabalho de Hatzikioseyan *et al* (2001), e os experimentos de Yong e Volesky (1999), para diversos valores de D_L . Verifica-se uma boa concordância para todos os valores analisados, notando-se uma pequena diferença para $D_L=10^{-2}$.

Na Figura 34, compara-se os resultados do modelo B.1, para diferentes valores de ρ_s , com os obtidos por Hatzikioseyan *et al* (2001) e Young e Volesky (1999), observando-se uma excelente concordância entre os resultados. Na Figura 35 e 36 são apresentadas as comparações do modelo B.2 com os de Silva *et al* (2002) e Young e Volesky (1999), onde apresentaram, também, boa concordância.

Verifica-se nas figuras 33 e 35 que quanto menor a dispersão axial (D_L), a saturação do sistema ocorre mais rapidamente. Com o movimento prejudicado pela baixa dispersão, o soluto permanece mais tempo em contato com o adsorvente levando a uma saturação mais rápida do sistema. Na situação inversa, devido o soluto ter maior facilidade de dispersão ao longo do tubo, o contato entre ele e o adsorvente é reduzido, retardando a saturação do sistema de remoção.

Já nas figuras 34 e 36, observa-se a influencia da densidade das partículas do adsorvente na saturação do sistema. Quando r_s é elevado, percebe-se um retardo na saturação, ocasionado devido à menor quantidade de vazios, mas quando a densidade diminui e a quantidade de espaços vazios são majorados, maior é a captação de soluto em direção à saturação.

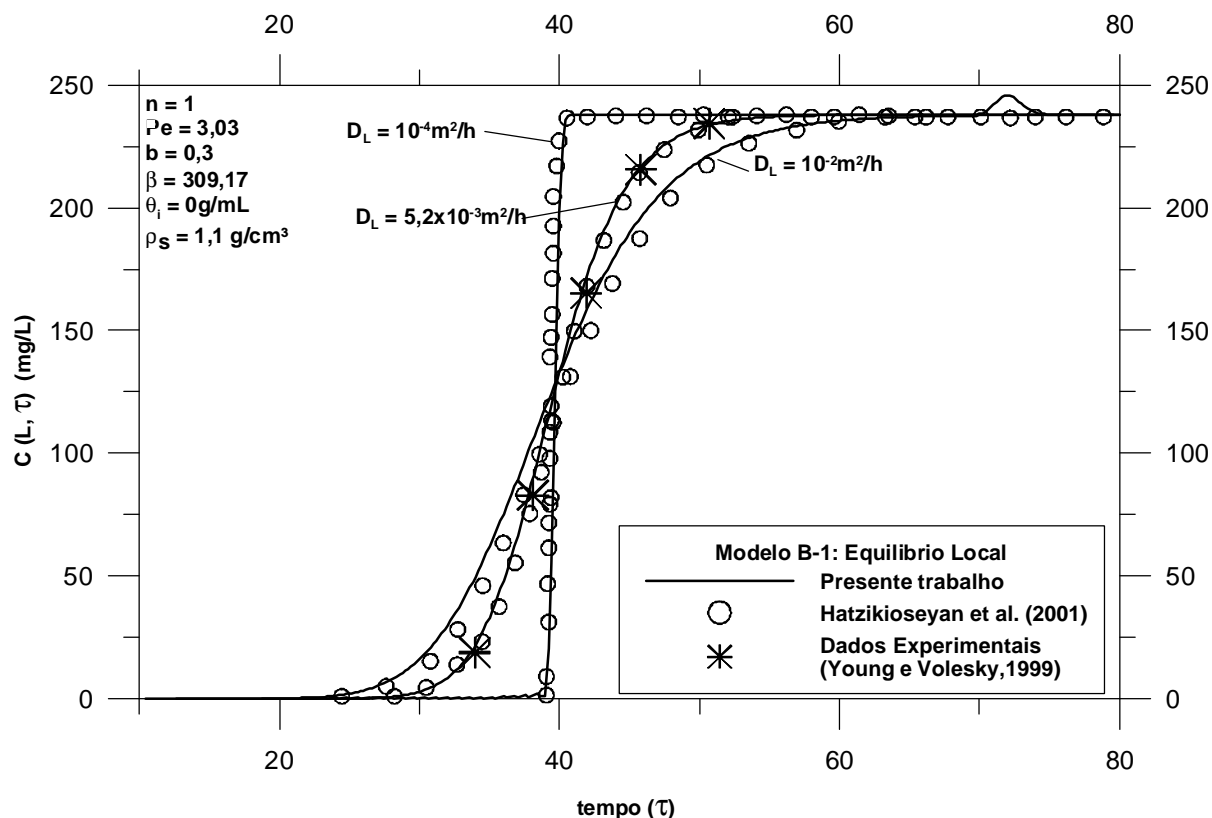


Figura 33: Comparação da concentração na saída do Leito $C(L, \tau)$ para diferentes valores de D_L (Modelo B.1)

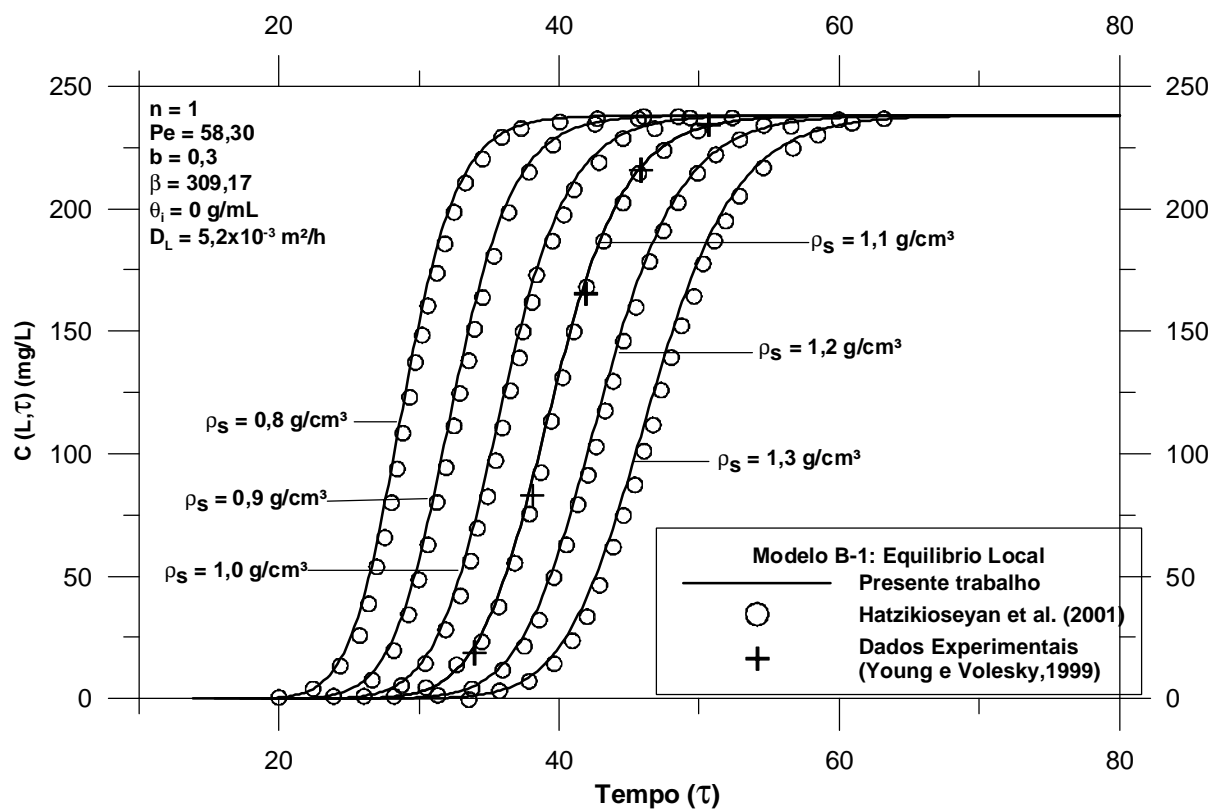


Figura 34: Comparação da concentração na saída do Leito $C(L, \tau)$ para diferentes valores de ρ_S ; (Modelo B.1)

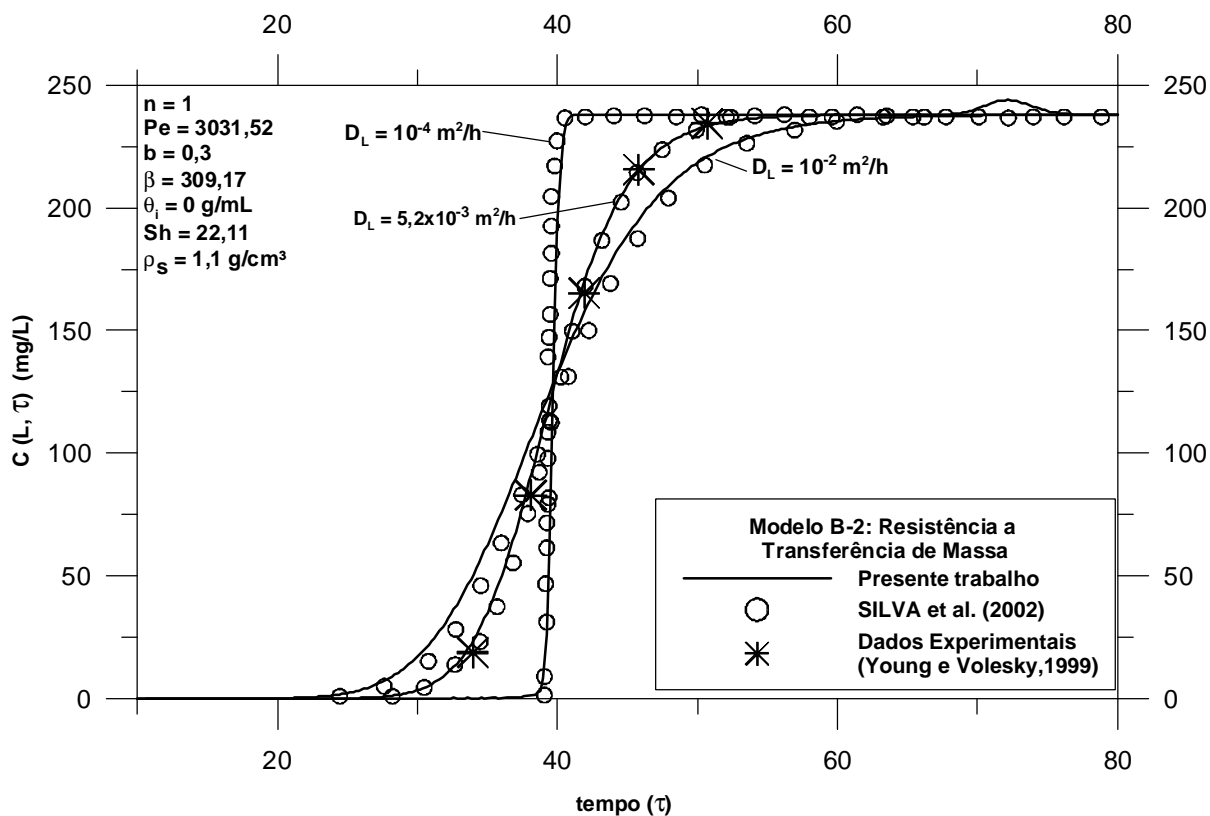


Figura 35: Comparação da concentração na saída do Leito $C(L, \tau)$ para diferentes valores de D_L (Modelo B.2)

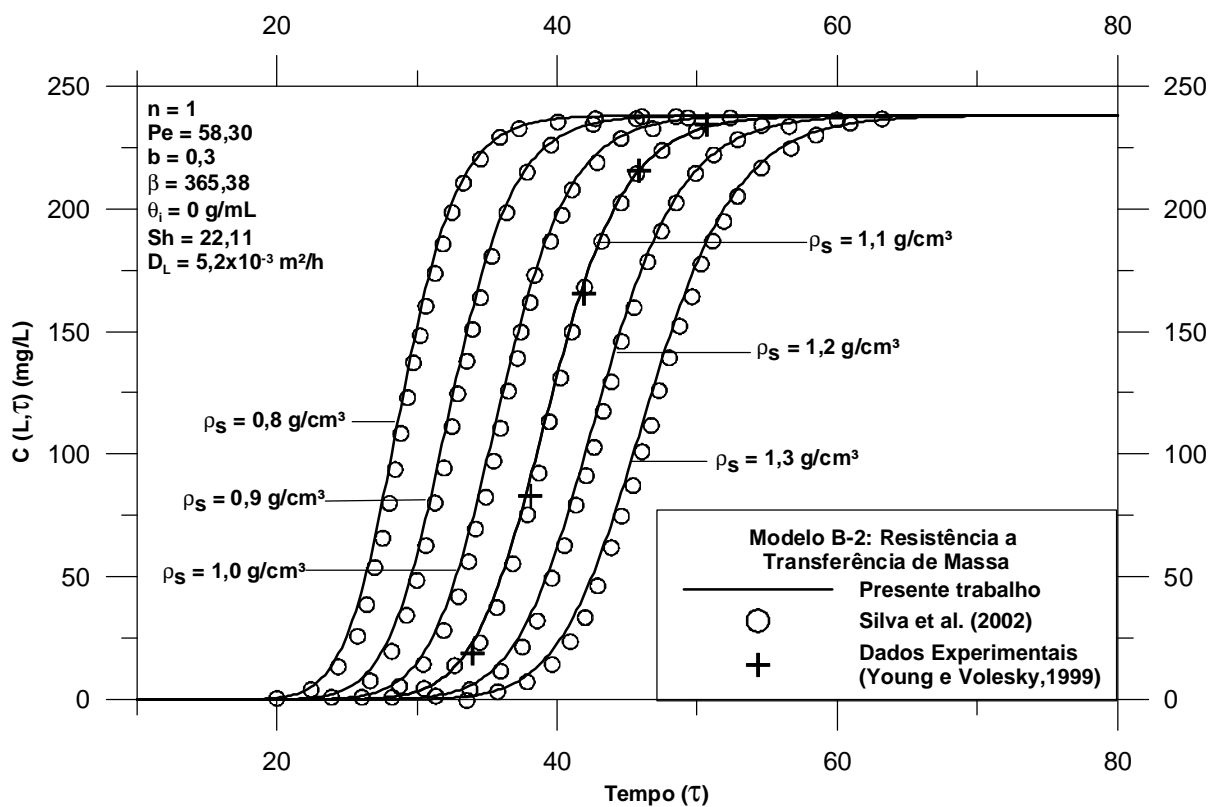


Figura 36: Comparação da concentração na saída do Leito $C(L, \tau)$ para diferentes valores de ρ_s (Modelo B.2)

Após comparação dos resultados obtidos pelos modelos do presente trabalho com os resultados existentes na literatura, validando-se os códigos computacionais elaborados, segue-se para análise paramétrica nos modelos elaborados. Para se estudar a dinâmica do processo, verificou-se nas Na Figura 37.a,b a influência dos parâmetros β (influência da compactação do leito), Pe (nº de Peclet) e n (influência do parâmetro da isoterma), através da análise das curvas de ruptura. A curva de ruptura caracteriza o momento em que o leito fixo atinge o seu nível máximo de adsorção, saturando sua capacidade de remoção do contaminante. Com isso, a medida que o leito não remove mais soluto, a solução na saída atinge a mesma concentração de entrada, isto é, $\theta = 1$.

a) A influência de β .

Pela análise gráfica, β influenciou a velocidade de saturação do meio, uma vez que para um valor de $\beta = 50$ resultou em uma ruptura próxima a $\tau \cong 20$, enquanto que para $\beta = 5$ ela ocorre com $\tau < 10$, desse modo, um leito mais compactado proporcionou uma remoção mais rápida, pois a maior compactação diminui a permissividade do fluido através do leito, elevando o tempo de contato entre o fluido contaminado e o leito biosorvente. Na Figura 37.b ($n = 1$), verifica-se que para o modelo B.1, quando $\beta = 50$, a saturação se retarda mais ainda em relação à B.2, variando até $\tau = 10$ (de $\tau = 15$ para $\tau = 25$).

b) A Influência do número de Peclet – Pe .

Quando $\beta = 5$, Peclet não influencia a remoção como no modelo anterior, uma vez que os resultados praticamente compartilham a mesma linha gráfica, apertando retardando a saturação.. Desse modo, qualquer velocidade do fluido de remoção pode ser utilizada no processo. Já quando $\beta = 50$, Peclet evidencia a alteração causada à conformação da curva de saturação, isso verifica-se quando $Pe = 10$ (linha cheia), o gráfico apresenta um comportamento logarítmico e levando mais tempo para atingir a saturação. Para $Pe = 100$ (linha tracejada), o gráfico se apresenta como uma curva de saturação, para que ela ocorra em $t \cong 26$.

c) A Influência do parâmetro “n” da isoterma de Langmuir-Freundlich

O parâmetro n só tem influência aparente quando $\beta = 50$. Isso se verifica pois quando $n = 0,5$, a ruptura da curva de concentração ocorre proporcionalmente ao tempo. Mas para

todos os valores de $n = 1$ ($\beta = 5$ e 50) e quando $n = 1, \beta = 5$, a ruptura ocorre quase instantaneamente, isto é, a concentração na saída vai rapidamente ao máximo à medida que o leito fixo atingiu seu nível de saturação.

Apesar da elevação imediata da concentração quando $n = 1$, associado à boa remoção quando $\beta = 50$, apresenta-se como a melhor situação para o modelo estudado, uma vez que a saturação ocorre após $\tau \cong 10$, enquanto que para o mesmo valor de β , mas quando $n = 0,5$, a saturação ocorre no início do processo de remoção, aumentando ao longo do tempo.

Pelos análise gráfica, constatou-se que tanto a formulação apresentada pelo “Equilíbrio Rápido” quanto a “Resistência à Transferência de Massa” apresentaram resultados semelhantes, com pequena variação encontrada para $Pe = 100$, quando $n = 1$, para ambos valores de β (Figura 37.b). Para modelar o fenômeno, os modelos se mostraram satisfatórios, onde a saturação ocorreu mais rapidamente para $Pe = 100$, $b = 0,3$, $Sh = 0,22$, $\beta = 5$ e $n = 1$, em $t \cong 4$.

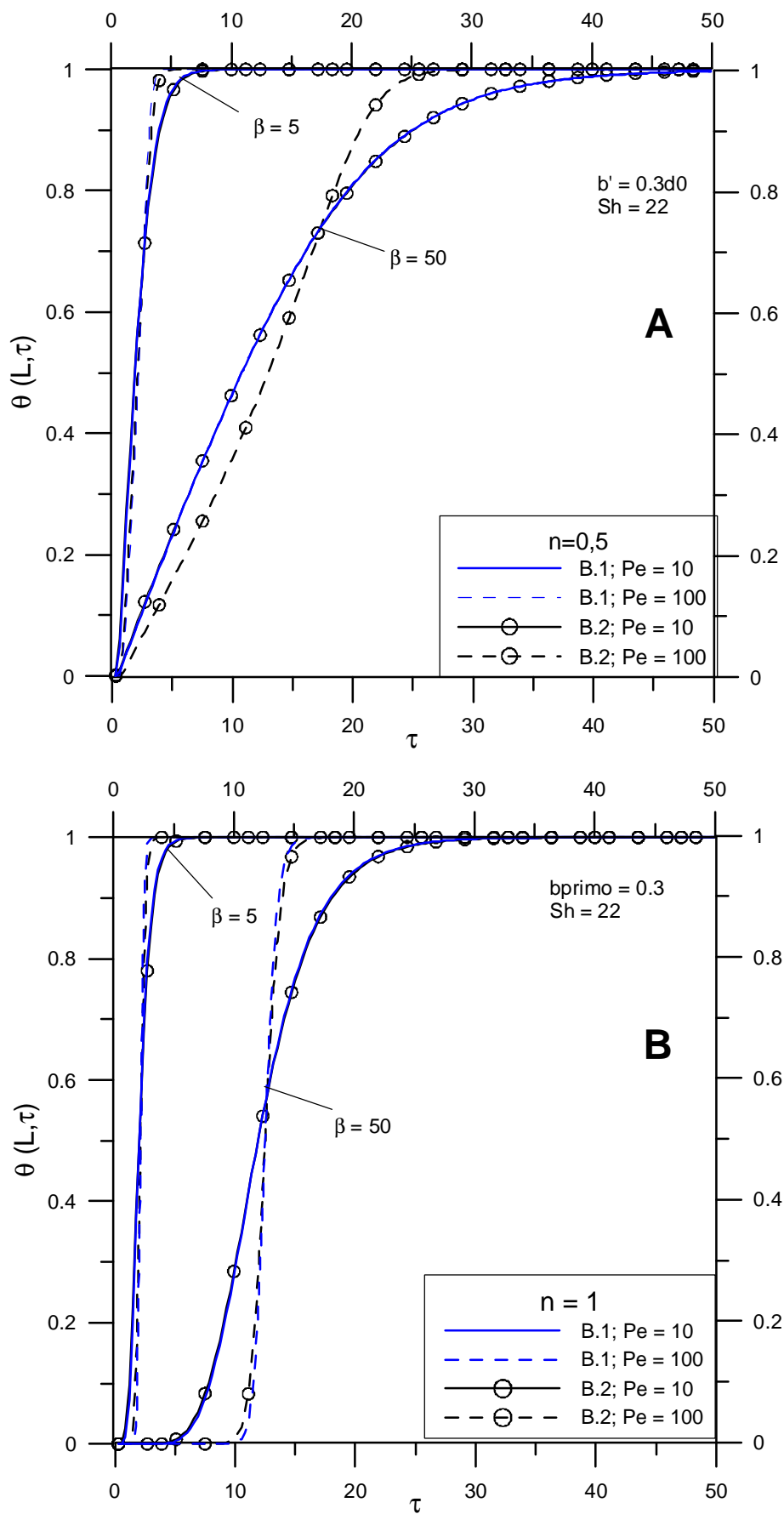
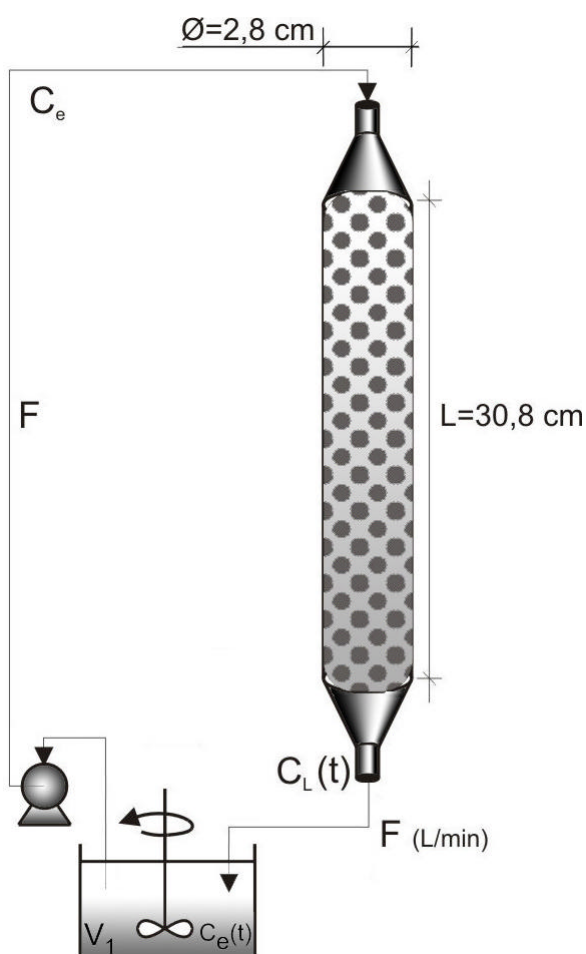


Figura 37.a,b: Influência de β , Pe e n na concentração adimensional $\theta(1, \tau)$

5. TRATAMENTO DE EFLUENTES – MODELOS DE BIOSORÇÃO EM CIRCUITO FECHADO

Neste capítulo será modelado o processo de biosorção em leito fixo em circuito fechado, conforme mostrado na Figura 38. Este sistema foi utilizado, para estudar o processo de remoção de metais pesados em leito de levedura imobilizada no Laboratório de Controle Ambiental do DEQAL-CT/UFGA. Dois modelos foram desenvolvidos para o processo: um baseado na teoria do Equilíbrio Local e outro onde a resistência ao transporte de massa é dominante. Para solução destes modelos, foram utilizadas as metodologias da GITT e um misto de diferenças finitas no espaço com o método de Gear visando estabelecer bases para o desenvolvimento de modelos de caracterização do leito.

5.1. MODELO C.1 BIOSORÇÃO EM CIRCUITO FECHADO EM FUNÇÃO DO RÁPIDO EQUILÍBRIO LOCAL



O modelo a ser desenvolvido foi obtido a partir de um balanço de massa no leito e no tanque, o conceito do equilíbrio local foi usado, assim como as hipóteses simplificadoras a seguir:

- O meio poroso é considerado homogêneo, independente da geometria dos agregados;
- O efluente percola o meio com uma velocidade média constante;
- O modelo é unidimensional;
- Processo isotérmico e isobárico;
- Porosidade do leito constante;
- Propriedades físicas constantes;
- Partícula microporosa (adsorção ocorre somente na superfície da partícula);
- O comprimento do leito é suficientemente grande, de modo que a condição $(\partial C / \partial x)_L = 0$, seja satisfeita

Figura 38 – Reator experimental de células imobilizadas

Realizando o balanço de massa para a fase fluída na coluna, obtém-se as equações descritivas dos fenômenos no leito fixo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{r_s(1-e)}{e} \frac{\partial q}{\partial t} \\ t=0 \Rightarrow C = C_i \\ z=0 \Rightarrow D_H \frac{\partial C}{\partial z} - uC = -uC_e \\ z=L \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \quad (5.1.a-d)$$

e para a fase sólida tem-se,

$$q = f(C) \Rightarrow \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{df}{dC} \times \frac{\partial C}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial q}{\partial t} = f'(C) \times \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5.2.a,b)$$

onde,

$$q = \frac{bq_{\max} C^{1/n}}{1 + bC^{1/n}} \quad (5.3.a,b)$$

e para o tanque agitado tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} V \frac{dC_e}{dt} = FC_L - FC_e \\ t=0 \Rightarrow C_e = C_0 \end{array} \right. \quad (5.4)$$

Definindo-se os seguintes grupos adimensionais.

$t = \frac{ut}{L}$ (a)	$Q = \frac{q}{q_{\max}}$ (d)	$q_i = \frac{C_i}{C_o}$ (g)	$q_e(t) = \frac{C_e}{C_o}$ (j)	$q = \frac{C}{C_o}$ (l)	(5.5)
$h = \frac{z}{L}$ (b)	$Q_{eq} = \frac{q_{eq}}{q_{\max}}$ (e)	$b' = bC_o^{1/n}$ (h)	$l = \frac{LF}{uV}$ (k)	$q_o = 1$ (m)	
$Sh = \frac{K_f L}{u}$ (c)	$Q_i = \frac{q_i}{q_{\max}}$ (f)	$P_e = \frac{uL}{D_L}$ (i)	$b = \frac{r_s(1-e)q_{\max}}{eC_o}$ (n)		

substituindo as Equações 5.5 nas Equações 5.1 a 5.4, tem-se a formulação adimensionalizada do processo para o leito fixo

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 + bEd) \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{q}_i \\ h = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} - Pe \mathbf{q} = Pe \mathbf{q}_e(t) \\ h = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} = 0 \end{array} \right. \quad (5.6)$$

onde

$$\begin{aligned} Q &= f(\mathbf{q}) = \frac{b\mathbf{q}^a}{1 + b\mathbf{q}^a} \\ \frac{\partial Q}{\partial t} &= Ed \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \\ Ed &= f'(\mathbf{q}) = \frac{ab\mathbf{q}^{a-1}}{(1 + b\mathbf{q}^a)^2} \\ \mathbf{a} &= 1/n \end{aligned} \quad (5.7.a-d)$$

e para o tanque agitado, tem-se

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{q}_e}{dt} = I(\mathbf{q}_L - \mathbf{q}_e) \\ \mathbf{q}_e(0) = 1 \end{array} \right. \quad (5.8)$$

onde

$$\mathbf{q}_L = \mathbf{q}(h = L, t) \quad (5.9)$$

5.1.1. Metodologia de Solução – GITT

Com o objetivo de tornar a condição de contorno (Equação 5.6.c) homogênea e facilitar a performance do método, o potencial θ será decomposto de acordo com a Equação (5.10).

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_H(\mathbf{h}, t) + F(\mathbf{h}; t) \quad (5.10)$$

onde,

$$F(\mathbf{h}; t) = \mathbf{q}_e(t) \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{d\mathbf{q}_e}{dt} \equiv \mathbf{q}'_e(t) \quad (5.11)$$

e o problema para θ_H é dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 + bEd) \frac{\partial \mathbf{q}_H}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}_H}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{q}_H}{\partial h} - (1 + bEd) \mathbf{l} \mathbf{q}_H(1, t) \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q}_H = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_e(t) \\ h = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}_H}{\partial h} - Pe \mathbf{q}_H = 0 \\ h = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} = 0 \end{array} \right. \quad (5.12)$$

e para o tanque de mistura,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{q}_e}{dt} = \mathbf{l} \mathbf{q}_H(1, t) \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q}_e = 1 \end{array} \right. \quad (5.13)$$

Para se obter a solução do problema para θ_H via GITT, será adotado o mesmo problema auxiliar usado nos capítulos anteriores (Equações 4.14 a 4.19):

Com o problema de autovalor adotado, é possível definir o seguinte par transformada-inversa para o potencial θ_H .

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\mathbf{q}}_{Hi} = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i \mathbf{q}_H dh \\ \mathbf{q}_H = \sum_{i=1}^{\infty} \mathbf{y}_i(\mathbf{h}) \mathbf{q}_{Hi}(t) \end{array} \right. \quad (5.14)$$

Agora será realizada a Transformada Integral da EDP (Equação 5.12.a), para isso, esta equação será multiplicada por $\tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h})$ e integrada no domínio. Nos termos onde não for possível transformar será aplicada a fórmula da inversa com um índice distinto.

$$\int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \left\{ (1 + bEd) \frac{\partial \mathbf{q}_H}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}_H}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{q}_H}{\partial h} - (1 + bEd) \mathbf{l} \mathbf{q}_H(1, t) \right\} dh \quad (5.15)$$

desta forma, o problema transformado e sua condição inicial é dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{\infty} B_{ij} \frac{d\tilde{\mathbf{q}}_{Hi}}{dt} = \frac{-m_i^2}{Pe} \tilde{\mathbf{q}}_{Hi} - \sum_{j=1}^{\infty} A_{ij} - \tilde{\mathbf{q}}_{Hj} - I \left(\sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i(1) \tilde{\mathbf{q}}_{Hi} \right) C_i \\ \frac{d\mathbf{q}_e}{dt} = I \left(\sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i(1) \tilde{\mathbf{q}}_{Hi}(t) \right) \\ \mathbf{t} = 0 \Rightarrow \mathbf{q}_{Hi} = (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_e(0)) f_i \\ \mathbf{q}_e = 1 \end{array} \right. \quad (5.16.a-d)$$

onde:

$$B_{ij} = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i \tilde{\mathbf{y}}_j (1 + \mathbf{bEd}) d\mathbf{h} \quad (5.17)$$

$$A_{ij} = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i \tilde{\mathbf{y}}_j d\mathbf{h} \quad (5.18)$$

$$C_i = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i (1 + \mathbf{bEd}) d\mathbf{h} \quad (5.19)$$

$$f_i = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i d\mathbf{h} \quad (5.20)$$

5.1.2. Resultados e Discussões

Após obtido o sistema infinito e acoplado de equações diferenciais ordinárias, foi desenvolvido um código computacional em linguagem de programação Fortran 90/95 e executado em um microcomputador Pentium 1,4GHz, 128Mb de memória RAM do Laboratório de Simulação de Processos do DEQAL-CT/UFGA. O sistema diferencial resultante da GITT foi resolvido utilizando a rotina IVPAG da biblioteca científica do software. Nesta rotina foi utilizado o método de Gear para sistemas rígidos (Stiff) com tolerância de solução de 10^{-7} (IMSL, 1989). Também foi desenvolvido, para fins de comparação e validação, um código baseado no método de diferenças finitas para a solução do modelo (ver anexo I)

Inicialmente, foi realizado uma análise de convergência para alguns parâmetros adimensionais, cuja combinações entre eles estão apresentadas na Figura 39. Na Tabela 27, encontram-se os parâmetros que foram mantidos fixos na análise de convergência.

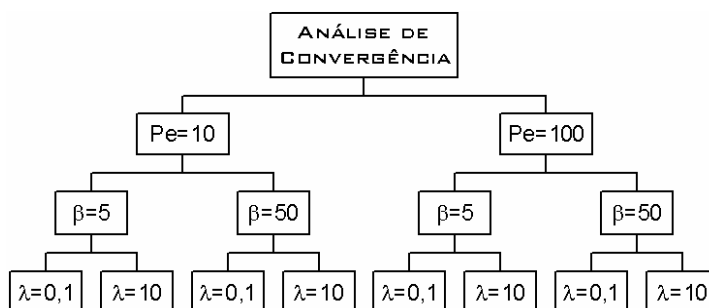


Figura 39 – Planejamento para verificação da convergência do modelo C.1.

Tabela 27 – Parâmetros fixos empregados na análise de convergência do modelo C.1.

Parâmetro	Significado físico	Valor
τ_f	Tempo adimensional	20
θ_i	Concentração de alimentação	0
θ_o	Concentração inicial	1
n	Parâmetro da isoterma-expoente de θ ($\alpha=1/n$)	1
b	Coefficiente de Langmuir	1

Na análise, avalia-se o número de termos necessários para que se obtenha a convergência dos resultados para o 4º dígito significativo, observando os resultados de concentração (Tabelas 28 e 29). Verificou-se para todos os casos analisados uma rápida convergência dos resultados, onde o tempo máximo necessário para cálculo foi de 120s.

A Tabela 28 apresenta os resultados para $Pe = 10$, $\beta = 5$ e 50 ; $\lambda = 0,1$ e 10 para $\tau = 6$ e $\tau = 18$. Verifica-se que a convergência se deu rapidamente, sendo que o caso mais crítico ocorreu para $b = 5$; $\lambda = 10$, em que a convergência só foi obtida com 40 termos.

Já na Tabela 29, são apresentados os resultados para $Pe = 100$, com uma excelente taxa de convergências, onde o caso mais crítico ocorreu para $b = 5$ e 50 e $\lambda = 10$ no instante $\tau = 18$, em que a convergência foi obtida com 50 termos.

Tabela 28: Análise de convergência do modelo C-1 para $Pe = 10$

NT	Pe = 10							
	b = 5				b = 50			
	$\lambda = 0,1$		$\lambda = 10$		$\lambda = 0,1$		$\lambda = 10$	
	$\theta(\tau = 6)$	$\theta(\tau = 18)$	$\theta(\tau = 6)$	$\theta(\tau = 18)$	$\theta(\tau = 6)$	$\theta(\tau = 18)$	$\theta(\tau = 6)$	$\theta(\tau = 18)$
10	0,8198	0,8194	0,0386	0,0386	0,0162	0,4483	0,0013	0,0060
20	0,8198	0,8194	0,0387	0,0387	0,0161	0,4484	0,0014	0,0062
30	0,8198	0,8194	0,0387	0,0387	0,0161	0,4484	0,0014	0,0062
40	0,8198	0,8194	0,0387	0,0387	0,0161	0,4485	0,0014	0,0062
50	0,8198	0,8194	0,0387	0,0387	0,0161	0,4485	0,0014	0,0062
60	0,8198	0,8194	0,0387	0,0387	0,0161	0,4485	0,0014	0,0062
70	0,8198	0,8194	0,0387	0,0387	0,0161	0,4485	0,0014	0,0062
Dif. Fin	0,8203	0,8199	0,0388	0,0388	0,0174	0,4479	0,0015	0,0062

Tabela 29: Análise de convergência do modelo C-1 para $Pe = 10$

NT	Pe = 100							
	b = 5				b = 50			
	$\lambda = 0,1$		$\lambda = 10$		$\lambda = 0,1$		$\lambda = 10$	
	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau = 18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau = 18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau = 18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau = 18)$
10	0,8195	0,8208	0,0176	0,0411	-0,0043	0,5528	-0,0003	0,0079
20	0,8196	0,8196	0,0182	0,0428	0,0001	0,5529	0,0000	0,0094
30	0,8197	0,8194	0,0183	0,0432	0,0000	0,5529	0,0000	0,0099
40	0,8197	0,8194	0,0183	0,0433	0,0000	0,5529	0,0000	0,0101
50	0,8197	0,8194	0,0183	0,0434	0,0000	0,5529	0,0000	0,0102
60	0,8197	0,8194	0,0183	0,0434	0,0000	0,5529	0,0000	0,0102
70	0,8197	0,8194	0,0183	0,0434	0,0000	0,5529	0,0000	0,0102
Dif. Fin	0,8202	0,8199	0,0200	0,0418	0,0000	0,5510	0,0000	0,0099

Após a análise de convergência, o sistema foi truncado com 70 termos na série e a partir daí, realizou-se as simulações para comparação com resultados obtidos via diferenças finitas (ver Anexo I). Esta última foi calculada com uma malha de 300 pontos.

Nas Figuras 40.a,b são apresentados os resultados obtidos para modelo via GITT e diferenças finitas. Como se verifica em ambos os gráficos, a concordância dos resultados entre as metodologias empregadas é muito boa, apresentando leve diferença apenas nos casos em que o gráfico apresenta mudança em sua inclinação.

A partir dessa abordagem geral, será feita a análise da influência particular de cada parâmetro: Pe (influência da velocidade de passagem fluido pelo leito), β (influência da compactação do leito fixo) e λ (influência da relação entre o volume do reator e o volume de solução a ser tratada). É de suma importância ressaltar que os gráficos a seguir apresentam escalas verticais diferentes, uma vez que a remoção que ocorre para $\lambda = 10$ é muito superior em relação a $\lambda = 1$, e plotados os resultados na mesma escala, sua visualização seria inviável

a) A Influência do número de Peclet - Pe .

Peclet controla a oscilação que ocorre na remoção do leito, provocada pela velocidade de passagem da solução pelo reator. Quanto maior o número de Peclet, maior é a velocidade com que o fluido passa pelo meio, e conseqüentemente, a massa de soluto que atinge as partículas adsorventes também é maior. Essa situação leva ao aparecimento da oscilação para se atingir a saturação pois o adsorvente capta mais que q_{max} , sendo necessário retornar soluto ao meio para a partícula entrar em equilíbrio. Como o controle do processo visa interrompe-lo no momento de obtenção da saturação no sistema, Peclet influencia pela facilidade de controle, pois desse parâmetro – reduz-se a velocidade de passagem da solução na própria

bomba de recirculação e conduz-se mais rapidamente à estabilização mais rápida do processo de remoção e à saturação.

b) A influência de β .

Esse parâmetro, a partir de uma análise gráfica inicial, permite que a ruptura da curva seja postergada, isto é, valores maiores de β proporcionam uma maior taxa de retenção. Verifica-se, também, que quando β é elevado, para λ fixo, a remoção de soluto é maior.

c) A influência de λ

Trata-se, aqui, diretamente da influência das relações entre os volumes de solução no reator e no tanque. Para pequenos valores de γ , o sistema se comporta como um reator de circuito aberto (Modelo B), pois verifica-se que a curva apresenta o comportamento padrão de uma curva de saturação, apenas com uma oscilação antes de se atingir a saturação. Quando se tem grandes valores de γ , verifica-se que o sistema se comporta como um sistema aberto com quantidade infinita de elemento adsorvente, logo, quando a solução sai do reator limpa ela retorna e limpa o reator, para então novamente ser recirculada e sair descontaminada, gerando o perfil ($\sin x/x$) apresentado no gráfico. Para a situação apresentada, valor de γ ($\gamma = 0,1$) apresenta melhores resultados de remoção, atingindo rapidamente a saturação, próximo à q_{\max} .

A partir dessa análise particularizada de cada parâmetro, verificou-se que a melhor remoção ocorre para $\lambda = 10$; $\beta = 50$ e $Pe = 10$, pelos motivos expostos anteriormente. Verifica-se também a ótima paridade dos resultados obtidos via GITT com aqueles obtidos por diferenças finitas, validando, dessa forma, o código elaborado.

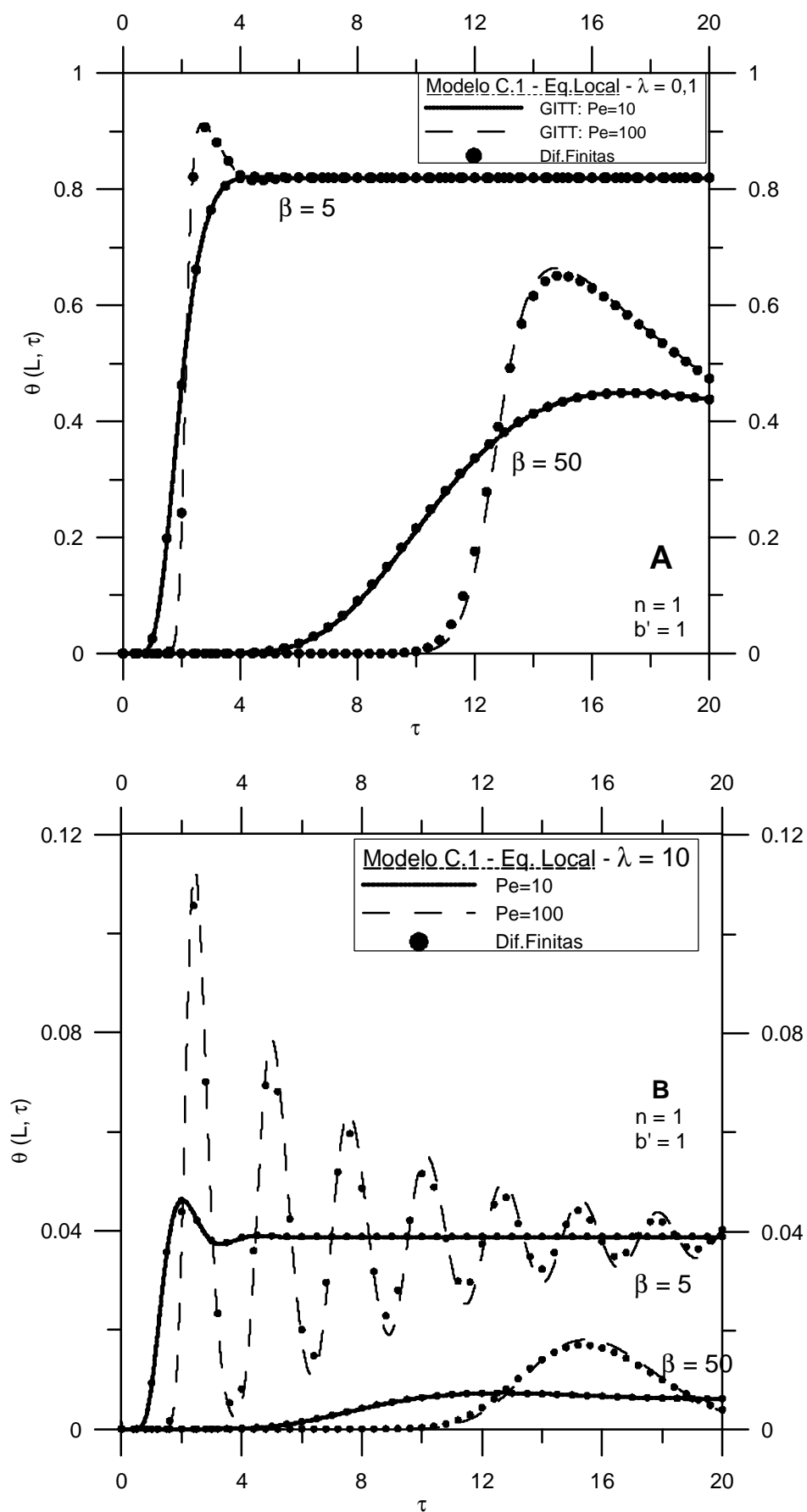


Figura 40.a,b - Resultados para $\theta(L, \tau)$ obtidos via GITT e Diferenças Finitas

5.2. MODELO C.2: BIOSORÇÃO EM LEITO FIXO EM CIRCUITO FECHADO – TRANSFERÊNCIA DE MASSA DOMINANTE

Este modelo será desenvolvido semelhante a C.1, onde é considerado que a resistência ao transporte de massa é dominante. Realizando-se um balanço de massa e adotando as hipóteses citadas anteriormente

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{r_s(1-e)}{e} \frac{\partial q}{\partial t} \\ t = 0 \Rightarrow C = C_i \\ z = 0 \Rightarrow D_L \frac{\partial C}{\partial z} - uC = -uC_e \\ z = L \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \quad (5.21.a-d)$$

e o balanço da fase sólida resulta, considerando a resistência para ao transporte de massa dominante, resulta em

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_f (q_{eq} - q) \quad (5.22.a,b)$$

e para o tanque agitado tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} V \frac{dC_e}{dt} = FC_L - FC_e \\ t = 0 \Rightarrow C_e = C_0 \end{array} \right. \quad (5.23)$$

Definindo-se os seguintes grupos adimensionais:

$\mathbf{t} = \frac{ut}{L}$ (a)	$\mathbf{Sh} = \frac{K_f L}{u}$ (d)	$\mathbf{Q} = \frac{q}{q_{\max}}$ (g)	$\mathbf{q}_i = \frac{C_i}{C_o}$ (j)	(5.24)
$\mathbf{h} = \frac{z}{L}$ (b)	$\mathbf{b} = \frac{r_s(1-e)q_{\max}}{eC_o}$ (e)	$\mathbf{Q}_{eq} = \frac{q_{eq}}{q_{\max}}$ (h)	$\mathbf{q} = \frac{C}{C_o}$ (k)	
$\mathbf{P}_e = \frac{uL}{D_L}$ (c)	$\mathbf{I} = \frac{LF}{uV}$ (f)	$\mathbf{Q}_i = \frac{q_i}{q_{\max}}$ (i)	$\mathbf{q}_e(t) = C_e/C_o$ (l) $\mathbf{q}_o = 1$ (m)	

e substituindo as Equações 5.25 nas Equações 5.21 a 5.24, tem-se formulação adimensionalizadas do processo para o leito fixo

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{t}} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} - \mathbf{b} \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{t}} \\ \mathbf{t} = 0 \Rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{q}_i \\ \mathbf{h} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} - Pe \mathbf{q} = Pe \mathbf{q}_e(t) \\ \mathbf{h} = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} = 0 \end{array} \right. \quad (5.25.a-d)$$

para a fase sólida fase sólida,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{t}} = Sh(Q_{eq} - Q) \\ \mathbf{t} = 0 \Rightarrow Q = Q_i \end{array} \right. \quad (5.26)$$

e para o tanque agitado,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{q}_e}{dt} = I(\mathbf{q}_L - \mathbf{q}_e) \\ \mathbf{q}_e(0) = 1 \end{array} \right. \quad (5.27)$$

5.2.1. Metodologia de Solução - GITT

Para melhorar a convergência da GITT, aplica-se um filtro no potencial θ , a fim de remover a não-homogeneidade da condição de contorno da Equação 5.26.c. Assim,

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_H(\mathbf{h}, \mathbf{t}) + F(\mathbf{h}; \mathbf{t}) \quad (5.28)$$

onde,

$$F(\mathbf{h}; \mathbf{t}) = \mathbf{q}_e(\mathbf{t}) \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial \mathbf{t}} = \frac{d\mathbf{q}_e}{dt} \equiv \mathbf{q}'_e(\mathbf{t}) \quad (5.29)$$

desta forma, o problema homogêneo é dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{q}_H}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}_H}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{q}_H}{\partial h} - \mathbf{b} \frac{\partial Q}{\partial t} - \mathbf{l} \mathbf{q}_H(1, t) \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q}_H = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_e(t) \\ h = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}_H}{\partial h} - Pe \mathbf{q}_H = 0 \\ h = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} = 0 \end{array} \right. \quad (5.30.a-d)$$

com isso, a equação para o tanque de mistura fica

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{q}_e}{dt} = \mathbf{l} \mathbf{q}_H(1, t) \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q}_e = 1 \end{array} \right. \quad (5.31)$$

sendo que não houve modificação na equação para a fase sólida:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Q}{\partial t} = Sh(Q_{eq} - Q) \\ t = 0 \Rightarrow Q = Q \end{array} \right. \quad (5.32)$$

Para se obter a solução do problema para θ_H via GITT, será adotado o mesmo problema auxiliar usado nos capítulos anteriores (Equações 4.14 a 4.19), deste modo, o problema de autovalor adotado, permite a definição do seguinte par transformada-inversa para os potenciais θ_H e Q , respectivamente:

$$\tilde{\mathbf{q}}_{Hi} = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i \mathbf{q}_H dh \Rightarrow \mathbf{q}_H = \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{y}_j(\mathbf{h}) \tilde{\mathbf{q}}_{Hj}(t) \quad (5.33)$$

$$\tilde{Q}_i(t) = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) Q dh \Rightarrow Q = \sum_{i=0}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \tilde{Q}_i(t) \quad (5.34)$$

Agora será realizada a transformação integral das EDP's (Equação 5.58.a e 5.59.a), para isso, estas equações serão multiplicadas por $\tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h})$ e integradas no domínio. Nos termos onde não for possível transformar, será aplicada a fórmula da inversa com um índice distinto.

$$\int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i \left\{ \frac{\partial \mathbf{q}_H}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} - \mathbf{b} \frac{\partial Q}{\partial t} - \mathbf{l} \mathbf{q}_H(1, t) \right\} d\mathbf{h} \quad (5.35)$$

$$\int_0^1 \mathbf{y}_l \left\{ \frac{\partial Q}{\partial t} = Sh(Q_{eq} - Q) \right\} d\mathbf{h} \quad (5.36)$$

desta forma, o problema transformado e sua condição inicial é dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\tilde{\mathbf{q}}_{Hi}}{dt} = \frac{-\mathbf{m}_i^2}{Pe} \times \tilde{\mathbf{q}}_{Hi} - \sum_{j=1}^{\infty} A_{ij} \tilde{\mathbf{q}}_{Hj} - \mathbf{b} \frac{d\tilde{Q}_i}{dt} + \mathbf{l} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i(1) \tilde{\mathbf{q}}_{Hi} \right) B_i \\ \frac{d\tilde{Q}_i}{dt} = Sh(\tilde{Q}_{eqi} - \tilde{Q}_i) \\ \frac{d\mathbf{q}_e}{dt} = \mathbf{l} \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{y}}_i(1) \tilde{\mathbf{q}}_{Hi} \\ \mathbf{t} = 0 \Rightarrow \tilde{\mathbf{q}}_{Hi} = (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_e(0)) B_i \\ \tilde{Q}_i = Q_i B_i \\ \mathbf{q}_e = 1 \end{array} \right. \quad (5.37)$$

$$B_i = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) d\mathbf{h} = f_i \quad (5.38)$$

$$A_{ij} = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_i(\mathbf{h}) \tilde{\mathbf{y}}_j'(\mathbf{h}) d\mathbf{h} \quad (5.39)$$

$$\tilde{Q}_{eqi} = \int_0^1 \tilde{\mathbf{y}}_l(\mathbf{h}) Q_{eq} d\mathbf{h} \quad (5.40)$$

$$Q_{eqi} = \frac{b' \mathbf{q}^a}{1 + b' \mathbf{q}^a} \quad (5.41)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_H + \mathbf{q}_E \quad (5.42)$$

5.2.2. Resultados e Discussões

Após obtido o sistema infinito e acoplado de equações diferenciais ordinárias, foi desenvolvido um código computacional em linguagem de programação Fortran 90/95 e executado em um microcomputador Pentium 1,4GHz, 128Mb de memória RAM do Laboratório de Simulação de Processos do DEQAL-CT/UFPA. O sistema diferencial resultante da GITT foi resolvido utilizando a rotina IVPAG da biblioteca científica do software. Nesta rotina foi utilizado o método de Gear para sistemas rígidos (Stiff) com tolerância de solução de 10^{-7} (IMSL, 1989). Identicamente ao modelo C.1, foi aplicado o método de diferenças finitas no modelo C.2 (Ver Anexo II) e um código foi desenvolvido para fins de comparação de metodologias.

Inicialmente, foi realizada uma análise de convergência para alguns parâmetros adimensionais, cuja combinações entre eles estão apresentadas na Figura 41. Na Tabela 30, encontram-se os parâmetros que foram mantidos fixos na análise de convergência

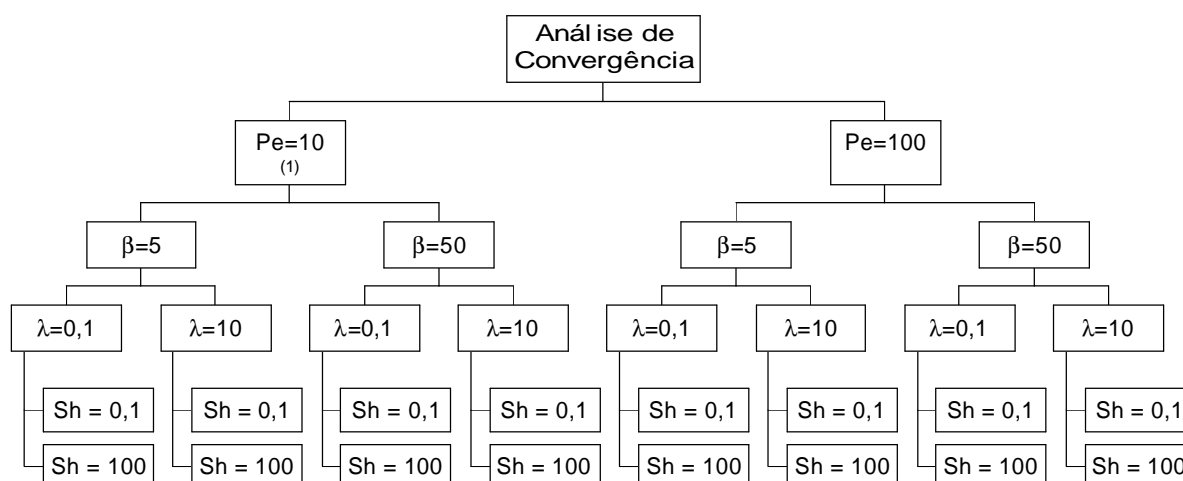


Figura 41 - Planejamento para verificação da convergência do modelo C.2.

Tabela 30 - Parâmetros fixos empregados na análise de convergência do modelo C.2.

Parâmetro	Significado físico	Valor
θ_i	Concentração de alimentação	0
θ_o	Concentração inicial	1
n	Ordem da reação	1
b'	Coefficiente de Langmuir	1

Na análise, avalia-se o número de termos necessários para que se obtenha a convergência dos resultados para o 4º dígito significativo em $\tau = 20$, observando os resultados de concentração (Tabelas 31 a 34). Verificou-se para todos os casos analisados uma rápida convergência dos resultados, onde o tempo máximo necessário para cálculo foi de 40s (tempo de CPU), levando menos tempo do que os cálculos realizados com a metodologia do equilíbrio local

A Tabela 31 apresenta os resultados para $Pe = 10$ e $\beta = 5$, sendo que todos obtiveram uma rápida convergência (NT = 10 termos). Na Tabela 32, onde manteve-se o valor de Peclet constante e variou-se o valor de $\beta = 50$, novamente a convergência se deu rapidamente (NT=10 termos).

Quando se analisa as Tabelas 33 e 34, observa-se a influência de Peclet na taxa de convergência do sistema, pois houve um aumento de NT para se obter a convergência. O caso mais crítico ocorre na Tabela 33 ($Pe = 100$; $\beta = 5$; $\lambda = 0,1$ e $Sh = 0,1$ em $\tau = 6$) onde são necessários 40 termos para se obter a convergência no 4º dígito significativo.

Tabela 31: Análise de convergência do modelo C-2 para $Pe = 10$; $b = 5$

NT	Pe = 10; b = 5							
	$\lambda = 0,1$				$\lambda = 10$			
	Sh= 0,1		Sh= 100		Sh= 0,1		Sh= 100	
	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$
10	0,8174	0,8188	0,8199	0,8194	0,0517	0,0395	0,0387	0,0387
20	0,8174	0,8188	0,8199	0,8194	0,0517	0,0395	0,0387	0,0387
30	0,8174	0,8188	0,8199	0,8194	0,0517	0,0395	0,0387	0,0387
40	0,8174	0,8188	0,8199	0,8194	0,0517	0,0395	0,0387	0,0387
50	0,8174	0,8188	0,8199	0,8194	0,0517	0,0395	0,0387	0,0387
60	0,8174	0,8188	0,8199	0,8194	0,0517	0,0395	0,0387	0,0387
70	0,8174	0,8188	0,8199	0,8194	0,0517	0,0395	0,0387	0,0387
Dif. Fin	0,8179	0,8193	0,8204	0,8199	0,0519	0,0396	0,0388	0,0388

Tabela 32: Análise de convergência do modelo C-2 para $Pe = 10$; $b = 50$

NT	Pe = 10; b = 50							
	$\lambda = 0,1$				$\lambda = 10$			
	Sh= 0,1		Sh= 100		Sh= 0,1		Sh= 100	
	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$
10	0,3411	0,3890	0,0172	0,4480	0,0057	0,0060	0,0014	0,0062
20	0,3411	0,3890	0,0170	0,4480	0,0057	0,0060	0,0014	0,0062
30	0,3411	0,3890	0,0170	0,4480	0,0057	0,0060	0,0014	0,0062
40	0,3411	0,3890	0,0170	0,4480	0,0057	0,0060	0,0014	0,0062
50	0,3411	0,3890	0,0170	0,4480	0,0057	0,0060	0,0014	0,0062
60	0,3411	0,3890	0,0170	0,4480	0,0057	0,0060	0,0014	0,0062
70	0,3411	0,3890	0,0170	0,4480	0,0057	0,0060	0,0014	0,0062
Dif. Fin	0,3424	0,3900	0,0183	0,4476	0,0058	0,0061	0,0015	0,0062

Tabela 33: Análise de convergência do modelo C-2 para $Pe = 100$; $b = 5$

NT	Pe = 100; b = 5							
	$\lambda = 0,1$				$\lambda = 10$			
	Sh= 0,1		Sh= 100		Sh= 0,1		Sh= 100	
	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$
10	0,8187	0,8204	0,8196	0,8211	0,0475	0,0399	0,0218	0,0410
20	0,8173	0,8190	0,8196	0,8197	0,0460	0,0396	0,0220	0,0413
30	0,8171	0,8188	0,8196	0,8195	0,0458	0,0395	0,0220	0,0413
40	0,8171	0,8187	0,8196	0,8194	0,0457	0,0395	0,0220	0,0413
50	0,8170	0,8187	0,8196	0,8194	0,0457	0,0395	0,0220	0,0414
60	0,8170	0,8187	0,8196	0,8194	0,0457	0,0395	0,0220	0,0414
70	0,8170	0,8187	0,8196	0,8194	0,0457	0,0395	0,0220	0,0414
Dif. Finitas	0,8176	0,8192	0,8201	0,8199	0,0474	0,0396	0,0235	0,0405

Tabela 34: Análise de convergência do modelo C-2 para $Pe = 100$; $b = 50$

NT	Pe = 100; b = 50							
	$\lambda = 0,1$				$\lambda = 10$			
	Sh= 0,1		Sh= 100		Sh= 0,1		Sh= 100	
	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$	$\theta (\tau = 6)$	$\theta (\tau =18)$
10	0,3275	0,3884	-0,0033	0,5530	0,0057	0,0061	-0,0001	0,0102
20	0,3259	0,3863	0,0001	0,5530	0,0056	0,0060	0,0000	0,0103
30	0,3256	0,3860	0,0000	0,5530	0,0056	0,0060	0,0000	0,0103
40	0,3256	0,3859	0,0000	0,5530	0,0056	0,0060	0,0000	0,0103
50	0,3256	0,3859	0,0000	0,5530	0,0056	0,0060	0,0000	0,0103
60	0,3256	0,3859	0,0000	0,5530	0,0056	0,0060	0,0000	0,0103
70	0,3256	0,3859	0,0000	0,5530	0,0056	0,0060	0,0000	0,0103
Dif. Finitas	0,3270	0,3869	0,0000	0,5510	0,0057	0,0060	0,0000	0,0099

Observa-se, também, das Tabelas 31-34 uma boa concordância entre os resultados obtidos via GITT com os obtidos pela metodologia de Diferenças Finitas (no espaço) e GITT (no tempo).

Após a análise de convergência, o sistema foi truncado com 70 termos na série e a partir daí, realizou-se as simulações para comparação com resultados obtidos via diferenças finitas, na qual foi utilizada uma malha de 300 pontos.

Nas Figuras 42.a,b e 43.a,b são apresentados os resultados obtidos via GITT e via método de diferenças finitas para $Pe = 10$ e 100 ; $\lambda = 0,1$ e 10 ; $\beta = 5$ e 50 e $Sh = 0,1$ e 100 . Pode se observar dessas figuras uma excelente concordância gráfica entre os resultados das duas metodologias.

Com isso, será feita a análise da influência particular dos parâmetro adimensionais: Pe , β , λ e Sh nos resultados. É de suma importância ressaltar que os gráficos a seguir apresentam

escalas verticais diferentes, uma vez que a remoção que ocorre para $\lambda = 10$ é muito superior em relação a $\lambda = 1$.

a) A Influência do número de Peclet - Pe.

De modo análogo ao modelo C.1, O número de Peclet influencia pouco na taxa de adsorção do material Sendo que, o aumento no valor desse parâmetro acentuou as oscilações da concentração. Com o aumento de Peclet, a velocidade de passagem do fluido é maior, levando a uma sobrecarga na captação pelo adsorvente, fazendo com que seja necessário retornar soluto ao meio, gerando a oscilação. A situação de melhor extração foi para os dados apresentados na Figura 42.a, para $Pe=10$, $\lambda = 0,1$ e $\beta = 5$.

b) A influência de β .

É observado que quando β aumenta, a taxa de remoção do contaminante também aumenta, isso é facilmente visualizado nas figuras 42.A e 43.A, uma vez que os níveis de saturação para $\beta =50$ são sempre inferiores aos de $\beta = 5$. Devido à maior compactação das partículas adsorventes e menor quantidade de sítios disponíveis na superfície, conseqüentemente a quantidade de soluto a ser capturada diminui.

c) A influência de λ

De imediato, a influência de λ pode ser verificada diretamente na escala vertical dos gráficos. Para $Pe = 10$, a escala θ variou de 0 a 1 ($\lambda = 0,1$), enquanto para $\lambda = 0,1$, $0 < \theta < 0,1$, representando uma redução de 10 vezes. Já para $Pe = 100$, essa redução foi menor (devido a influência de Peclet), mesmo assim ela foi de 4 vezes ($0 < \theta < 1$ para $\lambda = 0,1$ e $0 < \theta < 0,25$ para $\lambda = 100$).

Complementando a análise, λ relaciona o volume do fluido no leito pelo volume no tanque, quanto maior o valor de γ , maior será a ondulação provocada pelo recirculação, pois o reator se comporta como um sistema aberto com comprimento infinito – o efluente entra no sistema e é “limpo”, na seção seguinte ele limpa o adsorvente e se “suja” novamente, para então ser limpo na seção adjacente. Isso ocorre na recirculação, quando a primeira passagem limpa o efluente do elemento contaminante, mas na segunda passagem, o adsorvente é limpo pelo soluto, ficando nesse ciclo até atingir o equilíbrio. Quanto menor o valor de γ , maior será a remoção, o que pode ser verificado ao se comparar os gráficos A e B das Figuras 42 e 43.

d) A influência de Sh

O número de Sherwood está relacionado diretamente à adsorção, pois integra a equação de Freundlich (Hatzikiozayan *et al*, 2001). Quanto maior o valor desse parâmetro, maior é a permissividade à captação de metal pelas leveduras. Isso pode ser verificado na Figura 42.a e 43.a, que existe um retardo de $\beta=5$ ($\tau=2$) e $\beta=50$ ($\tau=3$). A situação mais crítica ocorreu na Figura 43.a, para $Sh = 100$ e $\beta = 50$.

Verifica-se que a situação mais favorável de remoção ocorreu na Figura 42.a e 42.a, onde a saturação ocorre para $\theta = 0,8$ em $\tau = 4$. A diferença entre as figuras será apenas no valor de Pe, onde na Figura 43.a ($Pe = 100$), ocorrerá uma pequena oscilação devido retorno de soluto ao meio para se atingir a concentração de equilíbrio.

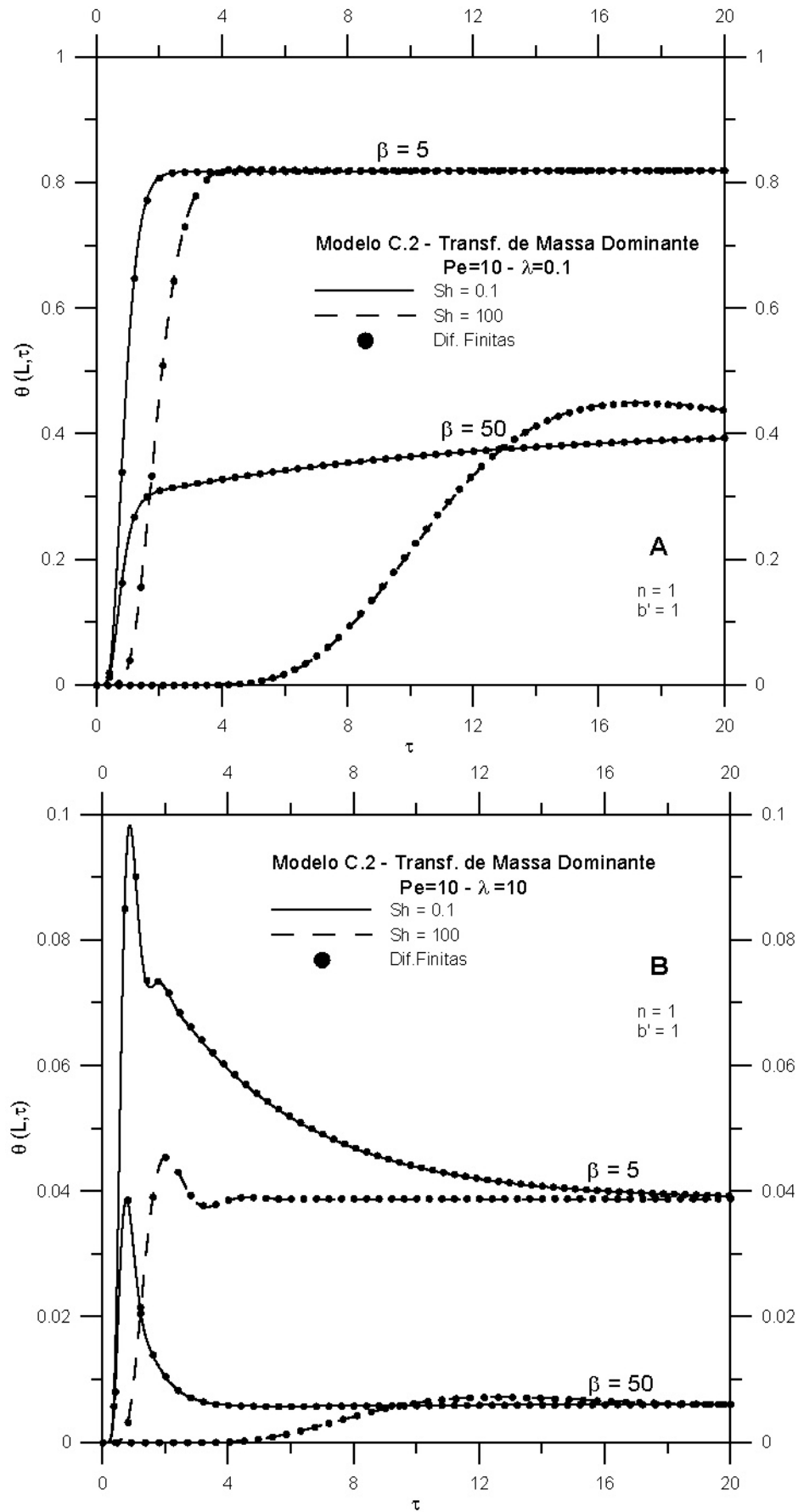


Figura 42.a,b - Resultados para $\theta(L, \tau)$ obtidos via GITT e Diferenças Finitas para $Pe = 10$

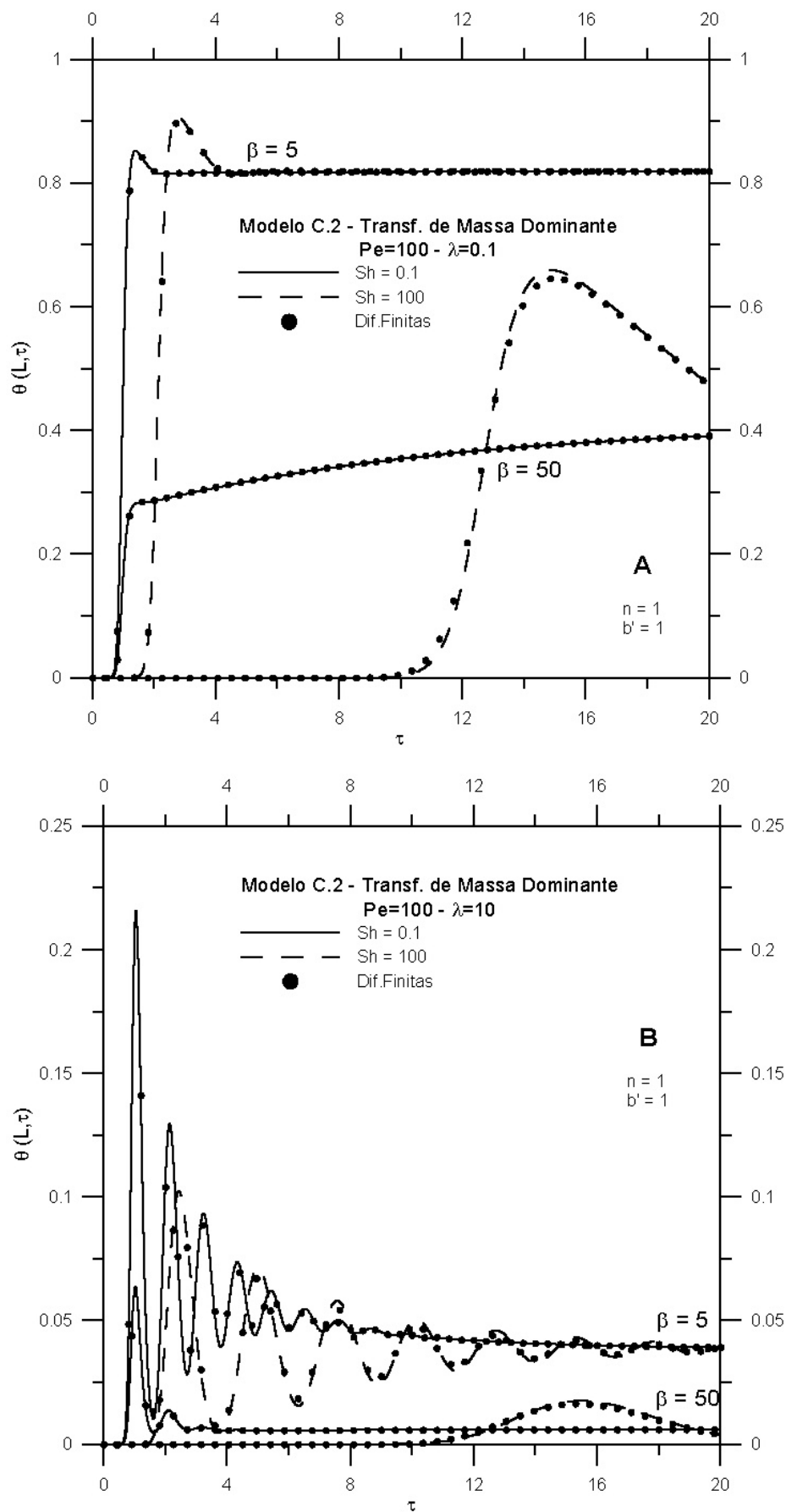


Figura 43.a,b - Resultados para $\theta(L, \tau)$ obtidos via GITT e Diferenças Finitas para $Pe = 100$

6. CONCLUSÃO

Foram estudados três problemas de transporte de contaminantes em meios porosos, foram eles:

i) Transporte de contaminantes em meio poroso – Remediação de contaminantes de solos

Para este problema, valiou-se o potencial de descontaminação de um aquífero por meio injeção/extração forçada de solvente para remoção de contaminante. Para o modelo A.1, empregou-se um modelo proposta por Fry *et al* (1993), cuja desorção foi modelada como um processo local com equação linear de primeira ordem. No modelo A.2 a principal diferença foi o emprego de uma taxa não-linear baseada na isoterma de Langmuir-Freundlich e uma taxa de reação de ordem n. Sendo a principal diferença entre os modelos o perfil apresentação pelas isotermas (A.1 – linear e A.2 – não-linear).

Os modelos apresentaram boa convergência, sendo que para o Modelo A.1 truncou a série com NT=140 termos, e o A.2 com 80 termos. O modelo A.1 foi comparado com os dados analíticos de Fry *et al* (1993) e os resultados experimentais de van Genuchten (1982) e apresentaram boa concordância.

Em relação aos resultados, avaliou-se uma grande variação de parâmetros, permitindo gerar 132 comparações, incluindo os dois modelos. A melhor situação de remoção do modelo A.1 é apresentada na Figura 12.a,b, cujos parâmetros são $\gamma = 100$; $\beta = 27,2$ e $Pe = 1, 10$ e 100 , onde se obtém a remoção total para $\tau = 4$. Para o modelo A.2, verifica-se que a limpeza do aquífero se dá em $t \cong 2$, como verificado nas Figuras 19.a e 27.a, cujos parâmetros são $n = 1$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 0,1$; $\beta = 2,7$ e $Pe = 100$, e $n = 2$; $\phi_{KM} = 100$; $b = 0,1$; $\beta = 2,7$ e $Pe = 100$, respectivamente. Apresentou-se, dessa forma, as melhores situações de descontaminação de aquíferos em função dos parâmetros apresentados.

ii) Transporte de contaminantes em meio poroso – Biosorção em leito fixo em circuito aberto

Neste problema foram desenvolvidos, também, dois modelos: a) o 1º modelo se baseou na teoria do rápido equilíbrio local proposta por Hatzikioseyan *et al* (2001), que considera que a cinética intrínseca do processo da adsorção é acelerada, levando rapidamente o sistema íon metálico/microrganismo ao equilíbrio, com isso, do ponto de vista prático, a interação da adsorção pode ser considerada instantânea; b) O 2º baseado na teoria da resistência ao transporte de massa dominante, que adota que a transferência de massa é

proporcional à concentração em ambas as fases. Para o caso em que a resistência à transferência de massa é dominante no biosorvente, assume-se que o gradiente na fase fluida é insignificante, resultando na equação 4.28 para representação do modelo.

A convergência do modelo B.1 foi mais crítica para $Pe = 100$, $\beta = 50$, $n = 0,5$, $\eta = 1$ e $\tau = 6$, onde foram necessários 60 termos para truncar a série. Para o modelo B.2, ocorreram duas situações críticas, cuja série foi truncada com 70 termos; uma para os mesmos dados do modelo B.1, e outra para $Pe = 10$, $\beta = 50$, $n = 0,5$, $\eta = 1$ e $\tau = 6$. Os resultados provenientes do modelo B.1 foram comparados com os dados analíticos obtidos por Hatzikioseyan *et al* (2001) e os experimentais de Young e Volesky (1999), enquanto os modelo B.2 foram comparados com os analíticos de Silva *et al* (2001) e também com os experimentais de Young e Volesky (1999), sendo que ambos apresentaram uma excelente concordância entre os resultados obtidos nos modelos.

A avaliação dos modelos foi feita verificando a influência dos parâmetros β (influência da compactação do leito), Pe (nº de Peclet) e n (influência do parâmetro da isoterma), através da análise das curvas de ruptura. Para modelar o fenômeno, os modelos se mostraram satisfatórios, onde a saturação ocorreu mais rapidamente para $Pe = 100$, $b = 0,3$, $Sh = 0,22$, $\beta = 5$ e $n = 1$, em $t \cong 4$.

iii) Transporte de contaminantes em meio poroso – Biosorção em leito fixo em circuito fechado

Para este problema, as duas abordagens anteriores foram adotadas para se obter a solução: rápido equilíbrio local e resistência ao transporte de massa dominante.

Não houve comparação com resultados da literatura devido não ter se obtido artigos semelhantes ao modelo elaborado neste trabalho, sendo utilizado o método de diferenças finitas no espaço e Gear para a solução do problema no tempo para comparar os resultados obtidos pela GITT.

Para o modelo C.1, a convergência mais crítica ocorreu para $Pe = 100$, $\beta = 56$, $\lambda = 10$ e $\tau = 8$, onde se truncou a série com 50 termos. A partir da análise particularizada de cada parâmetro, verificou-se que a melhor remoção ocorre para $\lambda = 10$; $\beta = 50$ e $Pe = 10$. Comparou-se também a os resultados obtidos via GITT com aqueles obtidos por diferenças finitas, validando, dessa forma, o código elaborado.

Para o modelo C.2: Com isso, foi feita a análise da influência particular dos parâmetro adimensionais: Pe , β , λ e Sh nos resultados obtidos, sendo que a situação mais favorável de remoção ocorreu para $\theta = 0,8$ em $\tau = 4$..

Os modelos apresentaram boa situação de convergência de dados, onde as séries foram truncadas em no máximo 140 termos. Além de terem boa concordância com os dados existentes na literatura. Já para o modelo C (biosorção em circuito fechado), devido a não obtenção de artigos referentes ao tema, o estudo foi comparado aos dados obtidos pelo método das diferenças finitas.

Como sugestão para complementação desse trabalho, propõe-se

- i) Realização de futuros experimentos para ajuste dos modelos;
- ii) Aplicação da metodologia de solução de problemas inversos para se estimar parâmetros desconhecidos de processos;
- iii) Nos modelos, considerou-se $u = \text{cte}$, sugere-se aplicar as equações de Darcy para se determinar os perfis de velocidade no leito, e, assim, aplicar nos modelos desenvolvidos;
- iv) A elaboração mais detalhada dos modelos, pois os mesmos são unidimensionais, podendo-se desenvolve-los na forma bi ou tridimensional

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERT, Lilia A. **Curso Básico de Toxicologia Ambiental** México. Organização Panamericana de Saúde/Organização Mundial da Saúde. Editorial Limusa, 1988.
- BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. U.S.A: American Elsevier Publishing Company, 764p. 1972.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTE, J. E. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, Cetesb, 1993.
- BRANCO, Samuel Murgel. **Água: origem, uso e preservação**. São Paulo: Moderna, 1993. 71p.
- —————. **Elementos de Ciências do Ambiente**. 2ª Ed. São Paulo/ASCETEB, 1987. 206p.
- BRUNAUER, S, EMMET, PH and TELLER, E, **Journal of American Chemistry Society**. 1938. p.309-319.
- CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. São Paulo: Editora da USP, 1981. 376p.
- COSSICH, E.S.; SILVA, E.A.; TAVARES, C.R.G.; CARDOZO FILHO, L.; RAVAGNANI, T.M.K. **Modelagem da Biosorção de Cromo pela Alga Marinha *Sargassum sp.* Em Coluna de Leito Fixo**. In: Anais do III Encontro Brasileiro de Adsorção. Universidade Federal de Pernambuco. 2002
- COSSICH, E.S., TAVARES, C.R.F., RAVAGNANNI, T.M.K. **Captação de cromo por biomassa de algas marinhas: Isotermas de adsorção**. 12^oCOBEQ, Anais, 1998.
- COTTA, Renato M. **Integral Transform in Computational Heat and Fluid Flow**. CRC Press, Boca Raton, 1993. 340p.
- COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia Química**. 3.ed., Oxford: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. v3, p.573-688.
- CUSTÓDIO, Emílio; LLAMAS, Manuel Ramón. **Hidrología Subterránea**. Barcelona: Ediciones Omega. 1976. 1157p.
- DUBININ, MM AND RADUSHKEVICH, LV, **Chemistry. Zentr**. 1947. p.875-.
- ELBACHÁ, A.T. **Estudo da Influência de Alguns Parâmetros no Transporte de Massa em Solos Argilosos**. Rio de Janeiro, 1989.178 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, PUC-RIO,
- FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. New York :Macmillian Publish Company, 1993. 458 p.

- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. **Groundwater**. New Jersey: Prentice-Hall, 1979. 604 p.
- FREUNDLICH, H, Z. **Physical Chemistry**. 1907. p.385-470.
- Fry, V.A.; ISTOK, J.D.; GUENTHER, R.B. **An Analytical Solution to the Solute Transport Equation with Rate-Limited Desorption and Decay**. in: Water Resource Research, v.29. n°9. 1993. pp 3201-3206.
- GOMES, F.G.; MINELLI, M. F.; ANDRADE, M. C.; GOMES, L. N. L. **Utilização de biossorventes no Tratamento de Efluentes Contendo Metais Pesados**. Metalurgia e Materiais, v. 51, n. 446, p. 892 – 893, out 1995.
- GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Transferência de Massa**. São Paulo, 1988.v.4, p.311-369.
- GUERRERO, Jesús S. P.; PIMENTEL, Luiz C. G.; HEILBRON FILHO, Paulo F. L.; CATALDI, Márcio. **Study of Pollutant Transport in Surface Boundary Layer by Generalizes Integral Transform Techinque**. In: 2nd International Conference on Computational Heat and Mass Transfer, 2001, Rio de Janeiro. Anais.[s.n.], 2001.
- HATZIKIOSEYAN, A.; TSEZOS, M.; MAVITUNA, F. **Application of simplified rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors**. Hidrometallurgy. v.59, p.395-406. 2001.
- HINES, A. L.; MADDOX, R.N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**, New Jersey: Prentice-Hall., 1985. p.456-494.
- IMSL Library. **Mathematics Library**, Houston, TX, 1989.
- JOSSENS, L, PRAUSNITZ, JM, FRITZ, W, SCHLUNDER, U & MYERS, AL, **Chemistry Engineering**. Science. 1978. p.1097-1106.
- KIPLING, J. J. **Adsorption from solutions of non-electrolytes**. New York: Academic Press, 1965. p.90-133,.
- LANGMUIR, I. **Adsorption of gases on plane surfaces, mica and platinum**. Journal of the American Chemical Society. v.40, p.1361-1402, 1918.
- LIU, Chongxuan; SZECZODY, Jim E.; ZACHARA, John M.; BALL, William P.. **Use of the Generalized Integral Transform Method for Solving Equations of Solute Transport in Porous Media**. Advances in Water Resources, 23, pp. 483-492 2000.
- LEAL, M. A. e RUPERTI Jr, N. J. **A Numerical Study for the Two-Dimensional Solute Transport in Groundwater Pathway via Integral Transform Method**. In: Hybrid Methods in Engineering. 2000

- —————. **A Hybrid Solution for Simulation of 2-D Contaminant Transport in Heterogeneous Subsurface Systems**. In: 2nd International Conference on Computational Heat and Mass Transfer. 2001
- LUEF, E.; PREY, T. & KUBICEK, C.P. **Biosorption of Zinc by fungal micelial wastes**. Appl. Microbiol. Biotechnol. v.14, p. 688-692, 1991.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 4.ed. New York: McGraw-Hill, 1985. p. 686-707.
- MITCHELL, J.K. **Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice**. 31st. [s.l.]: [s.n.], 1991.
- MOTA, Suetônio, **Introdução à Engenharia Ambiental** Rio de Janeiro: ABES, 2000. 2^o Ed. 416p;
- MURALEEDHARAN, T. R., IVENGAR, L. E VENKOBACHAR, C. **Biosorption: An Attractive Alternative for Metal Removal and Recovery**. Current Science, v.61, n. 6, p.379-385, 1991.
- NOBRE, M.M.M. **Estudo experimental do transporte de poluentes em solos argilosos compactados**. Rio de Janeiro, 1987. 214p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Departamento de Engenharia Civil, PUC-RIO.
- ÖZISIK, M. Necati. **Heat Conduction**. 2^oed
- PENA, R.S. **Contribuição aos Estudos da Adsorção de Cátions por Alumina Ativada**. São Paulo, 2000. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, 2000.
- PERKINS, T.K. e JOHNSTON, O.C. **A Review of Difusion and Dispersion in Porous Media**, Society of Petroleum Engineering Journal, 1963. v. 3
- RADKE, CJ AND PRAUSNITZ, JM, **Journal of AIChE**. 1972. p.761.
- ROBINSON, R.A.; STOKES, R.H. **Eleetrolyte solutions**, 2nd ed. London: [s.n.], 1965.
- ROCHA, Rodrigo P. A.; CRUZ, Manuel E. **A Hybrid Solution for Simulation of 2-D Contaminant Transport in Heterogeneous Subsurface System**. In: 2nd International Conference on Computational Heat and Mass Transfer, 2001, Rio de Janeiro. Anais.[s.n.], 2001.
- ROMANI, Zrinka Vidakovic. **Simulação Híbrida da Migração de Rejeitos Radioativos em Meios Porosos**. [Rio de Janeiro] 1996, 65p (COPPE/UFRJ, , M.Sc. Engenharia Mecânica, 1996). Dissertação de Mestrado.

- SANTOS, C.A.C.; QUARESMA, J.N.N.; LIMA, J.A **Convective Heat Transfer in Ducts - The Integral Transform Approach**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001. 346p.
- SCOTT, A., O'REILLY, A. **Catalytic Metal Ion Fixation onto Activated Carbon Surface Through Microbial Biosorption**. In: Mineral Bioprocessing, eds R. W. Smith and Manoranjan Misra, The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 263-273, 1991.
- SILVA, E.A.; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G.; CARDOSO FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. **Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum sp.* In fixed-bed column**. Process Biochemistry. v. 38, p.791-799. 2002.
- SILVA, M. G. C., **Remoção de cromo hexavalente através do processo de biosorção em algas marinhas**, Campinas - SP, 1998
- SIPS, R, **Journal of Chemical Physics**. 1948. p.490-495.
- TECHWEB. **Biosorção de Metais, parte 1**. 2001. Disponível em: www.tecweb.hpg.ig.com.br/curiosidades/biosorção01.htm . Acesso em: 13.08.2002.
- TUCCI, C. E. M. Modelos hidrológicos. Porto Alegre: ed. Universidade/UFRGS/Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1998
- VAN GENUCHTEN, M.T.; ALVES, M.J. **Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transporte Equation**. Tech. Bull. 1661. 151pp., U.S. Dep. of Agric. Riverside, California. 1982
- VASCONCELOS, Carlos A. Bastos de. **Simulação Numérica de Escoamentos em Meios Porosos Não-Saturados**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2001. 134p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Militar de Engenharia
- VOLESKY, B. **Biosorption: Application Aspects - Process Simulation Tools**. 2001
- —————. **Evaluation of biosorption performance**. In: Biosorption, cap. 6. 1999
- —————. **Removal and recovery of heavy metals by Biosorption**, In: VOLESKY B. (ed) Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Inc: Boca Raton. p. 7-44. 1990.
- WHITE, C., WILKINSON, S. C., GADD, G. M. **The Role of Microorganisms in Biosorption of Toxic Metals and Radionuclides**. International Biodeterioration & Biodegradation, 1995. p. 17-40
- YANG, J; VOLESKY, B. **Removal and concentration of uranium by seaweed biosorbent**. in: R. Amils, A. Ballester (Eds.), Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium (IBS 99). Madrid June 1999, Part B, 1999, pp.483-492.

ANEXO I: SOLUÇÃO VIA DIFERENÇAS FINITAS PARA O MODELO C.1

Para validar o código implementado, seria necessário compará-lo com uma bibliografia de referência, geralmente um artigo científico proveniente de periódico internacional, como os empregados nos modelos A - Fry *et al* (1993); B.1 - Hatzikioseyan *et al* (2001) e B.2 - Silva *et al* (2002). Porém este modelo para biosorção em leito fixo em circuito fechado possui a particularidade de não possuir nenhuma bibliografia referente a ele. Desse modo, a validação do método será feita comparando-se o modelo elaborado por GITT com uma metodologia tradicional para a resolução das equações constituintes do processo, cuja escolhida foi a das diferenças finitas. Desse modo, de posse das equações descritivas do processo,

$$\left\{ \begin{array}{l} Ed(0) \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{q}_i \\ h = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} - Pe \mathbf{q} = -Pe \mathbf{q}_e(t) \\ h = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} = 0 \end{array} \right. \quad (1.a-d)$$

como Ed pode ser definido por,

$$Ed(\mathbf{q}) = 1 + bEd \quad (2)$$

então,

$$Ed = \frac{b' a \mathbf{q}^{a-1}}{(1 + b' \mathbf{q}^a)^2} \quad (3)$$

e para a fase sólida,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{q}_e}{dt} = I(\mathbf{q}(1, t) - \mathbf{q}_e) \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q}_e = \mathbf{q}_0 \end{array} \right. \quad (4)$$

A definição da malha é dada por,

$$\begin{aligned}
M_{xgrid} &\equiv M = 11 && \text{Número de intervalos: } \Delta h = 1/M \\
N_p &= M + 1 && \text{Nº de pontos na malha} \\
\mathbf{q}(0:M, t) &&& \\
NEQ &= (M - 1) + 1 &&
\end{aligned} \tag{5.a-d}$$

onde $M-1$ é o número de equações para a EDP discretizada;
e o termo “+1” define a equação para a fase sólida

A discretização da EDP do potencial para os nós i “genéricos” é definida por:

$$Ed(\mathbf{q}_i) \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{1}{Pe} \times \frac{\mathbf{d}_i}{\Delta h^2} - \frac{\Gamma_i}{\Delta h} \tag{6}$$

onde,

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{q}_{i+1} - 2\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_{i-1} \tag{7}$$

$$\Gamma_i = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{i-1} \tag{8}$$

desse modo, para $i = 1$, o sistema da seguinte forma,

$$\left\{ Ed(\mathbf{q}_1) \frac{d\mathbf{q}_1}{dt} = \frac{\mathbf{d}_1}{Pe\Delta h^2} - \frac{\Gamma_1}{\Delta h} \right. \tag{9}$$

onde,

$$\mathbf{d}_1 = \mathbf{q}_2 - 2\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_0 \tag{10}$$

$$\Gamma_1 = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_0 \tag{11}$$

e a condição inicial é dada por,

$$\mathbf{q}_0 = \frac{\mathbf{q}_1 + Pe\Delta h \mathbf{q}_e}{1 + Pe\Delta h} \tag{12}$$

para os nós intermediários ($2 \leq i \leq M-2$), tem-se

$$Ed(\mathbf{q}_i) \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{d}_i}{Pe\Delta h^2} - \frac{\Gamma_i}{\Delta h} \quad (13)$$

onde,

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{q}_{i+1} - 2\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_{i-1} \quad (14)$$

$$\Gamma_i = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{i-1} \quad (15)$$

E para a o nó final ($i = M-1$)

$$Ed(\mathbf{q}_{M-1}) \frac{d\mathbf{q}_{M-1}}{dt} = \frac{\mathbf{d}_{M-1}}{Pe\Delta h^2} - \frac{\Gamma_{M-1}}{\Delta h} \quad (16)$$

$$\mathbf{d}_{M-1} = \mathbf{q}_M - 2\mathbf{q}_{M-1} + \mathbf{q}_{M-2} \quad (17)$$

$$\Gamma_{M-1} = \mathbf{q}_{M-1} - \mathbf{q}_{M-2} \quad (18)$$

e a condição em $\eta = 1$ é definida por,

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} = 0 \text{ em } \mathbf{h} = 0 \quad (19)$$

$$\left. \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{h}} \right|_{\mathbf{h}=1} \cong \frac{\mathbf{q}_M - \mathbf{q}_{M-1}}{\Delta h} = 0$$

$$\mathbf{q}_M = \mathbf{q}_{M-1}$$

ANEXO II: SOLUÇÃO VIA DIFERENÇAS FINITAS PARA O MODELO C.2

De modo semelhante ao realizado anteriormente, como não existe bibliografia referente ao modelo elaborado, para validá-lo será necessário resolver o problema proposto por uma metodologia de referência, cuja escolhida foi a das diferenças finitas.

Desse modo, de posse das equações descritivas do processo na fase fluida é dado por,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial h^2} - \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} - \mathbf{b} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{q}_i \\ h = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} - Pe \mathbf{q} = -Pe \mathbf{q}_e(t) \\ h = 1 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial h} = 0 \end{array} \right. \quad (20.a-d)$$

e para a fase sólida,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = Sh(Q_{eq} - Q) \\ t = 0 \Rightarrow Q = Q_i \end{array} \right. \quad (21.a-d)$$

sendo θ definido por,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{q}_e}{\partial t} = I(\mathbf{q}_L - \mathbf{q}_e) \\ t = 0 \Rightarrow \mathbf{q}_e = \mathbf{q}_0 \end{array} \right. \quad (22.a-d)$$

onde,

$$\mathbf{q}_L = \mathbf{q}(1, t) \quad (23.a-d)$$

$$Q_{eq} = \frac{b' \mathbf{q}^a}{1 + b' \mathbf{q}^a} \quad (24.a-d)$$

$$\mathbf{a} = \frac{1}{n} \quad (25.a-d)$$

A definição da malha é dada por,

$$\begin{aligned}
 M_{xgrid} \equiv M = 8 & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \mathbf{q}, Q(0 : M, t) & \text{Número de intervalos: } \Delta \mathbf{h} = 1/M \\
 N_p = M + 1 & & \text{N}^\circ \text{ de pontos na malha} \\
 NEQ = 2(M - 1) + 1 & &
 \end{aligned} \tag{26.a-d}$$

onde $2(M-1)$ é o número de equações para a EDP dos potenciais θ e Q discretizada;
e o termo $+1$ define a equação para a fase sólida

A discretização da EDP para os potenciais θ e Q para os nós i é definida por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{d}_i}{Pe\Delta \mathbf{h}^2} - \frac{\Gamma_i}{\Delta \mathbf{h}} - \mathbf{b} \frac{dQ_i}{dt} \\ \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = S_h(Q_{eqi} - Q_i) \end{array} \right. \tag{27.a-d}$$

onde,

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{q}_{i+1} - 2\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_{i-1} \tag{28}$$

$$\Gamma_i = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{i-1} \tag{29}$$

para o nó inicial ($i = 1$), obtém-se,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{q}_1}{dt} = \frac{\mathbf{d}_1}{Pe\Delta \mathbf{h}^2} - \frac{\Gamma_1}{\Delta \mathbf{h}} - \mathbf{b} \frac{dQ_1}{dt} \\ \frac{d\mathbf{q}_1}{dt} = S_h(Q_{eq1} - Q_1) \end{array} \right. \tag{30.a-d}$$

onde,

$$\mathbf{d}_1 = \mathbf{q}_2 - 2\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_0 \tag{31}$$

$$\Gamma_1 = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_0 \tag{32}$$

e a condição inicial é dada por

$$\mathbf{q}_0 = \frac{\mathbf{q}_1 + Pe\Delta \mathbf{h} \mathbf{q}_e}{1 + Pe\Delta \mathbf{h}} \text{ em } \mathbf{h} = 0 \tag{33.a-d}$$

onde,

$$Q_0 = Q_{eq}(\mathbf{h}=0) \cong \frac{b' \mathbf{q}_0^a}{1+b' \mathbf{q}_0^a} \quad (34.a-d)$$

Para os nós intermediários ($2 \leq i \leq M-2$)

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{d}_i}{Pe\Delta\mathbf{h}^2} - \frac{\Gamma_i}{\Delta\mathbf{h}} - \mathbf{b} \frac{dQ_i}{dt} \\ \frac{dQ_i}{dt} = S_h(Q_{eqi} - Q_i) \end{cases} \quad (35.a-d)$$

onde,

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{q}_{i+1} - 2\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_{i-1} \quad (36)$$

$$\Gamma_i = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{i-1} \quad (37)$$

Para o nó final ($i=M-1$)

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{q}_{M-1}}{dt} = \frac{\mathbf{d}_{M-1}}{Pe\Delta\mathbf{h}^2} - \frac{\Gamma_{M-1}}{\Delta\mathbf{h}} - \mathbf{b} \frac{dQ_{M-1}}{dt} \\ \frac{dQ_{M-1}}{dt} = S_h(Q_{eqM-1} - Q_{M-1}) \end{cases} \quad (38.a-d)$$

onde,

$$\mathbf{d}_{M-1} = \mathbf{q}_M - 2\mathbf{q}_{M-1} + \mathbf{q}_{M-2} \quad (39)$$

$$\Gamma_{M-1} = \mathbf{q}_{M-1} - \mathbf{q}_{M-2} \quad (40)$$

$$\mathbf{q}_M = \mathbf{q}_{(1,t)} \cong \mathbf{q}_L \quad (41.a-d)$$

e a condição em $\eta = 1$ é definida por,

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{h}} \right|_{\mathbf{h}=1} = 0 \Rightarrow Q_{M-1} - Q_M \quad (42.a-d)$$