

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE MODELOS DE QUALIDADE DE ÁGUA USANDO
O MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS ESTABILIZADOS

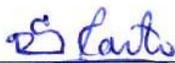
Neyva Maria Lopes Romeiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:



Prof. Luiz Landau, D.Sc.



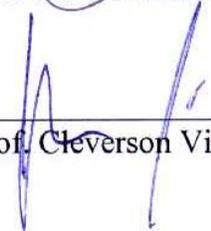
Prof. Rigoberto Gregorio Sanabria Castro, D.Sc.



Prof. Alvaro Luiz Gayoso de Azeredo Coutinho, D.Sc.



Profa. Sandra Mara Cardoso Malta, D.Sc.



Prof. Cleverson Vitorio Andreoli, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2003

ROMEIRO, NEYVA MARIA LOPES

Simulação numérica de modelos de
qualidade de água usando o método de elementos
finitos estabilizados [Rio de Janeiro] 2003

XVIII 197 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Civil, 2003)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Modelos de Qualidade de Água
2. Transporte de Poluentes
3. Formas de Desacoplamento
4. Técnicas de Linearização nos Processos das
Reações

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Ao Miguel e ao nosso filho Pedro

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, que mesmo não estando entre nós, manteve-se presente em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis desta tese, me iluminando, dando força e coragem para enfrentar todos os obstáculos encontrados no decorrer do processo de elaboração e desenvolvimento. À minha mãe, aos meus irmãos e à toda minha família, que suportaram a minha ausência, distância, proporcionando-me atenção, carinho e apoio para eu conseguir cumprir os objetivos a que me propuz vindo para o Rio de Janeiro.

Ao Miguel que apareceu em minha vida para trazer muitas coisas boas, sendo a primeira, e uma das mais importantes, o nosso filho Pedro. E na sequência, o carinho, o companheirismo, a amizade, a compreensão etc.

Ao meu filho Pedro, que me trouxe energia para continuar desenvolvendo esta tese, sempre com o objetivo de lhe proporcionar um mundo melhor.

A Deus que me abençoou e me direcionou para a realização desta tese.

Ao professor Luiz Landau pela orientação, incentivo e apoio em alguns dos momentos de decisões difíceis que tiveram que ser tomadas.

Ao professor Rigoberto Gregorio Sanabria Castro pela valiosa e indispensável co-orientação, pela confiança, pelo interesse com que acompanhou e auxiliou, possibilitando o fechamento desta tese.

Ao Professor Robertinho, pela pessoa maravilhosa que é, pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos colegas e funcionários do Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia (LAMCE/PEC/COPPE/UFRJ) e do Programa de Engenharia Civil (PEC/COPPE/UFRJ).

Aos amigos do laboratório LAMCE/Alunos e a todos que de alguma forma me acompanharam durante o processo de elaboração e desenvolvimento desta tese, através de companheirismo, amizade, apoio, discussões acadêmicas e não acadêmicas.

Ao Departamento de Matemática da Universidade Estadual de Londrina pelas licenças permitidas e ao programa CAPES/PICDT, pelo suporte financeiro, que contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE MODELOS DE QUALIDADE DE ÁGUA USANDO
O MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS ESTABILIZADOS

Neyva Maria Lopes Romeiro

Maio/2003

Orientadores: Luiz Landau

Rigoberto Gregorio Sanabria Castro

Programa: Engenharia Civil

A presente tese apresenta aspectos teóricos de modelos de qualidade de água para simulam o transporte de poluentes em sistemas sujeitos a lançamentos de águas de esgotos domésticos. Estes sistemas encontram-se acoplados por meio dos processos das reações cinéticas, geralmente não lineares, incluídas nas equações de transporte no modelo de qualidade de água. O acoplamento destes sistemas e a não linearidade dos processos geram um modelo de difícil solução numérica. Assim, utiliza-se técnicas de linearização para linearizar os processos das reações cinéticas e na sequência desacopla-se o sistema, facilitando a implementação numérica e reduzindo os custos computacionais. Apresenta-se simulações numéricas para os modelos acoplado não linear, acoplado linearizado e desacoplado. Os resultados observados entre os dois primeiros modelos geram em soluções próximas, diferenciando do último apenas quando os campos de velocidades não são uniformes. Para os campos de velocidades uniformes, os resultados entre os três modelos correspondem aos resultados previstos analiticamente.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

NUMERICAL SIMULATION OF WATER QUALITY MODELS USING THE
METHOD OF STABILIZED FINITE ELEMENTS

Neyva Maria Lopes Romeiro

May/2003

Advisors: Luiz Landau

Rigoberto Gregorio Sanabria Castro

Department: Civil Engineering

The present thesis

The present thesis discusses theoretical aspects of water quality models to simulate pollutant transport in systems under wastewater discharge. These systems are coupled by kinetic reaction processes, generally non-linear, enclosed into the transport equations in the water quality model. The coupling of these systems and the non-linearity of the processes generate a model of difficult numerical solution. Thus, techniques to obtain linear processes of the kinetic reactions and to decouple the system are used, facilitating the numerical implementation and reducing computational costs. Numerical simulations for the non-linear coupled, linearized coupled and decoupled models are presented. The observed results between the two first models give approximated solutions, different of the last one only when the velocity fields are not constant. For constant velocity fields, the results among the three models correspond to the previous analytical solutions.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 – COMPONENTES DOS MODELOS	11
2.1 Fontes, Grupos e Tipos de Poluição em Corpos D'Água	11
2.2 Parâmetros Indicadores da Qualidade da Água	13
2.2.1 Algas	13
2.2.2 Oxigênio Dissolvido	14
2.2.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio	15
2.2.4 Demanda Química de Oxigênio	15
2.2.5 Nitrogênio	16
2.2.6 Fósforo	16
2.3 Ajuste dos Parâmetros Indicadores segundo a Legislação	17
2.4 Componentes a serem utilizadas no Modelo	19
2.4.1 Variáveis Externas	20
2.4.2 Variáveis de Estado	20
2.4.3 Expressões Matemáticas	22
2.4.4 Parâmetros	23
2.4.5 Constantes	23

2.5	Reações que podem ser incluídas no Modelo	23
2.5.1	Reações Heterogêneas e Homogêneas	24
2.5.2	Reações Elementares e Complexas	24
2.5.3	Reações Reveríveis e Irreversíveis	24
2.5.4	Reações Cinéticas	25
2.5.4.1	Equações Cinéticas ou Processos Cinéticos	26
2.5.5	Reações Múltiplas	27
2.5.6	Processos Físicos, Químicos e Biológicos	29
2.5.7	Descrição dos Ciclos através das Reações Cinéticas	30
CAPÍTULO 3 – MODELOS BIOGEOQUÍMICOS		31
3.1	Esquemas das Reações Cinéticas	32
3.1.1	Esquemas de Reações Escritas sob a forma da Matriz de <i>Peterson</i>	36
3.2	Exemplos de Modelos Biogeoquímicos	37
3.2.1	Modelo ASM1	39
3.2.2	Modelo RWQM1	43
3.2.3	Modelo QUAL2E	48
3.2.4	Modelo JICA	52
3.2.5	Modelo SKS	56
3.2.6	Modelo Teste	63
CAPÍTULO 4 – MODELO DE QUALIDADE DE ÁGUA		66
4.1	Modelo 2DH Hidrodinâmico	67
4.2	Equação de Transporte de Poluente com Reações Cinéticas (ETRC)	68
4.2.1	Equação 2DH de Transporte de Poluentes com Reações	72
4.2.1.1	Condição Inicial e de Fronteira para a ETRC	75
4.2.2	Termos Fontes e Decaimentos Internos e Externos pra as ETR	75

4.3	Modelo 2DH de Transporte de Poluentes com Reações	76
4.3.1	Desenvolvimento do Modelo 2DH de Transporte de Poluentes com Reações	76
4.4	Formulação do MEF Estabilizada	80
CAPÍTULO 5 – FORMAS DE SOLUÇÃO DAS ETR		82
5.1	Sistemas Acoplados das ETR Lineares	82
5.2	Diferentes Formas para Resolver os Sistemas Acoplados das ETR Lineares	84
5.2.1	Forma Acoplada Implícita	85
5.2.2	Forma Desacoplada Explícita	85
5.2.3	Forma Desacoplada Sequencialmente Implícita	86
5.3	Análise das Diferentes Formas para Resolver as ETR envolvendo n Espécies Reativas	88
5.3.1	Resultados Analíticos e Numéricos das Diferentes Formas para Resolver as ETR	92
5.4	Simulações Numéricas do Sistema de ETR usando Diferentes Esquemas de Reações	95
5.4.1	Esquemas de Reações envolvendo Duas Espécies	95
5.4.1.1	Exemplo 5.1: Caso Irreversível em Série	96
5.4.1.2	Exemplo 5.2: Caso Reversível em Paralelo	97
5.4.2	Esquemas de Reações envolvendo Quatro Espécies	100
5.4.2.1	Exemplo 5.3: Caso Irreversível em Série	101
5.4.2.2	Exemplo 5.4: Caso Irreversível em Série e Paralelo	106
5.4.2.3	Exemplo 5.5: Caso Irreversível e Reversível em Série e Paralelo	109
5.5	Simulações Numéricas do Modelo 2DH	113

5.2.1 Transporte de Poluentes envolvendo duas Espécies (Campo não Uniforme)	113
5.2.2 Transporte de Poluentes envolvendo duas Espécies (Campo Uniforme)	116
CAPÍTULO 6 – TÉCNICAS DE LINEARIZAÇÃO	120
6.1 Apresentação de Duas Técnicas de Linearização	121
6.1.1 Linearização Reduzindo o Número de Variáveis no Modelo	121
6.1.2 Linearização usando a Expansão de Taylor	123
6.2 Comparação das Técnicas de Linearização usando Modelos 1D de Transporte de Poluentes	123
6.2.1 Resultados Analíticos e Numéricos	125
6.3 ETR Linearizadas envolvendo Quatro Espécies Reativas	127
6.3.1 Testes Numéricos do Modelo 1D de Transporte de Poluentes envolvendo Quatro Espécies Reativas com Processos Cinéticos Não Lineares e Linearizados	132
6.3.1.1 Exemplo 6.1: 1 ^o Teste	133
6.3.1.2 Exemplo 6.2: 2 ^o Teste	135
6.3.1.3 Exemplo 6.3: 3 ^o Teste	136
6.3.1.4 Exemplo 6.4: 4 ^o Teste	136
6.3.2 Comentários dos Testes Numéricos do Modelo 1D de Transporte de Poluentes envolvendo Quatro Espécies Reativas com Processos Não Lineares e Linearizados	137
6.4 Simulação do Modelo 2DH do Transporte de Poluentes com Reações Linearizadas envolvendo Quatro Espécies Reativas no Rio Negro	139
6.4.1 Comentários sobre as Simulações no Rio Negro	145
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	148

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152
APÊNDICE A – RQWM1	164
APÊNDICE B – DEMONSTRAÇÃO	166
APÊNDICE C – MAPLE	176

ÍNDICE – FIGURAS

Figura 1.1: Evolução dos Modelos de Qualidade de Água	04
Figura 2.1: Subdivisão das Variáveis de Estado	21
Figura 2.2: Processos, ciclos e variáveis de estado no corpo d'água	29
Figura 3.1: Esquema de reações em série	14
Figura 3.2a: Esquema de reações em paralelo	33
Figura 3.2b: Esquema de reações em série e paralelo	33
Figura 3.3a-3.3b: Esquemas das reações em série e paralelo envolvendo reações simples e múltiplas	34
Figura 3.4: Esquema de reações reversível e irreversível múltiplas	34
Figura 3.5: Esquemas de reações e ciclos do modelo ASM1	40
Figura 3.6: Esquemas de reações e ciclos usados no modelo QUAL2E	48
Figura 3.7: Modelo de duas camadas, desenvolvido pelo grupo JICA	52
Figura 3.8: Ciclos usados no modelo biogeoquímico do grupo JICA	54
Figura 3.9: Ciclos usados no modelo biogeoquímico do SKS	58
Figura 3.10: Esquemas de reações e ciclos do modelo teste	63
Figura 4.1: Volume de controle para a derivação da equação de conservação de massa	69
Figura 5.1: Esquema de reações irreversíveis em série	88

Figuras 5.2a-5.2d: Resultados analíticos e numéricos usando as formas de soluções (advecção variada e difusão fixa)	94
Figuras 5.3a e 5.3b: Resultados analíticos e numéricos usando as formas de soluções (advecção fixa e difusão variada)	94
Figura 5.4a e 5.4b: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das duas espécies reativas com $Pe \cong 0.5556$	97
Figura 5.5: Esquema de reações reversíveis em paralelo	97
Figuras 5.6a-5.6b: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das duas espécies reativas, usando a primeira situação de condições de fronteira e $Pe \cong 0.5556$	100
Figuras 5.7a-5.7b: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das duas espécies reativas, usando a segunda situação de condições de fronteira e $Pe \cong 0.5556$	100
Figura 5.8: Esquema de reações irreversíveis do ciclo do nitrogênio (N)	102
Figuras 5.9a-5.9d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a primeira situação de condições de fronteira e $Pe \cong 0.6667$	105
Figuras 5.10a-5.10d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a segunda situação de condições de fronteira e $Pe \cong 0.6667$	106
Figura 5.11: Esquema de reações irreversíveis em série e em paralelo	106
Figuras 5.12a-5.12d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a primeira situação de condições de fronteira e $Pe = 2$	108
Figuras 5.13a-5.13d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a segunda situação de condições de fronteira e $Pe = 2$	109
Figura 5.14: Esquema de reações irreversíveis e reversíveis em série e em paralelo	110

Figuras 5.15a-5.15d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a primeira situação de condições de fronteira e $Pe = 2$	112
Figura 5.16: Geometria e campo de velocidade usados na simulação	114
Figuras 5.17a e 5.17b: Evolução temporal, de dois em dois segundos, das duas espécies	115
Figuras 5.18a e 5.18b: Comparação dos resultados do transporte da segunda espécie usando o modelo 2DH acoplado e desacoplado na forma sequencialmente implícita	116
Figura 5.19: Geometria e malha de elementos finitos usadas na simulação	117
Figuras 5.20a-5.20c: Resultados das simulações das duas espécies em três tempos distintos	118
Figuras 5.21a e 5.21b: Evolução temporal e espacial das duas espécies	119
Figura 6.1a-6.1d: Soluções analíticas e numéricas dos modelos usando diferentes valores de difusão D_{11}	126
Figuras 6.2a-6.2f: Resultados analíticos e numéricos do modelo 1D de transporte com processos cinéticos linearizados e não lineares	134
Figuras 6.3a-6.3d: Resultados numéricos do modelo 1D de transporte com processos cinéticos linearizados e não lineares	135
Figuras 6.4a-6.4d: Resultados numéricos do modelo de transporte com processos cinéticos linearizados e não lineares	136
Figura 6.5a-6.5b: Resultados numéricos do modelo 1D de transporte com processos cinéticos linearizados e não lineares	137
Figura 6.6: Seção dos Rios Negro e Solimões, incluindo um pequeno trecho do Rio Amazonas	139
Figura 6.7: Campo de velocidade na seção dos Rios Negro e Solimões, incluindo um pequeno trecho do Rio Amazonas	140
Figura 6.8: Campo de velocidade da Figura 6.8, apresentado pelo grupo LAMMA	140

Figuras 6.9a-6.9h: Evolução temporal e espacial das quatro espécies considerando o ponto de lançamento o emissário 142

Figuras 6.10a-6.10d: Evolução temporal e espacial das quatro espécies mudando o ponto de lançamento para uma fronteira aberta 144

ÍNDICE – TABELAS E QUADROS

Tabela 2.1: Grupos de poluentes encontrados em esgotos domésticos	12
Tabela 2.2: Saturação do Oxigênio Dissolvido (Sat. OD)	14
Tabela 2.3: Classificação das Águas Segundo seus Usos	17
Tabela 2.4: Alguns Parâmetros para as Classes de Águas	18
Tabela 2.5: Classificação da Qualidade da Água para a Baía de Guanabara	19
Tabela 2.6: Variáveis de Estado usadas na Modelagem Matemática	21
Tabela 2.7: Unidades empregadas em algumas das variáveis de estado	22
Tabela 2.8: Ordens e Formas de Reações Cinéticas	26
Tabela 3.1: Descrição da equação cinética usando a matriz de <i>Peterson</i>	36
Tabela 3.2: Variáveis de Estado usadas no Modelo ASM1	40
Quadro 3.1: Parâmetros Cinéticos	41
Quadro 3.2: Parâmetros Estequiométricos	41
Tabela 3.3: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo ASM1	42
Tabela 3.4: Variáveis de Estado usadas no Modelo Reduzido RWQM1	43
Quadro 3.3: Parâmetros Cinéticos	44
Tabela 3.5: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo Reduzido RWQM1	46

Tabela 3.6: Variáveis de Estado usadas no Modelo QUAL2E	49
Quadro 3.4: Parâmetros Cinéticos	49
Quadro 3.5: Parâmetros Estequiométricos	50
Tabela 3.7: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo QUAL2E	51
Tabela 3.8: Variáveis de Estado usadas no Modelo JICA	54
Quadro 3.6: Parâmetros Estequiométricos	54
Quadro 3.7: Parâmetros Cinéticos	55
Tabela 3.9: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos na camada superior do JICA	55
Tabela 3.10: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos na camada inferior do JICA	56
Tabela 3.11: Variáveis de Estado usadas no modelo SKS	58
Quadro 3.8: Parâmetros Estequiométricos	59
Quadro 3.9: Parâmetros Cinéticos	59
Tabela 3.12: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo SKS (fase na água)	61
Tabela 3.13: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo SKS (fase no sedimento)	62
Tabela 3.14: Variáveis de Estado usadas no Modelo teste	63
Quadro 3.10: Parâmetros Cinéticos	64
Quadro 3.11: Parâmetros Estequiométricos	64
Tabela 3.15: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo teste	65
Quadro 5.1: Parâmetros usados no problema de duas espécies	96
Tabela 6.1: Valores das variáveis e parâmetros usados nos testes	125

Tabela 6.2: Variação das concentrações das espécies ponto a partir do ponto lançamento do emissário	145
Tabela 6.3: Variação das concentrações das espécies ponto de lançamento na fronteira	146

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A questão do meio ambiente vem sendo nos últimos tempos, objeto dos mais variados debates e de pesquisas, que procuram, por um lado, compreender os diversos fenômenos que nele ocorre, e por outro, buscar alternativas para o desenvolvimento sustentável de forma a não agredi-lo e, ainda, produzir técnicas que possibilitem a sua recuperação em setores já consideravelmente degradados pela ação humana.

Cabe aqui salientar que o conceito de meio ambiente não está restrito à fauna e a flora selvagem. Esta é uma visão distorcida pela maioria da população, uma vez que o meio ambiente compreende o conjunto de fatores existentes no mundo, que se encontrando equilibrados podem proporcionar uma qualidade de vida satisfatória. Logo, meio ambiente é tanto a Floresta Amazônica, a Baía de Guanabara, como o ambiente de trabalho existente em uma indústria. Em termos jurídicos, meio ambiente é *"o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas"* (art. 3º, I da Lei 6938/81).

A necessidade de sua preservação é sentimento comum entre a população, ainda que, na prática, essa atividade esteja pouco difundida, seja em função da falta de informação, ou ainda da situação econômica de sobrevivência, em que mais vale degradar para conseguir um mínimo de dinheiro, do que preservar sem ter um retorno imediato. O que não se pode perder de vista é a urgência de solução do problema da degradação do meio ambiente e o aperfeiçoamento de técnicas que a combatam e a controlem, tanto por parte do poder público como da sociedade civil em geral.

A poluição, assim entendida como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e

o bem-estar da população, que criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; que afetem desfavoravelmente a biota e as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente, e que lancem matérias ou energias em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos, uma vez já praticada, deve ser controlada.

Uma das fontes de poluição, mais especificamente em ambientes aquáticos, como lagos, rios, estuários e regiões costeiras, é o lançamento de dejetos, em particular, águas de esgotos domésticos e industriais, sem qualquer tipo de tratamento ou tratamento inadequado. Para proteger o corpo d'água em que é lançado, este tratamento é um “pré-requisito” para que se possa manter a qualidade da água satisfatória.

Observa-se que a quantidade de poluentes lançada é de tal ordem que a natureza, por si só, não é capaz de reverter esse quadro de poluição, aumentando assim, cada vez mais, a poluição tanto na superfície quanto no sedimento do corpo d'água, gerando inúmeros problemas de poluição. Dentre estes problemas, destacam-se os grupos que envolvem compostos orgânicos, inorgânicos, nutrientes, materiais tóxicos, agentes biológicos e outros. Muitas pesquisas envolvendo estes grupos de poluentes tem sido abordada nas últimas décadas resultando em um melhor entendimento da relação entre as fontes poluidoras e a degradação do meio com o uso de modelos de qualidade de água.

A base dos modelos de qualidade de água são as equações de conservação de quantidade de movimento e da continuidade (modelo hidrodinâmico), de conservação de massa (modelo de transporte advectivo-difusivo), e dos processos das reações (modelo biogeoquímico). Através destes modelos é possível descrever aspectos importantes nos corpos d'água representando a dinâmica do escoamento, retratando os fenômenos como os ciclos do nitrogênio (N), fósforo (P) e carbono (C), que ocorrem durante o transporte de poluentes e suas interações provenientes, principalmente, de reações químicas.

Em geral, o modelo de transporte de poluentes envolvendo n espécies reativas, é composto por um sistema de equações diferenciais parciais não linear acoplado por meio do modelo biogeoquímico, como representado em (1.1)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \text{modelo de transporte} + \text{modelo biogeoquímico} \quad (1.1)$$

onde C_i representa a concentração do i -ésimo poluente cujo transporte é de interesse e t o tempo.

Os processos de transporte descrevem os movimentos dos poluentes através do deslocamento influenciado pela difusãoⁱ-dispersãoⁱⁱ ou advecçãoⁱⁱⁱ. Observa-se que a concentração do poluente, em muitos casos, não é significativamente influenciada pela densidade da água, mas sim pelos campos de velocidades. Logo, o modelo hidrodinâmico independe do resultado do modelo de transporte. Entretanto, este pode ser usado para resolver as n equações de transporte. O termo que representa os processos de transporte na equação (1.1) é presumido como sendo idêntico para todas as n espécies no modelo de qualidade de água.

O segundo termo na equação (1.1), modelo biogeoquímico, descreve os processos das reações considerando os termos de fontes e decaimentos que ocorrem tanto internamente como externamente no corpo d'água. Os processos das reações cinéticas são gerados a partir dos termos que ocorrem apenas internamente ao corpo d'água. Estes processos são diferentes para as n espécies no modelo e podem envolver interações entre as próprias espécies gerando termos não lineares.

Desta forma, um modelo de qualidade de água tem sua complexidade proporcionalmente ao número de equações e aos termos de reações cinéticas acoplados no modelo de transporte. Assim, um modelo de qualidade de água pode ser simples como o modelo unidimensional de *Streeter-Phelps* (STREETER *et al.*, 1925), envolvendo apenas duas espécies, ou complexo como o modelo tridimensional da Baía de Chesapeake, envolvendo 22 espécies (CERCO *et al.*, 1993).

Para modelos de qualidade de água simples é possível encontrar uma solução analítica, já para os modelos complexos isto nem sempre é possível. Porém pode-se calcular soluções aproximadas usando alguns métodos numéricos, tais como métodos de elementos finitos, métodos de diferenças finitas, métodos de elementos de volumes, etc.

Historicamente, a primeira atenção em aplicações de modelos de qualidade de água em rios, foi dada pelo modelo simples de *Streeter-Phelps* (STREETER *et al.*, 1925), envolvendo um sistema de equações para duas espécies e resolvido

i) Ocorre devido a variação do poluente em resposta ao gradiente da concentração. Este mecanismo pode ocorrer por meio de espalhamento da partícula ou devido a viscosidade turbulenta

ii) Movimento obtido devido a turbulência. O transporte por dispersão é obtido ao integrar na vertical o termo da advecção no modelo em três dimensões

iii) Transporte devido a grande quantidade de movimento na água gerado pelos campos de velocidades, fornecido pela hidrodinâmica do corpo d'água

analiticamente. Estas espécies encontram-se representadas pelas variáveis de estado como sendo a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e o oxigênio dissolvido (OD). A partir deste modelo e devido ao aumento dos problemas de poluição em ambientes aquáticos e ao grande avanço computacional, os modelos de qualidade de água passaram por evoluções significativas (ORLOB, 1983, DAHL *et al.*, 2001), como pode ser observado na Figura 1.1. Nesta evolução os modelos passaram a descrever de forma abrangente os ciclos do nitrogênio (N), fósforo (P) e carbono (C), envolvendo diversas variáveis de estado.

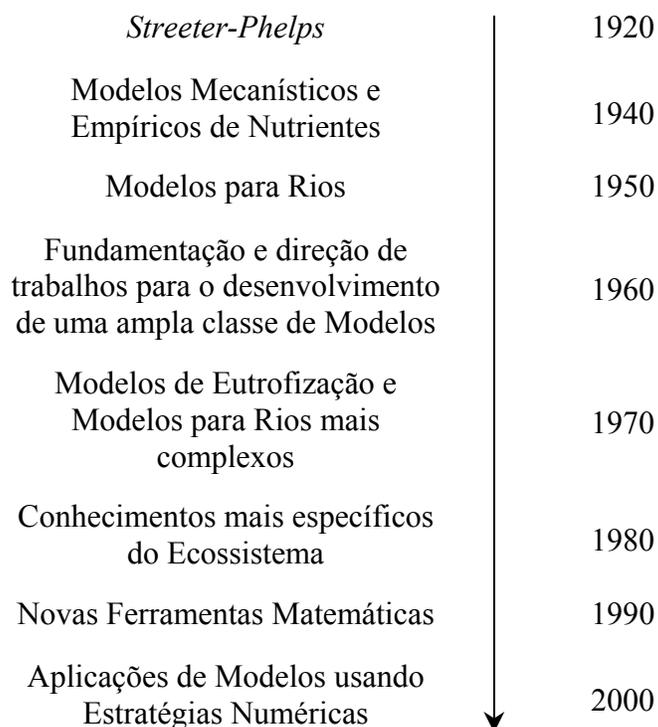


Figura 1.1: Evolução dos Modelos de Qualidade de Água

Observa-se que em alguns casos, os modelos de qualidade de água podem ser mecanísticos ou empíricos. Os modelos mecanísticos são sistemas de equações baseados em teoria científica. Já os modelos empíricos encontram-se definidos por sistemas de equações baseados em estatísticas ou em resumos de dados (RECKHOW *et al.*, 1999). Alguns modelos de qualidade de água empregam os dois tipos de modelos, como por exemplo, o modelo de SAWYER (1947). A partir deste modelo, apresentado na década de 40, os modelos mecanísticos de nutriente evoluíram lentamente, em parte pela complexidade da natureza, que estava acima da habilidade do ser humano em modelar e resolver estes modelos. Quanto aos modelos empíricos, devido as limitações de dados tais como de nutrientes e do fitoplâncton, estes também eram raros. O aparente

descaso do poder público, na busca de soluções para estes problemas, em face desta limitação, contribuíram para desestimular novos estudos voltados para o desenvolvimento dos modelos.

A partir do ano de 1950, os modelos mecanísticos de rios tornaram-se mais ambiciosos, incluindo processos como a fotossíntese, decomposição de matéria orgânica no sedimento e outros. Entre as décadas de 50 a 70, estes modelos passaram a manipular hidrodinâmicas mais complexas (JORGENSER *et al.*, 1996).

Na década de sessenta, desenvolvimentos importantes ocorreram em ambos os modelos, mecanísticos e empíricos de nutrientes, enriquecendo com isto a fundamentação e a orientação para muitos dos trabalhos que se seguiram. Os modelos mecanísticos de nutrientes propostos por CHEN (1970), THOMANN *et al.* (1975) junto com o modelo desenvolvido por DONIGIAN *et al.* (1976), para a USEPA (*US Environmental Protection Agency*), refletiram a opinião geral de que a estrutura dos modelos poderia ser desenvolvida para um amplo grupo de problemas, de tal forma a avaliar melhor a qualidade da água. Do mesmo modo, resultados nos estudos de VOLLENWEIDER (1968 e 1975), em modelos empíricos de nutrientes, junto com dados de coeficientes de nutrientes de UTTORMARK *et al.* (1974), têm sido utilizados para se obter vários modelos empíricos. SOMLYÓDY *et al.* (1986) e THOMANN *et al.* (1987), usaram modelos empíricos de fósforo total do tipo VOLLENWEIDER (1968 e 1975), para simulações complexas de ecossistemas.

No início da década de setenta, o processo de eutrofização surgiu como um problema ambiental dominante (DAHL *et al.*, 2001). Neste período, desenvolveram-se muitos modelos de conservação de massa de fósforo e nitrogênio para lagos, alguns deles incluindo algas, direcionados para o problema de eutrofização (JORGENSER, 1976, DI TORO *et al.*, 1987), surgindo assim, um grande avanço nos modelos mecanísticos de eutrofização visando o controle ambiental. A dificuldade de manejar este tipo de modelo levou pesquisadores a obter conhecimentos mais específicos do ecossistema e da produção de dados, aumentando assim o entendimento do processo natural, por meio das variáveis de estado e reações cinéticas. Este conhecimento, e não o da tecnologia computacional ou matemática, que possibilitou o desenvolvimento do primeiro modelo "ecologicamente coerente" (DAHL *et al.*, 2001). Diversos estudos, dentro deste tipo de modelo, apareceram por volta de 1980 em corpos d'água como:

lagos por JORGENSEN (1980), rios por PETTS (1984) e GORE *et al.* (1989), canais por OKSIYUK *et al.* (1986).

Baseados nos modelos mecanísticos e empíricos, desenvolveram-se diversas aplicações em estudos de modelos de qualidade de água. Dentre estas aplicações destacam-se os modelos que envolvem distribuições de reações químicas, descrito por SHENG *et al.* (1995a), BLUMBERG *et al.* (1996), PAULSEN *et al.* (1996) e FALCONER *et al.* (1997) e distribuições no sedimento, descrito por SHENG *et al.* (1995b) e PAULSEN *et al.* (1996).

Com o crescimento da tecnologia computacional, no decorrer dos últimos 20 anos, envolvendo uma melhora na exatidão e eficiência, surgiu uma variedade de estratégias numéricas, tais como: métodos de separação (SOMMIJER *et al.*, 1996, FALCONER *et al.*, 1997), métodos de partículas (ZIMMERMANN *et al.*, 2001); formulações *upwind* (SOMMIJER *et al.*, 1996, FALCONER *et al.*, 1997, ORS, 1997), aproximações Euleriana e Lagrangeana, (WOOD *et al.*, 1992, HINKELMANN *et al.*, 1996, SPITALERI *et al.*, 1997), computação paralela (HINKELMANN *et al.*, 1996) e esquemas desacoplados (PARK *et al.*, 1996). Muitos pesquisadores tem incorporado estas estratégias em seus modelos de qualidade de água, tornando-os mais complexos e próximos da realidade do meio.

Além destas estratégias numéricas, observa-se nos últimos anos que a modelagem numérica tem-se mostrado uma ferramenta matemática potente nos modelos, levando a criação de muitas instituições e o desenvolvimento de ferramentas (*softwares*), envolvendo pacotes com modelos, que simulam a qualidade da água. Dentre estas instituições e ferramentas, destacam-se os seguintes: EPA (*Environmental Protection Agency*), USEPA (*US Environmental Protection Agency*), USGS (*Surface-water Quality and flow Modeling Interest Group - SMIG*), USACE (*Army Corps of Engineers Model Archives*), NWA (*National Weather Service Models*), USDA (*USDA model Archives*) e por fim as instituições comerciáveis tais como DHI (*Danish Hydraulic Institute*) e *Delft Hydraulic*^{iv}.

iv) Mais informações a respeito destas instituições e ferramentas podem ser obtidas no *site*: http://smig.usgs.gov/SIMIG/model_archives.html

Muitos dos pacotes desenvolvidos para simularem a qualidade da água, descrevendo o transporte de poluentes com reações, podem ser descritos como sendo modelos unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D).

Geralmente usa-se o modelo unidimensional em simulações de escoamento em canais ou em rios. Quanto aos modelos bidimensionais, estes podem ser representados sob duas formas: modelo bidimensional na horizontal (2DH) e modelo bidimensional na vertical (2DV). Os modelos 2DH permitem variações nas direções longitudinal e transversal. Aplica-se este modelo em estuários com pouca estratificação, tendendo a verticalmente homogêneos. O modelo 2DH também é a base para modelos de duas ou mais camadas. Em corpos d'água rasa^{v)} este modelo é representado pela quantidade de camadas no qual a densidade é assumida como sendo constante. Os modelos 2DV admitem homogeneidade lateral, isto é, permitem variações nas direções longitudinal e vertical. Modelos deste tipo podem ser aplicados em corpos d'água com estratificação de densidade na coluna d'água, mas com pouca variação lateral. Os modelos tridimensionais, modelos que representam as direções longitudinal, transversal e vertical, podem ser aplicados em qualquer corpo d'água. Baseados em suposições e simplificações relevantes, estes modelos tiveram, nas últimas décadas, o seu uso muito divulgado, mostrando serem eficientes em diversas aplicações na engenharia.

Nesta tese assumiu-se que os poluentes são dissolvidos ou suspensos podendo, rapidamente tornarem-se uniformemente misturados na direção vertical em comparação com as direções longitudinal e transversal. Consequentemente, nestas situações, um modelo bidimensional na horizontal (2DH) torna-se apropriado para descrever o transporte de poluentes envolvendo n espécies reativas.

Desta forma, apresenta-se nesta tese um modelo bidimensional na horizontal, de qualidade de água (2DH), que seja capaz de simular o transporte de poluentes envolvendo n espécies reativas. Este tipo de modelo (2DH) tem sido extensivamente usado em modelos de qualidade de água, envolvendo tanto o modelo hidrodinâmico quanto o modelo de transporte de poluentes com reações.

As equações no plano horizontal que governam o modelo hidrodinâmico são obtidas por uma integração na vertical das equações de Navier-Stokes e continuidade,

v) Corpos cuja largura é muito maior que a profundidade.

considerando-se fluido incompressível em equilíbrio hidrostático e desprezando-se as velocidades e acelerações verticais (NROMEIRO, 2000b, RIBEIRO, *et al.*, 2001).

O modelo de transporte baseia-se na equação de conservação de massa, ou equação de transporte advectivo-difusivo com reações cinéticas, também integrado na vertical. Este modelo resulta em um sistema de equações de transporte acopladas pelas reações cinéticas, no qual os poluentes interagem-se com as reações, durante o seu transporte.

Assim, o modelo 2DH da qualidade de água, a ser apresentado nesta tese, será composto pelos modelos hidrodinâmico e de transporte de poluentes com reações envolvendo n espécies reativas. O modelo 2DH hidrodinâmico foi resolvido usando dois métodos diferentes nas aplicações apresentadas, o método de elementos finitos (MEF) e o método de diferenças finitas (MDF), observando que os campos de velocidades gerados por estes modelos foram fornecidos.

Quanto ao modelo 2DH de transporte de poluentes com reações envolvendo n espécies reativas, este é resolvido usando o método de elementos finitos na sua formulação semi-discreta. Geralmente os modelos de transporte são predominantemente advectivos, gerando soluções espúrias. Para contornar este problema adicionam-se dois operadores de estabilização na formulação semi-discreta. O primeiro estabilizador é o operador SUPG (*Streamline Upwind Petrov-Galerkin*), que controla a derivada da solução na direção das linhas de corrente (*streamlines*). Este termo encontra-se apresentado nos trabalhos de BROOKS, *et al.*, (1982), CASTRO, *et al.*, (2001); GALEÃO, (1988); HEINRICH, *et al.*, (1977), HUGHES, *et al.*, (1986a). O segundo é o operador de captura de choque CAU (*Consistent Approximate Upwind*), que elimina as oscilações próximas dos pontos de descontinuidades ou choques, como pode ser observado nos trabalhos de CARMO, *et al.*, (1986), GALEÃO, (1988), ALMEIDA, *et al.*, (1993); GALEÃO, *to appear*.

Assim, um dos objetivos desta tese, refere-se em descrever uma fundamentação teórica de diferentes modelos de qualidade de água envolvendo simulações de sistemas sujeitos a lançamentos de dejetos e o seu transporte, usando métodos de elementos finitos estabilizados. Outros objetivos consistem no desacoplamento das equações de transporte com reações lineares e a linearização dos termos não lineares nas equações dos processos cinéticos. Isto devido ao modelo de transporte de poluentes com reações

envolvendo n espécies reativas gerar sistemas acoplados de equações diferenciais lineares ou não lineares, no modelo de qualidade de água.

Sabe-se que o acoplamento e a não linearidade do sistema de equações dificultam e geram custos adicionais em relação à modelagem computacional. Para contornar as dificuldades na implementação numérica apresenta-se duas formas de desacoplamento, considerando, inicialmente, apenas sistemas de processos de reações lineares nos modelos de transporte de poluentes com reações. A primeira forma consiste em separar o modelo de transporte do modelo biogeoquímico, onde a solução do modelo de transporte entra como condição inicial para resolver o modelo biogeoquímico. A segunda forma consiste em diagonalizar a matriz resultante do sistema de equações do modelo biogeoquímico, gerando desta forma o desacoplamento.

Na sequência, propõe-se duas técnicas de linearização, como uma alternativa para reduzir os custos computacionais. A primeira encontra-se relacionada a reduzir o número de variáveis, escrevendo as variáveis rápidas em função das variáveis lentas. A segunda consiste em expandir em série de Taylor os termos dos processos das reações cinéticas não lineares. Em seguida pode-se aplicar a segunda forma para desacoplá-lo, devido a sua simplicidade.

Para cumprir estes objetivos, esta tese encontra-se organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 conceitua-se os parâmetros e os componentes a serem utilizados na modelagem matemática do modelo de qualidade de água. Exemplifica-se, ainda neste capítulo, alguns dos problemas de poluição envolvendo os processos físicos, químicos e biológicos, assim como a descrição de alguns fenômenos envolvidos nestes processos. No Capítulo 3 faz-se uma revisão de alguns modelos biogeoquímicos a fim de serem aplicados nos modelos de transporte de poluentes dentro dos modelos de qualidade de água. Os modelos biogeoquímicos a serem apresentados diferenciam-se por serem modelos de esgoto e de tratamento biológico de esgoto. Estes modelos envolvem processos cinéticos lineares e não lineares. Apresenta-se ainda neste capítulo um modelo teste envolvendo quatro espécies acopladas pelos processos cinéticos não lineares. Este modelo será utilizado para validar os resultados do modelo de transporte de poluentes com reações linearizadas, a ser apresentado nos próximos capítulos. No Capítulo 4 apresenta-se as equações matemáticas utilizadas no modelo de qualidade de água bidimensional na horizontal. Formaliza-se o modelo 2DH de transporte de poluente envolvendo uma única espécie e generaliza-se este modelo para n espécies

reativas, onde as equações de transporte encontram-se acopladas pelos processos das reações cinéticas. No Capítulo 5 devido as equações de transporte de poluentes envolvendo n espécies reativas encontrarem-se acopladas por meio de processos de reações lineares, apresentam-se duas formas de solução para resolver esta equações desacopladamente. Apresentam-se simulações, em uma e em duas dimensões de modelos desacoplados com reações lineares utilizando esquemas de reações reversíveis e irreversíveis em série, em paralelo e em série e paralelo. Para validar os modelos implementados, usa-se uma generalização da solução analítica obtida por VAN GENUCHTEN, (1981). Visto que muitas vezes as equações de transporte de poluentes encontram-se acopladas por processos de reações não lineares, apresenta-se no Capítulo 6 duas técnicas de linearização. Ambas as técnicas são aplicadas usando um modelo unidimensional de transporte de poluente com uma espécie e comparadas com a solução analítica. Devido aos resultados obtidos serem satisfatórios, usa-se apenas uma das técnicas para linearizar o modelo teste apresentado no Capítulo 3. Ainda neste capítulo, apresenta-se uma aplicação do modelo teste em um caso real, simulando o transporte de poluentes envolvendo quatro espécies reativas no Rio Negro localizado em Manaus, Amazonas; Brasil. Finalmente, no Capítulo 7 apresentam-se as conclusões sobre os estudos feitos no decorrer desta tese e algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – COMPONENTES DOS MODELOS

Tendo em vista que um dos objetivos desta tese é o de fornecer subsídios para o desenvolvimento de modelos de qualidade de água envolvendo simulações de sistemas sujeitos a lançamentos de dejetos e o seu transporte, apresenta-se, neste capítulo, alguns dos grupos de poluentes e determinados tipos e problemas de poluição decorrentes dos lançamentos de efluentes em corpos d'água. Na sequência conceitua-se alguns dos parâmetros indicadores da qualidade da água e os componentes, como as variáveis externas, variáveis de estado, equações matemáticas, parâmetros e constantes, a serem utilizados na modelagem matemática do modelo de qualidade de água. E por fim, apresenta-se algumas formas para descrever as reações que ocorrem no corpo d'água, durante o transporte dos poluentes lançados e caracterizam-se os processos que determinam os fenômenos envolvidos, como os ciclos do nitrogênio (N), fósforo (P) e carbono (C).

2.1 Fontes, Grupos e Tipos de Poluição em Corpos D'Água

Uma das principais fontes de poluição em corpos d'água é o lançamento de dejetos, em particular, águas de esgotos domésticos e industriais, sem qualquer tipo de tratamento ou, tratamento inadequado para proteger a área em que é lançada, sendo este tratamento um “pré-requisito” para que se possa manter a qualidade da água satisfatória. Tal tratamento resulta da consequência do desenvolvimento histórico no qual o esgoto tem-se tornado um sistema sanitário predominante, transportando resíduos nos corpos d'água.

Observa-se que o aumento da poluição após a introdução de dejetos vem induzindo a degradação da qualidade da água, tanto na superfície quanto no sedimento, gerando inúmeros problemas nos corpos d'água. Dentre estes problemas, destacam-se os grupos de poluentes que envolvem compostos orgânicos, inorgânicos, nutrientes, materiais tóxicos, coliformes fecais e totais e outros.

Apresenta-se na Tabela 2.1 alguns dos grupos mais importantes de poluentes encontrados em esgotos domésticos (METCALF *et al.*, 1991) e os efeitos causados no corpo d'água, assim como uma indicação da escala de tempo associada à estes efeitos (LIJKLEMA *et al.*, 1993, SCHILLING *et al.*, 1997).

Tabela 2.1: Grupos de poluentes encontrados em esgotos domésticos

Grupos de poluentes	Escala de tempo	Efeitos causados no corpo da água
Sólidos	Repentino	Estético
Matéria orgânica	Lento	Diminui o oxigênio através da oxidação
Amônia	Lento	Diminui o oxigênio através da oxidação
		Tóxico
Nutrientes (N, P)	Acumulativo	Eutrofização: conduz o crescimento de algas
Micropoluentes orgânicos	Acumula	Tóxico
Metais pesados	Acumula	Tóxico

Nota-se que os poluentes descritos na Tabela 2.1 aplicam-se apenas a esgotos domésticos. Sabe-se que descargas industriais significantes de esgotos podem ter uma grande influência na composição da água de esgoto, já que a natureza destes poluentes é muito específica de indústria para indústria. Convém ressaltar que nesta tese não serão consideradas fontes de esgotos industriais, e que os grupos de poluentes a serem abordados encontram-se destacados na Tabela 2.1.

Os efeitos causados pelos grupos destacados na Tabela 2.1 referem-se basicamente ao processo de eutrofização e aos problemas de poluição do tipo: orgânica, que envolve a demanda bioquímica de oxigênio e o oxigênio dissolvido (DBO/OD); inorgânica, que divide-se nos grupos de nutrientes, envolvendo o nitrogênio e fósforo, e das toxinas ou compostos tóxicos inorgânicos envolvendo diversas formas de nitrogênio e fósforo.

O processo de eutrofização é um dos estados da sucessão natural dos ecossistemas em corpos d'água. À medida que o tempo passa, nutrientes como nitrogênio e fósforo vão se acumulando, possibilitando o desenvolvimento das

populações de plantas aquáticas, como o aparecimento de algas que libertam toxinas causadoras de efeitos desagradáveis e por vezes perigosos para a saúde de populações humanas (VASCONCELOS, 1995; WETZEL, 1993). Quando a eutrofização acontece rapidamente, em função de atividades humanas, pode-se ter resultados desastrosos também nas populações aquáticas, como a diminuição progressiva da concentração de oxigênio dissolvido na água, devido ao desenvolvimento exagerado das algas microscópicas que constituem o fitoplâncton, e ao aumento extraordinário da decomposição, conduzindo à morte de peixes além da produção das toxinas (MARQUES *et al.*, 1997).

Devido ao processo de eutrofização, assim como os problemas de poluição orgânica e inorgânica, faz-se necessário um controle nos lançamentos de dejetos, compreendendo ações que visam eliminar ou reduzir a quantidade de poluição existente no corpo d'água, de modo a cessar o processo crescente de deterioração e resultar em melhorias na qualidade da água.

A eutrofização também é decorrente das condições morfométricas das lagos, como profundidade e tempo de residência da água.

2.2 Parâmetros Indicadores da Qualidade da Água

Dentro da modelagem matemática a alga, o oxigênio dissolvido (OD), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), diversas formas de nitrogênio e de fósforo, os coliformes fecais e totais (Coli. F e Coli. T), os sólidos suspensos (SS) e outros, são considerados os parâmetros indicadores que avaliam a qualidade da água. Desta forma e para uma melhor compreensão dos modelos a serem simulados nesta tese, conceitua-se alguns destes parâmetros indicadores.

2.2.1 Algas

As algas são somente os vegetais aquáticos, como o fitoplâncton. As algas flutuam na área superficial iluminada da água, crescem em função da temperatura, nutrientes e radiação solar. A concentração da alga é considerada como sendo diretamente proporcional à concentração da clorofila a . Muitas vezes a alga é convertida em clorofila a pela relação $Chl\ a = \alpha_0 A$, onde $Chl\ a$ é a concentração de clorofila a , A é

a concentração de alga e α_0 é o fator de conversão (BROWN *et al.*, 1987). A clorofila a é medida, geralmente, em microgramas por litro da amostra d'água, $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.2.2 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD), geralmente medido em miligramas por litro, mgL^{-1} , provém da dissolução, natural ou artificial, do oxigênio atmosférico e também da produção liberada por alguns microorganismos da água como algas e bactérias.

A presença do OD num corpo de água é fundamental para a manutenção do equilíbrio da vida aquática. De uma forma geral, deve-se manter uma concentração mínima de OD, por volta de 4 mgL^{-1} , ou seja, próximo de 50% da concentração de saturação do oxigênio dissolvido (JORDÃO, 1995).

A concentração de saturação do oxigênio dissolvido pode variar para diferentes temperaturas e altitudes, como pode ser observado na Tabela 2.2, ou ainda, estes podem ser determinados por meio de expressões em função da temperatura, como a apresentada na equação (2.1), por TUCCI (1998),

$$S_{osat}(t) = 14.652 - 0.41022t + 7.991 \times 10^{-3}t^2 - 7.9774 \times 10^{-5}t^3 \quad (2.1)$$

ou ainda, como pode-se encontrar em MORTIMER (1981), BROW *et al.* (1987), entre outros.

Tabela 2.2: Saturação do Oxigênio Dissolvido (Sat. OD)

Temperatura (°C)	Altitude (m)				
	0	250	500	750	1000
0	14.6	14.2	13.8	13.3	12.9
4	13.1	12.7	12.3	12.0	11.6
8	11.9	11.5	11.2	10.8	10.5
10	11.3	11.0	10.7	10.3	10.0
15	10.2	9.9	9.5	9.3	9.0
20	9.2	8.9	8.6	8.4	8.1
25	8.4	8.1	7.9	7.6	7.4
30	7.6	7.4	7.2	7.0	6.7

Fonte: DERÍSIO (1992)

Valores de OD inferiores ao valor de saturação podem indicar a presença de matéria orgânica e, valores superiores, a existência de crescimento anormal de algas.

O nível de disponibilidade do OD depende do balanço entre a quantidade consumida por bactérias para oxidar^{vi} a matéria orgânica e a quantidade produzida pelos organismos fotossintéticos, assim como da saturação do OD, da presença de organismos etc.

Representa-se o déficit de oxigênio dissolvido como sendo a diferença entre a saturação do oxigênio e o OD. Este déficit também é medido em mgL^{-1} . Estes déficits apresentam variações consideráveis nas massas de águas naturais, devido ao desenvolvimento de algas, que produzem oxigênio, matéria orgânica oxidável e a atividade respiratória de organismos aeróbicos^{vii}.

2.2.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO), expressa em mgL^{-1} , traduz, indiretamente, a quantidade de matéria orgânica presente em um corpo d'água, e a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar, biologicamente, a matéria presente em uma amostra, após um período de tempo t e uma temperatura padrão de 20°C (COSTA, 1998).

É importante saber a quantidade de matéria orgânica presente na água para que se possa conhecer o nível de poluição presente no corpo d'água. De uma forma geral, a concentração da DBO elevada significa a presença da poluição através de matéria orgânica biodegradável de origem doméstica ou industrial. No esgoto doméstico, a concentração de matéria orgânica é muitas vezes medida pela DBO_5 , que é o valor da DBO após cinco dias de degradação da matéria orgânica.

2.2.4 Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) permite avaliar a quantidade total de oxigênio requerido para oxidação completa de toda a matéria biodegradável ou não biodegradável. A DQO não diferencia a matéria orgânica estável e assim não pode ser necessariamente correlacionada com a demanda bioquímica de oxigênio (ACIESP, 1980).

^{vi}) Oxidar: processo pela qual bactérias e outros microorganismos se alimentam da matéria orgânica e a decompõem.

^{vii}) Organismos aeróbicos: são organismo que não vivem sem oxigênio.

2.2.5 Nitrogênio

O nitrogênio manifesta-se no meio ambiente sob diversas formas, sendo:

- a) Nitrogênio molecular (N_2) -- → livre na atmosfera;
- b) Nitrogênio orgânico -- → dissolvido e em suspensão na água corrente;
- c) Amônia -- → livre (NH_3) e ionizada (NH_4^+);
- d) Nitrito (NO_2);
- e) Nitrato (NO_3).

O nitrogênio presente em esgoto está quase todo combinado em forma de proteínas^{viii} e uréia. As bactérias em seu trabalho de oxidação biológica transformam o nitrogênio presente no corpo d'água em amônia, depois em nitritos e em seguida em nitratos. Os nitritos são muito instáveis no esgoto e se oxidam facilmente para a forma de nitratos. Os nitratos são a forma final do processo de oxidação e podem ser utilizados por algas ou outras plantas para formar proteínas.

A medição de nitrogênio amoniacal, avaliada em mgL^{-1} , é importante não só para constatar a presença de esgotos domésticos lançados recentemente no corpo d'água, como também para indicar o consumo de oxigênio dissolvido no processo de nitrificação^{ix} e o possível crescimento das algas (COSTA, 1998).

2.2.6 Fósforo

O fósforo presente na água, medido em mgL^{-1} , pode ter origem na dissolução de esgotos domésticos ou industriais, detergentes, excremento de animais e fertilizantes (COSTA, 1998). O fósforo é um nutriente fundamental para o crescimento e multiplicação das bactérias responsáveis pelos mecanismos bioquímicos de estabilização da matéria orgânica. Concentrações elevadas de fósforo podem contribuir para a proliferação de algas.

viii) As proteínas são formadas de nitrogênio, carbono, oxigênio, algumas vezes fósforo, enxofre e ferro.

ix) Oxidação biológica do nitrogênio amoniacal à nitrito e este à nitrato.

2.3 Ajuste dos Parâmetros Indicadores segundo a Legislação

Os parâmetros indicadores da qualidade da água como o oxigênio dissolvido, saturação do oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio, nitrito, nitrato, nitrogênio orgânico, fósforo total, fósforo orgânico e inorgânico, clorofila *a*, coliformes fecais e totais, sólidos suspensos e outros, devem ser ajustados aos padrões de lançamentos permitidos pela legislação vigente. Estes padrões variam para cada tipo de uso, tornando-se necessário estabelecer uma classificação para as águas. No Brasil, a classificação da água definida pela Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, (CONAMA, 1995), estabeleceu nove classes, sendo cinco de águas doces (classe especial e classes 1 até 4), com salinidade igual ou inferior a 0.5%, duas de águas salinas (classes 5 e 6), com salinidade igual ou superior a 30‰ e, duas de águas salobras (classes 7 e 8), com salinidade entre 0.5 e 30‰, como pode-se observar na Tabela 2.3. Apresenta-se ainda nesta tabela, uma divisão destas classes, segundo seus usos, de acordo com a Resolução CONAMA 20/86.

Tabela 2.3: Classificação das Águas Segundo seus Usos

Classes	Usos
Classe Especial	<ul style="list-style-type: none">• Abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;• Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
Classe 1	<ul style="list-style-type: none">• Abastecimento doméstico após tratamento simplificado;• Proteção das comunidades aquáticas;• Recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);• Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;• Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
Classe 2	<ul style="list-style-type: none">• Abastecimento doméstico, após tratamento convencional;• Proteção das comunidades aquáticas;• Recreação de contato primário;• Irrigação de hortaliças e plantas frutíferas
Classe 3	<ul style="list-style-type: none">• Abastecimento doméstico, após tratamento convencional;• Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;• Dessedentação de animais
Classe 4	<ul style="list-style-type: none">• Abastecimento doméstico, após tratamento convencional;• Navegação;• Harmonia paisagística;• Aos usos menos exigentes.

Continuação da Tabela 2.3: Classificação das Águas Segundo seus Usos

Classes	Usos
Classes 5 e 7	<ul style="list-style-type: none"> • Recreação de contato primário; • Proteção das comunidades aquáticas; • Criação natural e/ou intensa (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana
Classe 6 e 8	<ul style="list-style-type: none"> • Navegação comercial; • Harmonia paisagística; • Recreação de contato secundário

Fonte: MOTA (1997)

A Resolução CONAMA 20/86 também estabeleceu limites e condições a serem atendidos em cada uma das classes, estando alguns dos parâmetros indicados na Tabela 2.4. Convém resaltar que esta resolução tem sido muito criticada e encontra-se em revisão.

Tabela 2.4: Alguns Parâmetros para as Classes de Águas

Parâmetros	Água Doce				Água Salina		Água Salobra		
	Esp.	1	2	3	4	5	6	7	8
Coli. T [i/ml]	*	10	50	200	-	50	200	50	200
Coli. F [i/ml]	*	2	10	40	-	10	40	10	40
DBO ₅ [mg L ⁻¹]	-	≤3	≤5	≤10	-	≤5	≤10	≤5	-
OD [mg L ⁻¹]	-	≥6	≥5	≥4	≥2	≥6	≥4	≥5	≥3
Nitrito [mg L ⁻¹]	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0	-	-	-
Nitrato [mg L ⁻¹]	-	10.0	10.0	10.0	-	10.0	-	-	-

Fonte: MOTA (1997)

Na Tabela 2.4, o símbolo * significa “ausente”, e o símbolo - significa “não existe um padrão”. Pode-se ainda observar que esta tabela não é específica para os parâmetros indicadores de eutrofização, como clorofila *a*, nitrogênio e fósforo. Devido a isto, apresenta-se na Tabela 2.5, valores para estes parâmetros, assim como para outros parâmetros que não foram incluídos pela Resolução CONAMA 20/86. Tais valores, foram desenvolvidos com base em experiências internacionais de estudos primitivos sobre a Baía de Guanabara (SOMLYÓDY *et al.*, 1990), onde considerou-se, como segue, quatro tipos de classes de águas, para o caso de disposição oceânica de esgotos:

Tipo I: Água adequada para banhistas;

Tipo II: Características de água desejada para pesca, assim como para preservar um ecossistema saudável;

Tipo III: Desejável para um contato recreativo;

Tipo IV: Qualidade pobre, adequada apenas para navegação comercial.

Tabela 2.5: Classificação da Qualidade da Água para a Baía de Guanabara

Parâmetro	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Coli. T [i/ml]	< 5	5 – 100	100 – 1000	> 1000
Sat. OD [%]	80 – 120	60 – 140	30 – 160	0 – 200
DBO ₅ [mg L ⁻¹]	< 2	2 – 5	5 – 8	> 8
PT [mg L ⁻¹]	< 0.075	0.075 – 0.15	0.15 – 0.3	> 0.3
PO ₄ - P [mg L ⁻¹]	< 0.01	0.01 – 0.05	0.05 – 0.25	> 0.25
NT [mg L ⁻¹]	< 0.75	0.75 – 1.5	1.5 – 3.0	> 3.0
NH ₄ - N [mg L ⁻¹]	< 0.05	0.05 – 0.2	0.2 – 1.0	> 1.0
NO ₃ - N [mg L ⁻¹]	0.1	0.5	1.5	1.5
Chl-a [mg m ⁻³]	< 25	25 – 75	75 – 150	> 150
Profundidade de visibilidade [m]	> 3.0	1.5 – 2.0	0.5 – 1.5	< 0.5

Fonte: SOMLYÓDY *et al.* (1990)

Na Tabela 2.5 têm-se que os parâmetros de saturação do oxigênio dissolvido, fósforo total, fósforo inorgânico, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal e nitrito são representados por Sat. OD, PT, PO₄ - P, NT, NH₄ - N e NO₃ - N, respectivamente.

2.4 Componentes a serem utilizadas na Modelo

Os dados medidos existentes referentes às fontes de poluição e à degradação do meio ambiente em um corpo d'água, são geralmente insuficientes para caracterizar os parâmetros indicadores, com o rigor que a legislação do Conselho Nacional de Meio Ambiente/CONAMA tem imposto à qualidade dos esgotos domésticos à serem lançados no corpo d'água. Esta falta de informação pode ser parcialmente suprida recorrendo-se a modelos matemáticos de qualidade de água, visando controlar ou monitorar o corpo d' água.

Os modelos de controle procuram controlar a qualidade da água através da descrição dos processos físicos, químicos e biológicos que afetam a sua qualidade, compreendendo o problema ecológico como um todo e, conseqüentemente, sugerindo métodos de controle. Estes modelos podem ainda gerar um prognóstico da qualidade da água no futuro, permitindo assim criar diferentes cenários para o seu controle, com um

custo razoável (SHANHAN *et al.*, 1984). Os modelos de monitoramento são indispensáveis como apoio ao controle das atividades poluidoras e como fonte de informação. Ainda para fins científicos, existem os modelos de pesquisa, que por sua vez são usados para testar diferentes hipóteses de como a natureza trabalha e identificar a necessidade de futuras pesquisas (DAHL *et al.*, 2000). A partir de qualquer um destes modelos é possível descrever aspectos importantes nos corpos d'água de tal forma a retratar fenômenos como os ciclos do nitrogênio (N), fósforo (P) e carbono (C), que ocorrem durante o transporte de poluentes.

Assim, para que se tenha modelos de qualidade d'água, adequadamente formulados capazes de simular o transporte de poluentes, para fins de controle e monitoramento da pluma dos poluentes lançados no corpo d'água, apresentam-se alguns dos componentes que podem ser utilizados nos modelos.

2.4.1 Variáveis Externas

As variáveis de natureza externa são as que influenciam o estado do ecossistema, podendo ser de entrada ou saída.

2.4.2 Variáveis de Estado

As variáveis de estado indicam as condições do corpo d'água em relação aos parâmetros indicadores, como por exemplo a concentração de clorofila a.

As variáveis de estado, durante o processo de transporte, podem ser subdivididas em biodegradável e não-biodegradável e em biomassa, autotrófica^x, heterotrófica^{xi} e de alga, como pode ser observado na Figura 2.1. Quanto às variáveis biodegradáveis ou não-biodegradáveis, estas podem ser distinguidas em solúveis S_i , e particuladas X_i .

x) Biomassa autotrófica: organismo que produz compostos orgânicos, absorvendo diretamente energia da luz solar. Estes nutrem-se por si mesmo.

xi) Biomassa heterotrófica: organismos que necessitam de energia condensada na forma de compostos orgânicos, produzidos pelos organismos autotróficos. Estes, alimentam-se dos autotróficos e são utilizados com alimentos por outros heterotróficos.

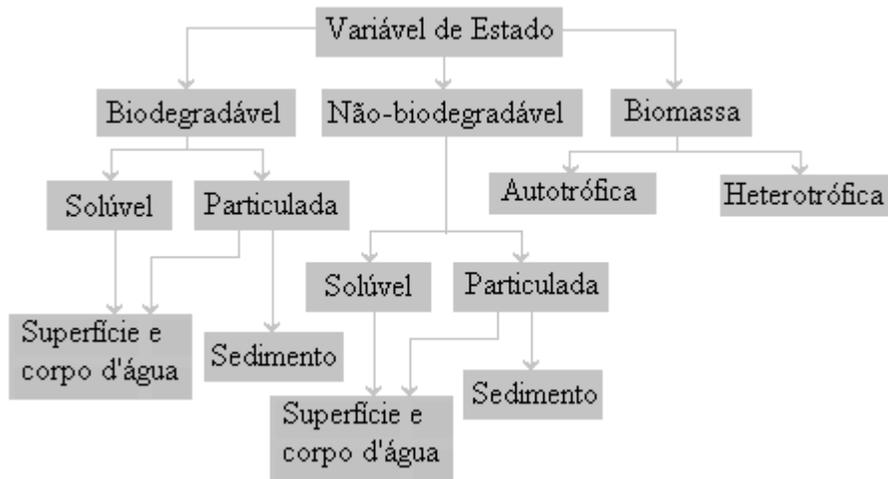


Figura 2.1: Subdivisão das Variáveis de Estado

As concentrações das variáveis particuladas são transportadas junto com a água na superfície e por todo o corpo d'água e também podem ser concentradas no sedimento. Já as concentrações das variáveis solúveis são transportadas junto com a água na superfície e por todo o corpo d'água.

Resume-se na Tabela 2.6, algumas das variáveis de estado mais utilizadas na modelagem matemática da qualidade da água, assim como alguns dos símbolos usados para representar estas variáveis dentro dos modelos.

Tabela 2.6: Variáveis de Estado usadas na Modelagem Matemática

Variáveis de Estado	Símbolos		
	Solúvel	Particulada	Geral
Amônia (NH_3 livre)	S_{nh3}		$NH_3 - N$ ou NH_3
Biomassa autotrófica		X_A	
Biomassa de algas		X_{Ba}	Alga
Biomassa de detrito		X_{Bd}	
Biomassa heterotrófica		X_H	
Demanda bioquímica de oxigênio		X_{DBO}	DBO
Demanda química de oxigênio			DQO
Fósforo inorgânico absorvido pelas partículas		X_p	
Fósforo inorgânico	S_{pp}	X_{pp}	$PO_4 - P$ ou P_{dis}
Fósforo orgânico	S_{pd}	X_{pd}	$P - O$ ou P_{org}
Fósforo reativo	S_{rp}		
Matéria orgânica	S_S	X_S	
Matéria orgânica inerte	S_I	X_I	
Matéria proveniente do decaimento da biomassa		X_{db}	

Continuação da Tabela 2.6: Variáveis de Estado usadas na Modelagem Matemática

Nitrato	S_{no2}		$NO_2 - N$ ou NO_2
Nitrato + Nitrito (nitrogênio oxidado)	S_{no}		
Nitrito	S_{no3}		$NO_3 - N$ ou NO_3
Nitrogênio orgânico	S_{nd}	X_{nd}	N_{org}
Nitrogênio-amoniacoal (NH_4^+ ionizado)	S_{nh4}		$NH_4 - N$ ou NH_4
Nitrogênio-amoniacoal + amônia	S_{nh}		
Organismo que oxida amônia a nitrito		X_{n1}	
Organismo que oxida nitrito a nitrato		X_{n2}	
Oxigênio dissolvido	S_o		OD
Saturação do oxigênio dissolvido	S_{oSat}		Sat. OD

A representação das variáveis de estado, Tabela 2.6, acompanha a escolha do modelo a ser utilizado. É comum encontrar nos modelos de qualidade de água, onde os processos das reações envolvem reações simples, as variáveis de estado na forma geral. Já em modelos de tratamento ou em modelos cujo objetivo é a simulação em estuários ou em corpos d'água com um porte maior, onde os processos das reações envolvem mais do que uma reação simples, é comum usar variáveis sob as formas solúvel e particulada, devido a estas formas oferecerem uma identificação mais precisa dos processos que estão ocorrendo durante o transporte.

Apresenta-se na Tabela 2.7, as unidades empregadas nos modelos de qualidade de água para algumas das variáveis de estado citadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.7: Unidades empregadas em algumas das variáveis de estado

Variáveis de Estado	Unidades		
Sólidos dissolvidos	$g L^{-1}$	\Leftrightarrow	$Kg m^{-3} \Leftrightarrow ppt$
Oxigênio, DBO, Nitrogênio	$mg L^{-1}$	\Leftrightarrow	$g m^{-3} \Leftrightarrow ppm$
Fósforo, Clorofila <u>a</u>	$\mu g L^{-1}$	\Leftrightarrow	$mg m^{-3} \Leftrightarrow ppb$

Fonte: CHAPRA (1997)

2.4.3 Expressões Matemáticas

As expressões matemáticas descrevem as relações entre as variáveis de estado do modelo, representando os processos naturais envolvidos em seu transporte. Pode-se expressar, como exemplo, o processo de nitrificação em seu primeiro estágio, isto é, a transformação da amônia a nitrato. Para isto, usam-se equações do tipo *Monod*, representada na equação (2.2)

$$\text{taxa de } NH_3 = k_{nit1} \left(\frac{NH_3}{k_{nh3} + NH_3} \right) \left(\frac{OD}{k_o + OD} \right) NH_3 \quad (2.2)$$

onde k_{nit1} é o coeficiente de nitrificação no primeiro estágio, ou ainda coeficiente de oxidação, k_{nh3} e k_o são os coeficientes de meia saturação da amônia e do oxigênio dissolvido, respectivamente.

2.4.4 Parâmetros

Os componentes que mudam seus valores, de acordo com a aplicação, são chamados de parâmetros. O valor do parâmetro pode ser uma função do tempo, localização ou das variáveis de entrada que, para uma dada aplicação pode ser constante, como a temperatura.

Os parâmetros são divididos em cinéticos e estequiométricos. Os parâmetros cinéticos encontram-se associados a significados físicos, como a taxa constante de crescimento de algas em um corpo d'água (produção), taxa de decaimento de uma espécie para outra (perda). Quanto aos parâmetros estequiométricos, estes indicam as transformações mássicas ocorridas em cada variável de estado para determinado processo.

2.4.5 Constantes

As constantes são componentes que nunca mudam seus valores independente da aplicação, como por exemplo a constante da gravidade.

2.5 Reações que podem ser incluídas na Modelo

Apresenta-se nesta seção algumas maneiras para descrever as reações que ocorrem em corpos d'água durante o seu transporte, de tal forma a serem incluídas na modelagem matemática da qualidade da água.

Sabe-se que inúmeros processos podem ocorrer quando um poluente entra em um corpo d'água. Estes processos afetam o poluente sem alterar sua composição química. Mas, por outro lado, um poluente pode ser transformado em outro composto, via reações químicas e bioquímicas. Para descrever estes processos, inicia-se com algumas definições.

2.5.1 Reações Heterogêneas e Homogêneas

Uma reação heterogênea envolve mais de uma fase. Uma reação homogênea envolve uma única fase, isto é, líquida, gasosa, ou sólida. Esta reação é a mais empregada em modelos de qualidade d'água. Assim, o enfoque desta tese será sobre as reações homogêneas na fase líquida.

Considera-se a reação homogênea, dada em (2.3)



onde as letras a, b, \dots, e, f, \dots e A, B, \dots, E, F, \dots representam os parâmetros estequiométricos e os poluentes reativos, respectivamente (CHAPRA, 1997).

2.5.2 Reações Elementares e Complexas

As reações que ocorrem envolvendo uma única etapa, são chamadas de elementares, ou simples. Observa-se que a maioria das reações são complexas, isto é, envolvem uma sequência de etapas elementares denominadas por mecanismos ou processos de reação.

Nas reações complexas, o somatório das equações estequiométricas das reações elementares resulta na equação estequiométrica da reação, como mostra o exemplo hipotético dado em (2.4)



2.5.3 Reações Reversíveis e Irreversíveis

Observa-se que as reações que ocorrem durante o transporte de poluentes envolvendo uma ou mais espécies, podem ser desde reações muito rápidas e reversíveis até reações lentas e irreversíveis. Considera-se que nas reações rápidas e reversíveis o poluente está em equilíbrio local com os demais poluentes que estão sendo transportados. Se a reação não é rápida o suficiente de tal forma que todas as reações envolvidas ocorram, e para que seja estabelecido um equilíbrio local, tem-se que a reação é irreversível.

Uma reação reversível pode proceder em qualquer direção, dependendo da concentração relativa dos reagentes, $aA + bB$, e produtos $cC + dD$, como representado em (2.5)



Embora as reações reversíveis sejam as mais importantes na modelagem matemática da qualidade da água, tem-se atribuído muita ênfase às reações irreversíveis, que passam em uma única direção e continuam até que os reagentes são esgotados, como pode-se observar na equação (2.6)



2.5.4 Reações Cinéticas

As reações cinéticas se preocupam com a dinâmica das mudanças químicas e bioquímicas, investigando as taxas de tais mudanças através das equações dos processos cinéticos. Pode-se expressar estas reações para uma i -ésima espécie, sob a forma chamada experimentalmente de r_i , como na equação (2.7),

$$r_i = k_i f_i(C_1, C_2, \dots, C_n), \quad (2.7)$$

onde k_i é o parâmetro cinético, $f_i(C_1, C_2, \dots, C_n)$ é a função que descreve a relação da i -ésima espécie com as n concentrações de C_i ($i = 1, n$).

A função f_i é quase sempre determinada experimentalmente e a sua forma geral é dada na equação (2.8),

$$f_i(C_1, C_2, \dots, C_n) = C_1^\alpha C_2^\beta \dots C_n^\tau, \quad (2.8)$$

onde $\alpha, \beta, \dots, \tau$ são as ordens das reações.

Na modelagem matemática, considerando o transporte de poluente envolvendo uma única espécie, usam-se diversas ordens de reações cinéticas, como apresentado em (2.9)

$$r = k C^\beta, \quad (2.9)$$

onde C é a concentração do poluente e β é a ordem da reação.

Já na modelagem matemática, considerando o transporte de poluente de n espécies reativas, usa-se diversas ordens e formas de reações cinéticas, como apresentado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Ordens e Formas de Reações Cinéticas

Ordens e Formas	Variáveis Solúveis	Variáveis Particuladas
Ordem zero	1	1
Primeira ordem	S_i	X_i
Segunda ordem	$S_i S_i$	$X_i X_i$
n-ésima ordem	$(S_i)^n$	$(X_i)^n$
Cinética de <i>Monod</i>	$\frac{S_i}{K_i + S_i}$	
Cinética de adsorção ^{xii}		$\frac{X_i / X_m}{K_i + X_i / X_m}$
Cinética de inibição	$\frac{K_i}{K_i + S_i}$	$\frac{K_i}{K_i + X_i / X_m}$
Cinética de <i>Monod</i> com duas espécies	$\left[\frac{S_i}{K_i + S_i} \right] \left[\frac{S_j}{K_j + S_j} \right]$	

Fonte: GUJER *et al.* (1995)

2.5.4.1 Equações Cinéticas ou Processos Cinéticos

Sabe-se que a reação cinética é uma medida de quão rapidamente um reagente é consumido (perda/decaimento) ou um produto é formado (produção/fonte). Estas reações podem ser descritas usando a lei da ação de massa em um corpo d'água durante o seu transporte, fornecendo assim as equações cinéticas, ou como será chamado nesta tese, "processos cinéticos". Desta forma, pode-se expressar a reação r_i , dada em (2.7), sob a forma de equação cinética, como em (2.10)

$$\frac{dC_i}{dt} = k_i f_i(C_1, C_2, \dots, C_n), \quad (2.10)$$

onde $\frac{dC_i}{dt}$ é a variação da i -ésima concentração de C_i em relação ao tempo t .

Ao longo de todo o texto, a expressão em (2.10), será definida como sendo a equação dos processos das reações cinéticas, ou apenas processos cinéticos.

^{xii}) Adsorção é uma reação físicoquímica

Um exemplo da descrição dos processos cinéticos, pode ser mostrado através de uma reação reversível, em um meio homogêneo, como em (2.11),



no qual a variação da concentração de C_1 (ou C_2), pode ser dada como em (2.12)

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_f C_1 C_2 + k_b C_3 \quad (2.12)$$

onde k_f e k_b são os parâmetros cinéticos de decaimento e fonte, respectivamente (MACQUARRIE *et al.*, 2001).

Supondo agora que a reação é irreversível e linear, do tipo $aA \rightarrow$ produto, tem-se que a equação do processo cinético pode ser representada como em (2.13)

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_A C_A, \quad (2.13)$$

onde definiu-se $k_A \equiv ak$, sendo k_A o parâmetro cinético de decaimento da concentração do poluente A e a é o parâmetro estequiométrico.

De forma similar, supondo que as reações irreversíveis não lineares, do tipo $aA \rightarrow$ produto e $aA + bB \rightarrow$ produto, podem ser representadas pelas equações dos processos cinéticos como descritos em (2.14) e (2.15)

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_A (C_A)^2, \quad (2.14)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_A C_A C_B, \quad (2.15)$$

onde A e B representam as duas espécies a serem transportadas.

2.5.5 Reações Múltiplas

Ao utilizar n espécies reativas na modelagem matemática da qualidade da água, observa-se que as reações cinéticas ocorrem simultaneamente ou em sucessão por meio de reações múltiplas ou complexas, consistindo de duas ou mais etapas, em pequenos intervalos de tempo. As etapas destas reações se processam através de reações em série, em paralelo ou ainda em série e paralelo, mais do que uma equação cinética e estequiométrica.

Um exemplo de reações múltiplas dado por CHEN *et al.* (1992) e ESSAID *et al.* (1995), é apresentado na equação (2.16)

$$r = k_{\max} X_m F(X_m) \left(\frac{C_1}{K_1 + C_1} \right) \left(\frac{C_2}{K_2 + C_2} \right) \dots \left(\frac{C_n}{K_n + C_n} \right) F(C_1) \quad (2.16)$$

onde k_{\max} é o coeficiente máximo de substrato utilizado pelo reagente r , X_m é a biomassa responsável pela reação, C_i e K_i ($i=1, n$) são as concentrações e os coeficientes de meia saturação dos poluentes das n espécies, respectivamente, $F(X_m)$ e $F(C_1)$ são as respectivas funções que representam as cinéticas de inibição do crescimento da biomassa e da reação r .

Outro exemplo envolvendo duas reações, r_1 e r_2 , onde a primeira é irreversível e a segunda é reversível, é dado em (2.17),



Então tem-se que a equação do processo cinético para CO_{2aq} é obtida combinando expressões múltiplas de *Monod* com equações lineares e não lineares, resultando na equação (2.18)

$$\begin{aligned} \frac{dCO_{2aq}}{dt} = k_{\max} X_m F(X_m) &\left(\frac{CH_2O}{K_{CH_2O} + CH_2O} \right) \left(\frac{O_{2aq}}{K_{O_{2aq}} + O_{2aq}} \right) \\ &- k_f CO_{2aq} + k_b (HCO_3^-)(H^+) \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde o coeficiente referente a cinética de inibição foi ignorado e a concentração na água é assumida como invariante (MACQUARRIE *et al.*, 2001).

Como pode-se observar, muitas vezes as equações dos processos cinéticos são não lineares, geralmente expressadas por equações do tipo *Monod*, especialmente quando analisadas por longos períodos de tempo, em sistemas como rios, regiões costeiras, estuários e outros corpos d'água. Mas mesmo assim, é comum encontrar na literatura o uso de reações lineares na modelagem matemática da qualidade d'água envolvendo n espécies reativas, como pode-se ver em LEVENSPIEL (1972) e METCALF (1991).

De uma forma geral, as equações dos processos cinéticos das n espécies reativas podem ser modeladas por reações lineares, como expressadas em (2.19),

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{i-1} y_{ij} k_j C_j - k_i C_i + \sum_{j=i+1}^n y_{ij} k_j C_j, \quad (2.19)$$

onde C_i é a concentração da i -ésima espécie, k_i representa o parâmetro cinético de decaimento da i -ésima espécie, k_j ($j=1, n$ e $j \neq i$) representa os parâmetros cinéticos das fontes das j -ésimas espécies, y_{ij} representa o parâmetro estequiométrico de ganho da espécie j em relação a espécie i .

2.5.6 Processos Físicos, Químicos e Biológicos

Caracterizam-se os processos naturais, com os seus respectivos parâmetros, por físico, como a velocidade do fluxo; químico, sobre diversas formas de nitrogênio e de fósforo, oxigênio dissolvido e matéria orgânica; biológico, por meio da biomassa e bactérias. Pode-se observar que em um lançamento de poluentes estes processos ocorrem como sendo um ciclo natural e contínuo em um corpo d'água, gerando as reações cinéticas, como mostra a Figura 2.2. Ainda, as concentrações dos poluentes, a partir do lançamento de dejetos, são influenciadas pela difusão-dispersão e advecção e, pelas características dos processos físicos, químicos e biológicos, de tal forma a avaliar as condições em que se encontra o corpo d'água em relação aos parâmetros indicadores da qualidade da água, como pode ser observado nesta figura.

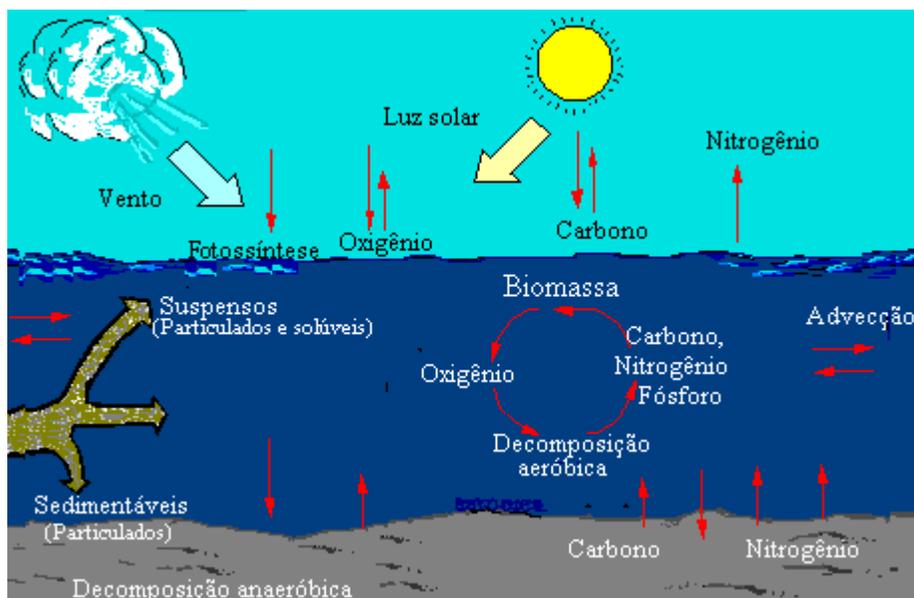


Figura 2.2: Processos, ciclos e variáveis de estado no corpo d'água

2.5.7 Descrição dos Ciclos através das Reações Cinéticas

Baseado em informações reportadas na literatura, (THOMANN *et al.*, 1987, HENZE *et al.*, 1987, BROWN *et al.*, 1987, REICHERT *et al.*, 2000, AMBROSE *et al.*, 2001 etc) tem-se que os processos das reações cinéticas mais incluídas na modelagem matemática da qualidade da água, são:

- Respiração, fotossíntese, crescimento, morte e sedimentação da biomassa;
- Mudança na concentração do fósforo devido ao crescimento, morte e decaimento ou sedimentação da biomassa e a mineralização do fósforo orgânico;
- Mudança na concentração do nitrogênio devido ao crescimento, hidrólise, sedimentação da biomassa, nitrificação e denitrificação;
- Mudança no conteúdo da DBO devido a morte da biomassa e decaimento da DBO particulada, assim como a oxidação da matéria orgânica. Esta oxidação é dividida em carbonada (diminui a matéria orgânica aumentando o oxigênio dissolvido) e nitrogenada (influencia no desenvolvimento do processo de nitrificação por meio da presença do nitrogênio não oxidado na água);
- Mudança na concentração do OD devido a reaeração, oxidação da matéria orgânica, nitrificação, demanda de oxigênio sedimentada (DOS) ou *bentos*^{xiii}, respiração e crescimento da biomassa.

^{xiii}) Organismos aquáticos do fundo que vivem nos sedimentos.

CAPÍTULO 3 – MODELOS BIOGEOQUÍMICOS

Inicialmente, para evitar confusões no decorrer da tese, definiu-se modelo biogeoquímico como sendo modelo de reações onde incluem-se os temas fontes e decaimentos que ocorrem tanto internamente (processos cinéticos) como externamente em um corpo d'água.

Para o caso de lançamentos de dejetos em corpos d'água, apresentam-se duas classes de modelos biogeoquímicos com reações, uma envolvendo modelos de esgoto e outra modelos de tratamento biológico de esgoto. MASLIEV *et al.* (1995) fizeram uma comparação sistemática entre estas duas classes de modelos, analisando o modelo para sistema de lodo ativado ASM1 de HENZE *et al.* (1987) e o modelo tradicional de qualidade de água QUAL2E de BROWN *et al.* (1987). MASLIEV *et al.* (1995), encontraram que ambos os modelos descrevem o mesmo sistema de processos físicos, químicos e biológicos, mas diferem significativamente nas variáveis de estado, nos parâmetros e na representação dos esquemas das reações cinéticas, de acordo com o tipo de problema de poluição obtido como consequência dos lançamentos de dejetos.

No Capítulo 2 definiram-se as variáveis de estado, os parâmetros e processos físicos, químicos e biológicos, e alguns tipos de reações. Assim, apresenta-se inicialmente neste capítulo, os esquemas das reações cinéticas geradores dos processos cinéticos que podem ser incluídos nos modelos biogeoquímicos. Estes esquemas são representados por reações irreversíveis e reversíveis em série, em paralelo, em série e paralelo, formando sistemas acoplados de equações diferenciais ordinárias lineares ou não lineares. Na sequência ilustra-se alguns exemplos de modelos biogeoquímicos descritos por sistemas acoplados, escritos sob uma forma mais simplificada, matriz de

Peterson (SOMLYÓDY *et al.*, 1990), envolvendo um grande número de variáveis e parâmetros. Com estes modelos, pretende-se gerar uma base teórica para diferentes modelos de qualidade de água, fornecendo desta forma, subsídios para o desenvolvimento de modelos que sejam capazes de simular, com maior precisão, o comportamento da pluma do poluente em um corpo d'água.

3.1 Esquemas de Reações Cinéticas

O esquema de reações cinéticas irreversíveis em série ocorre quando uma espécie degrada produzindo outra espécie, que volta a degradar para produzir outra espécie, e assim consecutivamente até esgotar todo o processo (LUNN *et al.*, 1996, GENUCHTEN, 1985). Um exemplo deste tipo de reação é o processo de nitrificação, envolvendo três variáveis, como pode ser observado na Figura 3.1.

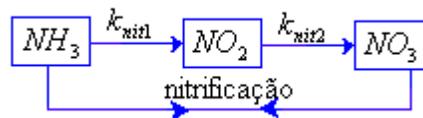


Figura 3.1: Esquema de reações em série

Nesta figura k_{nit1} e k_{nit2} são os parâmetros cinéticos representando as taxas de oxidação da amônia e nitrito, respectivamente, e os parâmetros estequiométricos, neste caso, são iguais a um. Este processo é utilizado no modelo QUAL2E (BROWN *et al.*, 1987), que será apresentado nas próximas seções.

O sistema linear de equações diferenciais ordinárias que representa este processo pode ser descrito como em (3.1),

$$\begin{cases} \frac{dNH_3}{dt} = -k_{nit1}NH_3 \\ \frac{dNO_2}{dt} = k_{nit1}NH_3 - k_{nit2}NO_2 \\ \frac{dNO_3}{dt} = k_{nit2}NO_2 \end{cases} \quad (3.1)$$

Um outro tipo de esquema de reações cinéticas irreversíveis ocorre quando uma espécie degrada produzindo duas ou mais espécies (SUN, 1999). Este tipo de esquema é considerado como sendo um esquema em paralelo e também pode ser encontrado no modelo QUAL2E (BROWN *et al.*, 1987), representando o processo de

decaimento da alga, exemplificado na Figura 3.2a. Combinando as reações em série e paralelo, o esquema resultante torna-se mais completo. Por exemplo: acrescentando os processos de hidrólise (quebra de moléculas) do nitrogênio e fósforo orgânico na Figura 3.2a, obtém-se o esquema de reações irreversíveis em série e paralelo dado na Figura 3.2b.

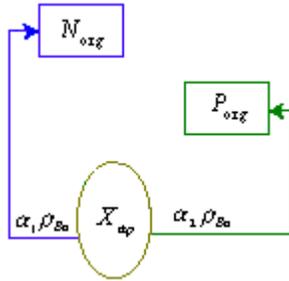


Figura 3.2a: Esquema de reações em paralelo

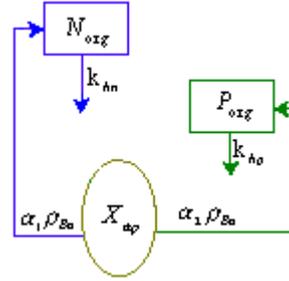


Figura 3.2b: Esquema de reações em série e paralelo

Nas Figuras 3.2a e 3.2b, tem-se que X_{ap} , N_{org} e P_{org} representam as variáveis da alga, do nitrogênio e fósforo orgânico, respectivamente, ρ_{Ba} representa o parâmetro cinético referente ao processo de decaimento da alga e, α_1 e α_2 representam os parâmetros estequiométricos.

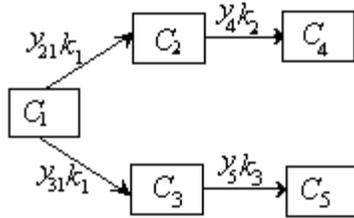
Para os casos dos esquemas mostrados nas Figuras 3.2a e 3.2b, os sistemas lineares de equações diferenciais ordinárias, podem ser representados como em (3.2) e (3.3), respectivamente

$$\begin{cases} \frac{dX_{ap}}{dt} = -\rho_{Ba} X_{ap} \\ \frac{dN_{org}}{dt} = \alpha_1 \rho_{Ba} X_{ap} \\ \frac{dP_{org}}{dt} = \alpha_2 \rho_{Ba} X_{ap} \end{cases} \quad (3.2)$$

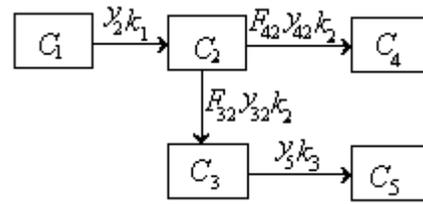
$$\begin{cases} \frac{dX_{ap}}{dt} = -\rho_{Ba} X_{ap} \\ \frac{dN_{org}}{dt} = \alpha_1 \rho_{Ba} X_{ap} - K_{hn} N_{org} \\ \frac{dP_{org}}{dt} = \alpha_2 \rho_{Ba} X_{ap} - K_{hp} P_{org} \end{cases} \quad (3.3)$$

Os esquemas de reações irreversíveis em série e paralelo podem resultar em reações simples e múltiplas. Para o caso de reações simples, como mostrados nas Figuras 3.1, 3.2a e 3.2b, pode-se observar que todos os sistemas resultantes são lineares. Quando se tem reações múltiplas envolvidas, os sistemas resultantes não são, necessariamente, lineares.

A comparação entre dois exemplos hipotéticos dos casos de esquemas de reações irreversíveis em série e paralelo envolvendo reações simples e múltiplas pode ser observado nas Figura 3.3a e 3.3b



(a) reações simples



(b) reações simples e múltiplas

Figura 3.3a-3.3b: Esquemas das reações em série e paralelo envolvendo reações simples e múltiplas

Observa-se que na Figura 3.3a, têm-se os processos $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_4$ e $C_1 \rightarrow C_3 \rightarrow C_5$. Já na Figura 3.3b, têm-se os processos $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_4$ e $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_5$, verificando que a variável C_2 se degrada dando origem às variáveis, C_3 e C_4 . Neste caso, diz-se que a variável C_2 produz processos múltiplos (SUN, 1999).

Para o caso de reações lineares, os sistemas de equações que descrevem os processos referente aos esquemas das Figura 3.3.a e 3.3b podem ser representados pelas equações em (3.4) e (3.5), respectivamente

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \\ \frac{dC_i}{dt} = y_{i1}k_1 C_1 - k_i C_i \\ \frac{dC_j}{dt} = y_j k_i C_i, \quad i = 2,3 \quad \text{e} \quad j = 4,5 \end{cases} \quad (3.4)$$

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \\ \frac{dC_2}{dt} = y_2 k_1 C_1 - k_2 C_2 \\ \frac{dC_3}{dt} = F_{32} y_{32} k_2 C_2 - k_3 C_3 \\ \frac{dC_4}{dt} = F_{42} y_{42} k_2 C_2 \\ \frac{dC_5}{dt} = y_5 k_3 C_3 \end{cases} \quad (3.5)$$

onde a fração de decaimento F_{i2} , $i=3,4$, é a fração de massa da variável C_2 degradando e produzindo as variáveis, C_3 e C_4 , k_j representa os parâmetros cinéticos lineares, $j=1,2,3$ e y_{ij} são os parâmetros de ganho estequiométrico que descreve a produção/ganho das variáveis de estado utilizadas nos esquemas. Para conservar o balanço de massa, a fração de decaimento deve satisfazer a condição dada em (3.6)

$$F_{32} + F_{42} = 1, \quad (3.6)$$

observando que o produto $F_{ij} y_{ij}$ pode ser associado como sendo um parâmetro estequiométrico de ganho y_{ij} ou o produto $F_{ij} y_{ij} k_j$ também pode ser associado como uma taxa de reação.

Todos os esquemas de reações cinéticas irreversíveis apresentados acima podem ser generalizados usando reações reversíveis. Mostra-se aqui um exemplo, dado na Figura 3.4, utilizado no modelo ASM1 (HENZE *et al.*, 1987), que será apresentado nas próximas seções, envolvendo reações múltiplas reversíveis e irreversível, gerando o processo de biodegradação por meio do crescimento e decaimento da matéria orgânica solúvel S_s , na água ou em um sistema de tratamento de esgoto (ACIESP, 1980).

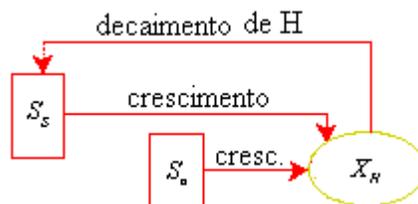


Figura 3.4: Esquema de reações reversível e irreversível múltiplas

O sistema não linear de equações diferenciais ordinárias que representa este processo em condições aeróbicas da biomassa heterotrófica pode ser dado como em (3.7),

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dS_S}{dt} = \underbrace{-\frac{\mu_H}{Y_H} \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_o}{K_o + S_o} \right) X_H}_{\text{decaimento}} \\ \frac{dS_o}{dt} = \underbrace{-\mu_H \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \right) \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_o}{K_o + S_o} \right) X_H}_{\text{crescimento}} \\ \frac{dX_H}{dt} = \underbrace{\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_o}{K_o + S_o} \right) X_H}_{\text{crescimento}} - \underbrace{b_H X_H}_{\text{decaimento}} \end{array} \right. \quad (3.7)$$

onde X_H e S_o representam, respectivamente, a biomassa heterotrófica, o oxigênio dissolvido, μ_H é a taxa de crescimento, Y_H é o coeficiente de ganho e b_H é a taxa de decaimento.

3.1.1 Esquemas de Reações escritas sob a forma da Matriz de *Peterson*

Pode-se simplificar os sistemas acoplados, representados nas equações (3.1)-(3.5) e (3.7), escrevendo-os na forma matricial, conhecida como matriz de *Peterson* (SOMLYÓDY *et al.*, 1990), onde nas linhas têm-se os processos cinéticos, nas colunas as variáveis de estado e as constantes estequiométricas, $st(i, j)$, são as células da matriz, no qual resulta um modelo de equações diferenciais ordinárias em função da concentração e do tempo. Em um exemplo geral, expressa-se na equação (3.8) a descrição da equação cinética, para a variável de estado C_4 , sobre os processos r_1 , r_2 e r_3 , usando a matriz de *Peterson*, como pode ser observado via a Tabela 3.1,

$$\frac{dC_4}{dt} = st(1,4) * r_1 + 0 * r_2 + st(3,4) * r_3. \quad (3.8)$$

Tabela 3.1: Descrição da equação cinética usando a matriz de *Peterson*

Processos	Variáveis de Estado							Taxa dos Processos
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	
1	st(1,1)	st(1,2)	st(1,3)	st(1,4)	→	→	→	r_1
2	st(2,1)		st(2,3)	0	→	→	→	r_2
3		st(3,2)	st(3,3)	st(3,4)	→	→	→	r_3

Observa-se que todos os exemplos de modelos biogeoquímicos a serem apresentados nas próximas seções, podem ser escritos sob a forma da matriz de *Peterson*.

3.2 Exemplos de Modelos Biogeoquímicos

Os modelos biogeoquímicos são modelos que incluem os processos das reações cinéticas e as reações fornecidas pelos termos fontes e decaimento externos no corpo d'água. Portanto se o modelo não possui termos externos, este pode ser chamado, simplesmente, de modelo biogeoquímico de reações cinéticas. Muitos destes modelos são formulados assumindo-se que todos os processos biológicos e químicos ocorrem sob condições aeróbicas. Modelos mais complexos podem ser formulados sob ambas as condições, aeróbica e anaeróbica. Alguns dos exemplos de modelos a serem apresentados, permitem simulações para ambas as formulações. Assim, para a apresentação destes modelos, busca-se descrever os sistemas acoplados de equações diferenciais ordinárias, sob a forma da matriz de *Peterson*, representando os esquemas de reações geradores dos processos cinéticos (SOMLYÓDY *et al.*, 1990).

Os processos cinéticos dependem do tipo de poluição existente no corpo d'água. Muitos destes processos, incluídos nos modelos biogeoquímicos, são desenvolvidos para descrever poluições do tipo orgânica (DBO/OD), microbiana (coliformes fecais e totais), inorgânica (nutrientes e compostos tóxicos) ou a eutrofização (proliferação excessiva de algas). Assim, a grande dificuldade em aplicar estes modelos consiste em definir quais os processos cinéticos que serão incluídos na modelagem, de tal forma que estes processos possam descrever os fenômenos que ocorrem no corpo d'água, envolvendo um número elevado ou não de variáveis (entrada, saída e estado), parâmetros (cinéticos e estequiométricos) e constantes, a partir do lançamento de dejetos, de uma maneira realista e complexa.

Assim, nesta tese, obtém-se as definições das variáveis de estado e dos processos cinéticos para descrever os modelos biogeoquímicos por meio das seguintes fontes:

- Equações para o ciclo do nitrogênio (N) e do carbono (C) podem ser obtidas por meio do modelo QUAL2E de BROWN *et al.* (1987) e, pelo modelo ASM1 de HENZE *et al.* (1987), que modela biologicamente estes ciclos.

- Equações para o ciclo do fósforo (P) podem ser derivadas de THOMANN *et al.* (1987), AMBROSE *et al.* (2001) e, do modelo RWQM1 de REICHERT *et al.* (2000);

Apresenta-se inicialmente a descrição do modelo biogeoquímico utilizado em sistemas de lodo ativado em fluxo contínuo, ASM1. Este modelo foi desenvolvido pelo grupo IAWQ (*International Association on River Water Quality Modelling*^{xiv}) e apresentado por HENZE *et al.* (1987). Na sequência, apresenta-se o modelo de qualidade de água para rios, RWQM1, compatível com a existência dos modelos desenvolvidos pelo grupo IAWQ (ASM1, ASM2 e ASM3; HENZE *et al.* 2000), de tal forma a facilitar a aplicação de modelos práticos que operam em sistemas biológicos de tratamento de esgoto em rios. O RWQM1 é um modelo de qualidade de água fortemente relacionado com os modelos desenvolvidos pelo grupo IAWQ, apresentado por REICHERT *et al.* (2000).

Como em ambos os modelos, ASM1 e RWQM1, as reações cinéticas não são lineares, apresenta-se o modelo biogeoquímico do modelo tradicional de qualidade de água QUAL2E, desenvolvido pela EPA (*Environmental Protection Agency*), e apresentado por BROWN *et al.* (1987). O QUAL2E é um modelo unidimensional, também desenvolvido para rios, cujos termos das reações cinéticas são lineares.

Na sequência, discutem-se dois modelos de qualidade de água, bidimensionais, desenvolvidos e aplicados em sistemas estuarinos, como a Baía de Guanabara, Rio de Janeiro; Brasil, apresentando os seus modelos biogeoquímicos. O primeiro modelo, desenvolvido pelo grupo JICA (*Japan International Cooperation Agency*), apresentado por KOGYCO *et al.* (1994), utiliza reações cinéticas lineares e o segundo, desenvolvido por SOMLYÓDY *et al.* (1990), representado aqui por SKS, utiliza alguns processos de reações cinéticas não lineares e outros lineares.

Por fim, apresenta-se um modelo biogeoquímico, definido como modelo teste, que será utilizado para testar uma das técnicas de linearização e o desacoplamento do sistema de equações diferenciais ordinárias nos capítulos subsequentes. Este modelo será utilizado na implementação numérica, de tal forma a validar a teoria desenvolvida

^{xiv} O IAWQ foi formado para criar uma base técnica e científica no qual consiste em formular modelos de qualidade de água para rios e diretrizes para seu uso.

nesta tese e também será aplicado em um caso real, simulando o transporte de poluentes no Rio Negro localizado em Manaus, Amazonas; Brasil.

3.2.1 Modelo ASM1

O modelo biogeoquímico mais difundido e aceito na literatura, ASM1, apresentado por HENZE *et al.* (1987), é utilizado em sistemas de lodo ativado em fluxo contínuo. Este modelo atua nos processos de nitrificação e denitrificação, envolvendo compostos orgânicos, nitrogênio e oxigênio dissolvido. As concentrações de todas as matérias orgânicas, inclusive a biomassa, são medidas pela demanda química de oxigênio (DQO).

O modelo ASM1 emprega as restrições e simplificações descritas a seguir:

- A temperatura do sistema é mantida constante. Os parâmetros são apropriados para a temperatura assumida;
- O pH é constante e está perto da neutralidade;
- Os parâmetros do modelo são assumidos como constantes ao longo do processo;
- O sistema contém quantidade suficiente de nutrientes inorgânicos, como nitrogênio e fósforo, para permitir remoção do substrato orgânico e crescimento dos microorganismos;
- Os fatores de correção para denitrificação η_g e η_h podem ser influenciados pela configuração do sistema, mas isto não é considerado, sendo seus valores fixos e constantes para um determinado dejetos;
- A biomassa heterotrófica é homogênea e não há mudança na diversidade de espécies com o tempo;
- As hidrólises dos materiais orgânicos lentamente biodegradáveis ocorrem simultaneamente.

O modelo ASM1 possui no total 13 variáveis de estado e descreve 8 processos, de tal forma a representar os ciclos do nitrogênio (N) e do carbono (C), como pode ser observado na Figura 3.5.

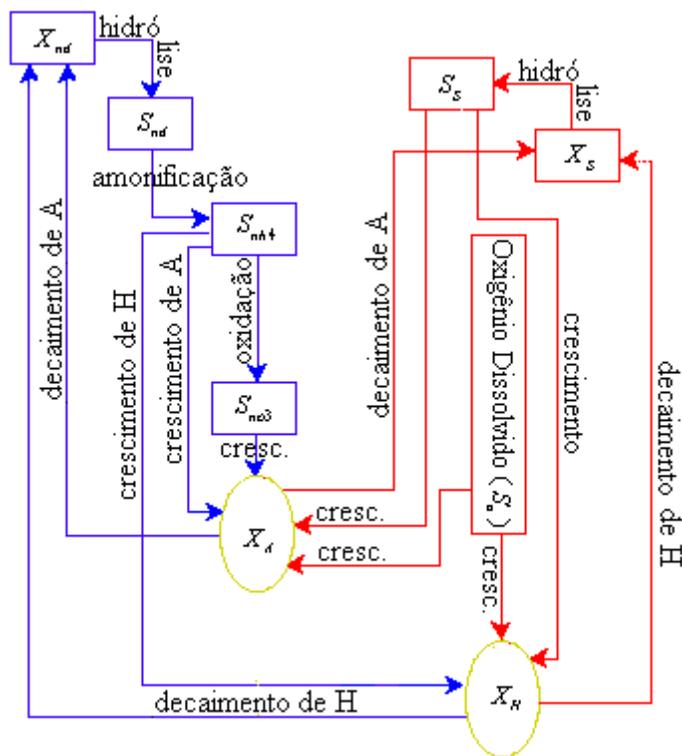


Figura 3.5. Esquemas de reações e ciclos do modelo ASM1

Representam-se nas Tabelas 3.2 e 3.3 as variáveis de estado necessárias para descrever os ciclos, assim como os processos e as taxas dos processos cinéticos, sob a forma da matriz de *Peterson*, usados no modelo ASM1. Os valores dos parâmetros cinéticos e estequiométricos encontram-se descritos nos Quadros 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.2: Variáveis de Estado usadas no Modelo ASM1

Símbolo	Descrição da Variável
X_A	Biomassa autotrófica
X_H	Biomassa heterotrófica
X_s	Matéria orgânica particulada (biodegradação lenta)
S_s	Matéria orgânica solúvel (biodegradação rápida)
X_p	Matéria particulada proveniente do decaimento da biomassa
S_{no3}	Nitrato
S_{nh4}	Nitrogênio amoniacal
X_{nd}	Nitrogênio orgânico particulado
S_{nd}	Nitrogênio orgânico solúvel
S_o	Oxigênio dissolvido

Quadro 3.1: Parâmetros Cinéticos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
K_S	20.0	mg-DQOL ⁻¹	Constante de meia saturação da S_s pelo crescimento aeróbico de H
K_S	20.0	mg-DQOL ⁻¹	Constante de meia saturação da S_s pelo crescimento anaeróbico de H
K_{oA}	0.5	mg-OL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_o pelo crescimento aeróbico de A
K_{nh4}	0.8	mg-NL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{nh4} pelo crescimento aeróbico de A
K_{oH}	0.25	mg-OL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_o pelo crescimento aeróbico de H
K_{no3}	0.1	mg-NL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{no3} pelo crescimento anaeróbico de H
η_h	0.4		Fator de correção da hidrólise em condições anaeróbicas
η_g	0.8		Fator de correção do crescimento em condições anaeróbicas
K_x	0.02	g L ⁻¹	Parâmetro de limitação da hidrólise pela biomassa da bactéria
k_a	0.08	d ⁻¹	Taxa de amonificação
μ_A	1.0	d ⁻¹	Taxa de crescimento aeróbica de A
μ_H	4.0	d ⁻¹	Taxa de crescimento aeróbica de H
b_A	0.15	d ⁻¹	Taxa de decaimento de A
b_H	0.62	d ⁻¹	Taxa de decaimento de H
k_h	2.4	d ⁻¹	Taxa de hidrólise

Quadro 3.2: Parâmetros Estequiométricos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
Y_H	0.67		Ganho heterotrófico
Y_A	0.24		Ganho autotrófico
f_p	0.08		Fração da biomassa transformada em material particulado
i_{xb}	0.04	mg-N/mg-DQOcel	Fração de N na biomassa
i_{xp}	0.04	mg-N/mg-DQOprod	Fração de N nos produtos de decaimento

Tabela 3.3: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo ASM1

Variáveis	(i) →	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	Taxa dos Processos
(j) ↓	Processos	S_s	S_o	S_{nh4}	S_{no3}	S_{nd}	X_s	X_H	X_A	X_p	X_{nd}	
(1)	Crescimento aeróbico de H	$-\frac{1}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$-i_{xb}$				1				$\mu_H \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left(\frac{S_o}{K_{oH} + S_o} \right) X_H$
(2)	Crescimento anaeróbico de H	$-\frac{1}{Y_H}$		$-i_{xb}$	$-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$			1				$\mu_H \eta_g \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left(\frac{K_{oH}}{K_{oH} + S_o} \right) \left(\frac{S_{no3}}{K_{no3} + S_{no3}} \right) X_H$
(3)	Crescimento aeróbico de A		$-\frac{4.57-Y_A}{Y_A}$	$-i_{xb} - \frac{1}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$				1			$\mu_A \left(\frac{S_{nh4}}{K_{nh4} + S_{nh4}} \right) \left(\frac{S_o}{K_{oA} + S_o} \right) X_A$
(4)	Decaimento de H						$1-f_p$	-1		f_p	$-i_{xb} - f_p i_{xp}$	$b_H X_H$
(5)	Decaimento de A						$1-f_p$		-1	f_p	$-i_{xb} - f_p i_{xp}$	$b_A X_A$
(6)	Amonificação do nitrogênio orgânico			1		-1						$k_a S_{nd} X_H$
(7)	Hidrólise da matéria orgânica	1					-1					$k_h \frac{X_s/X_H}{K_x + X_s/X_H} \left[\frac{S_o}{K_{oH} + S_o} + \eta_h \left(\frac{K_{oH}}{K_{oH} + S_o} \right) \left(\frac{S_{no3}}{K_{no3} + S_{no3}} \right) \right] X_H$
(8)	Hidrólise de nitrogênio orgânico					1					-1	$k_h \frac{X_{nd}/X_H}{K_x + X_s/X_H} \left[\frac{S_o}{K_{oH} + S_o} + \eta_h \left(\frac{K_{oH}}{K_{oH} + S_o} \right) \left(\frac{S_{no3}}{K_{no3} + S_{no3}} \right) \right] X_H$

3.2.2 Modelo RWQM1

Mais recentemente, REICHERT *et al.* (2000), apresentaram o modelo de qualidade de água para rios, RWQM1, cujo modelo biogeoquímico atua nos processos descritos por HENZE *et al.* (1987), adicionado-se os processos que envolvem fósforo e hidrocarboneto. A modelagem matemática, empregada neste modelo, utiliza um grande número de parâmetros e variáveis. Muitos trabalhos que abordam a qualidade de água, via tratamento biológico de esgoto, baseiam-se em simplificações e modificações deste modelo, assim como aqueles desenvolvidos pelo grupo IAWQ (ASM1, ASM2 e ASM3, HENZE *et al.* 2000, VANROLLEGHEM *et al.* 2000).

De forma similar ao modelo ASM1, no modelo RWQM1 as concentrações de todas as matérias orgânicas, inclusive a biomassa, são medidas pela demanda química de oxigênio (DQO). Este modelo possui no total 24 variáveis de estado e 23 processos, como pode ser observado no Apêndice A.

Como o interesse nesta tese engloba apenas os ciclos do nitrogênio (N), fósforo (P) e carbono (C), apresentam-se na Tabela 3.4 e no Quadro 3.3 as variáveis de estado e os parâmetros cinéticos usados para descrevê-los. De forma similar, na Tabela 3.5 apresentam-se os processos cinéticos usados no modelo reduzido RWQM1, sob a forma da matriz de *Peterson*.

Tabela 3.4: Variáveis de Estado usadas no Modelo Reduzido RWQM1

Símbolo	Descrição da Variável
X_{Ba}	Biomassa de algas
S_{pp}	Fósforo inorgânico dissolvido
X_I	Matéria orgânica inerte particulada (não biodegradável)
X_p	Fósforo inorgânico absorvido pelas partículas
S_{no2}	Nitrito
S_{nh4}	Nitrogênio amoniacal
X_{n1}	Organismo que oxida amônia a nitrito
X_{n2}	Organismo que oxida nitrito a nitrato

Quadro 3.3: Parâmetros Cinéticos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
K_{oH}	0.2	mg-OL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_o pelo crescimento aeróbico de H
K_{no3}	0.5	mg-NL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{no3} pelo crescimento anaeróbico de H
K_{no2}	0.2	mg-NL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{no2} pelo crescimento anaeróbico de H
K_{nh4Ba}	0.1	mg-NL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{nh} pelo crescimento da alga
K_{po4Ba}	0.02	mg-PL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{pp} pelo crescimento da alga
K_{oBa}	0.2	mg-OL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_o pelo crescimento da alga
K_{on_1}	0.5	mg-OL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_o pelo crescimento de A em n_1
K_{nh4n_1}	0.02	mg-NL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{nh} pelo crescimento de A em n_1
K_{po4n_1}	0.02	mg-PL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{pp} pelo crescimento de A em n_1
K_{on_2}	0.5	mg-OL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_o pelo crescimento de A em n_2
K_{no2n_2}	0.5	mg-NL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{no2} pelo crescimento de A em n_2
K_{po4n_2}	0.02	mg-PL ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{pp} pelo crescimento de A em n_2
K_N	0.2	mg-NL ⁻¹	Constante de meia saturação do nitrogênio pelo crescimento aeróbico de H
K_{NBa}	0.1	mg-NL ⁻¹	Constante de meia saturação do nitrogênio pelo crescimento da alga
β_{Ba}	0.046	°C ⁻¹	Fator de correção de temperatura pela alga
β_{n_1}	0.098	°C ⁻¹	Fator de correção de temperatura pela biomassa autotrófica n_1
β_{n_2}	0.069	°C ⁻¹	Fator de correção de temperatura pela biomassa autotrófica n_2
β_H	0.07	°C ⁻¹	Fator de correção de temperatura pela biomassa heterotrófica
β_{hid}	0.07	°C ⁻¹	Fator de correção de temperatura pela hidrólise
f_l			Fator de limitação de crescimento da alga pela luz
μ_H	2.0	d ⁻¹	Taxa de crescimento aeróbico de H
μ_H	1.6	d ⁻¹	Taxa de crescimento anaeróbico de H
μ_{n_1}	0.8	d ⁻¹	Taxa de crescimento autotrófico em n_1
μ_{n_2}	1.1	d ⁻¹	Taxa de crescimento autotrófico em n_2

Continuação Quadro 3.3: Parâmetros Cinéticos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
μ_{Ba}	2.0	d ⁻¹	Taxa de crescimento da alga
K_{des}	---	d ⁻¹	Taxa de desorção do fósforo inorgânico
k_h	3.0	d ⁻¹	Taxa de hidrólise
K_{dBa}	0.1	d ⁻¹	Taxa de morte das algas
ρ_H	0.2	d ⁻¹	Taxa de respiração aeróbica de H
ρ_H	0.1	d ⁻¹	Taxa de respiração anaeróbica de H
ρ_{n_1}	0.05	d ⁻¹	Taxa de respiração autotrófica em n_1
ρ_{n_2}	0.05	d ⁻¹	Taxa de respiração autotrófica em n_2
ρ_{Ba}	0.1	d ⁻¹	Taxa de respiração da alga
K_{ads}	---	d ⁻¹	Taxa de <i>sorção</i> do fósforo inorgânico

Tabela 3.5: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo Reduzido RWQM1

Variáveis (i) →		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	Taxas dos Processos
(j) ↓	Processos	S_s	S_o	S_{nh4}	S_{no2}	S_{no3}	S_{pp}	X_H	X_{n1}	X_{n2}	X_{Ba}	X_S	X_I	X_p	
(1)	Crescimento aeróbico de H por NH_4	-	-	?			?	1							$\mu_H e^{\beta_H(t-t_0)} \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left(\frac{S_o}{K_{oH} + S_o} \right) X_H$
(2)	Crescimento aeróbico de H por NO_3	-	-			-	?	1							$\mu_H e^{\beta_H(t-t_0)} \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left(\frac{S_o}{K_{oH} + S_o} \right) \left(\frac{K_N}{K_N + S_{nh}} \right) \left(\frac{S_{no3}}{K_N + S_{no3}} \right) X_H$
(3)	Crescimento anaeróbico de H por NO_3	-			+	-	?	1							$\mu_H e^{\beta_H(t-t_0)} \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left(\frac{K_{oH}}{K_{oH} + S_o} \right) \left(\frac{S_{no3}}{K_{no3} + S_{no3}} \right) X_H$
(4)	Crescimento anaeróbico de H por NO_2	-			-		?	1					+		$\mu_H e^{\beta_H(t-t_0)} \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left(\frac{K_{oH}}{K_{oH} + S_o} \right) \left(\frac{S_{no2}}{K_{no2} + S_{no2}} \right) X_H$
(5)	Crescimento aeróbico de A no 1º estágio de nitrificação		-	-	+		-		1				+		$\mu_{n1} e^{\beta_{n1}(t-t_0)} \left(\frac{S_o}{K_{on1} + S_o} \right) \left(\frac{S_{nh}}{K_{nh4n1} + S_{nh}} \right) \left(\frac{S_{pp}}{K_{po4n1} + S_{pp}} \right) X_{n1}$
(6)	Crescimento aeróbico de A no 2º estágio de nitrificação		-		-	+	-			1			+		$\mu_{n2} e^{\beta_{n2}(t-t_0)} \left(\frac{S_o}{K_{on2} + S_o} \right) \left(\frac{S_{no2}}{K_{no2n2} + S_{no2}} \right) \left(\frac{S_{pp}}{K_{po4n2} + S_{pp}} \right) X_{n2}$
(7)	Crescimento da alga por NH_4		+	-			-				1				$\mu_{Ba} e^{\beta_{Ba}(t-t_0)} f_I \left(\frac{S_{nh} + S_{no3}}{K_{NBa} + S_{nh} + S_{no3}} \right) \left(\frac{S_{nh}}{K_{nh4Ba} + S_{nh}} \right) \left(\frac{S_{pp}}{K_{po4Ba} + S_{pp}} \right) X_{Ba}$
(8)	Crescimento da alga por NH_3		+			-	-				1		+		$\mu_{Ba} e^{\beta_{Ba}(t-t_0)} f_I \left(\frac{S_{nh} + S_{no3}}{K_{NBa} + S_{nh} + S_{no3}} \right) \left(\frac{K_{nh4Ba}}{K_{nh4Ba} + S_{nh}} \right) \left(\frac{S_{pp}}{K_{po4Ba} + S_{pp}} \right) X_{Ba}$
(9)	Decaimento aeróbico de H		-	+			+	-1					+		$\rho_H e^{\beta_H(t-t_0)} \left(\frac{S_o}{K_{oH} + S_o} \right) X_H$

Continuação da Tabela 3.5: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo Reduzido RWQM1

Variáveis (i) →		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	Taxas dos Processos
(j) ↓	Processos	S_s	S_o	S_{nh4}	S_{no2}	S_{no3}	S_{pp}	X_H	X_{n1}	X_{n2}	X_{Ba}	X_S	X_I	X_p	
(10)	Decaimento anaeróbico de H			+		-	+	-1							$\rho_H e^{\beta_H(t-t_0)} \left(\frac{K_o}{K_{oH} + S_o} \right) \left(\frac{S_{no3}}{K_{no3} + S_{no3}} \right) X_H$
(11)	Decaimento aeróbico de A no 1º estágio de nitrificação		-	+			+		-1						$\rho_{m1} e^{\beta_{m1}(t-t_0)} \left(\frac{S_o}{K_{om1} + S_o} \right) X_{m1}$
(12)	Decaimento aeróbico de A no 2º estágio de nitrificação		-	+			+			-1					$\rho_{n2} e^{\beta_{n2}(t-t_0)} \left(\frac{S_o}{K_{on2} + S_o} \right) X_{n2}$
(13)	Decaimento aeróbico da alga		-	+			+				-1		+		$\rho_{Ba} e^{\beta_{Ba}(t-t_0)} \left(\frac{S_o}{K_{oBa} + S_o} \right) X_{Ba}$
(14)	Morte da alga		(+)	(+)			(+)				-1	+			$K_{dBa} e^{\beta_{Ba}(t-t_0)} X_{Ba}$
(15)	Hidrólise	+	(+)	(+)			(+)					-1			$k_h e^{\beta_{hid}(t-t_0)} X_S$
(16)	Adsorção de PO ₄						-1							1	$K_{ads} S_{pp}$
(17)	Desorção de PO ₄						1							-1	$K_{des} X_p$

3.2.3 Modelo QUAL2E

O modelo QUAL2E desenvolvido pela EPA, *Environmental Protection Agency*, apresentado por BROWN *et al.* (1987), é um modelo que descreve o processo de eutrofização em rios. Este é um modelo estacionário, unidimensional, que simula a variação de vários parâmetros de qualidade de água em condições de regime permanente, ou seja, aplica-se este modelo em situações onde a carga do poluente no sistema mantém-se sensivelmente constante em relação ao tempo (TAPPI, 1988). Neste modelo os processos cinéticos são todos lineares e as concentrações de todas as matérias orgânicas, inclusive a alga, são medidas pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

O modelo de eutrofização do QUAL2E determinará quais as variáveis de estado que serão utilizadas no modelo biogeoquímico para a simulação dos parâmetros do oxigênio dissolvido (OD), matéria orgânica (representada pela DBO), diversas formas de nitrogênio e fósforo e alga (representada pela clorofila *a*). Especificamente, estas variáveis de estado caracterizam os ciclos do nitrogênio (N), fósforo (P) e carbono (C), selecionadas como base para o modelo QUAL2E. Estes ciclos encontram-se representados na Figura 3.6, descritos pelos esquemas de reações.

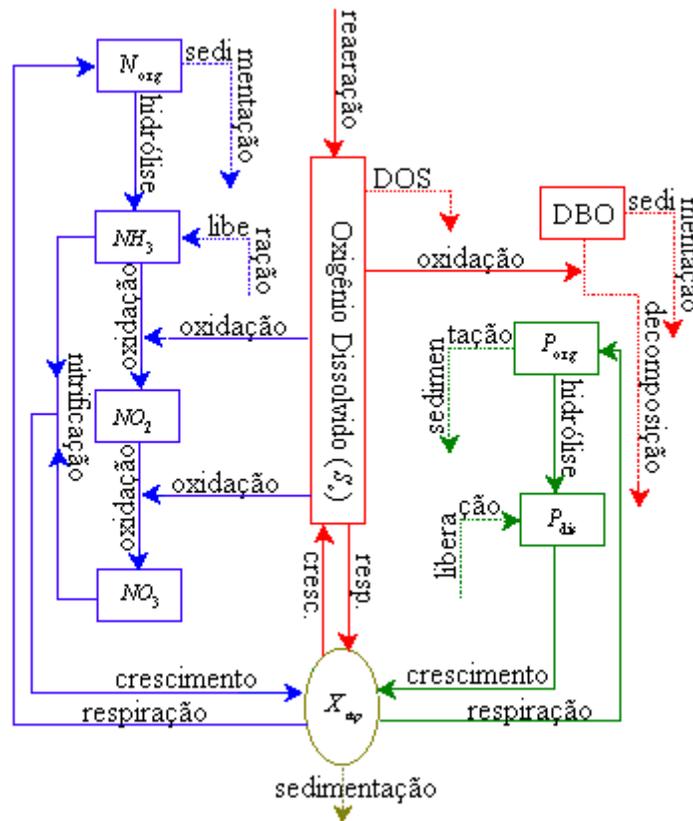


Figura 3.6: Esquemas de reações e ciclos usados no modelo QUAL2E

Lista-se, nas Tabelas 3.6 e 3.7, as variáveis de estado que simulam o modelo apresentado na Figura 3.6 e as taxas dos processos cinéticos sob a forma da matriz de *Peterson*. Quanto aos valores dos parâmetros cinéticos e estequiométricos, encontram-se descritos nos Quadros 3.4 e 3.5.

Tabela 3.6: Variáveis de Estado usadas no Modelo QUAL2E

Símbolo	Descrição da Variável
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
P_{dis}	Fósforo inorgânico
P_{org}	Fósforo orgânico
NO_3	Nitrato
NO_2	Nitrito
NH_3	Amônia
N_{org}	Nitrogênio orgânico

Quadro 3.4: Parâmetros Cinéticos

Símbolo	Variação	Unidade	Descrição do Parâmetro
k_r	0.0 – 100	d^{-1}	Coefficiente de reaeração
f_L			Fator de limitação de crescimento da alga pela luz
f_N			Fator de limitação de crescimento da alga pela N
f_P			Fator de limitação de crescimento da alga pelo P
P_N	0.0 – 1.0		Fator de preferencia da algas por NH_3
$\mu_{max Ba}$		d^{-1}	Taxa de crescimento máximo da alga
k_{dB}	0.02 – 3.4	d^{-1}	Taxa de decomposição da DBO
k_{DOS}	variável	$mg-O/m^2-d$	Taxa de demanda de oxigênio sedimentada
k_{hn}	0.02 – 0.41	d^{-1}	Taxa de hidrólise de N
k_{hp}	0.01 – 0.7	d^{-1}	Taxa de hidrólise de P
L_n	variável	$mg-O/m^2-d$	Taxa de liberação de N sedimentado
L_p	variável	$mg-O/m^2-d$	Taxa de liberação de P sedimentado
k_{nit1}	0.10 – 1.0	d^{-1}	Taxa de oxidação da amônia
k_{nit2}	0.02 – 2.0	d^{-1}	Taxa de oxidação do nitrito
ρ_{Ba}		d^{-1}	Taxa de respiração da alga
v_B	-0.36 – 0.36	d^{-1}	Taxa de sedimentação da DBO
v_{Ba}	0.15 – 1.8	md^{-1}	Taxa de sedimentação de alga
v_n	0.001 – 0.1	d^{-1}	Taxa de sedimentação de N_{org}
v_p	0.001 – 0.1	d^{-1}	Taxa de sedimentação de P_{org}

Quadro 3.5: Parâmetros Estequiométricos

Símbolo	Variação	Unidade	Descrição do Parâmetro
α_4	1.6 – 2.3	mg-O/mg-N	Coefficiente de elevação do O_2 através da respiração
α_5	3.0 – 4.0	mg-O/ mg-N	Coefficiente de elevação do O_2 devido a oxidação da amônia
α_6	1.0 – 1.14	mg-O/mg-N	Coefficiente de elevação do O_2 devido a oxidação do nitrito
α_3	1.4 – 1.8	mg-O/mg-A	Coefficiente de O_2 produzido através da fotossíntese
α_2	0.01 – 0.02	mg-P/mg-A	Conteúdo de P nas algas
F	0.07 – 0.09	mg-N/ mg-A	Fração de elevação de N nas algas

Tabela 3.7: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo QUAL2E

Variáveis (i) →	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	Taxa dos Processos
(j) ↓ Processos	DBO	S_o	NH_3	NO_2	NO_3	X_{ap}	N_{org}	P_{org}	P_{dis}	
(1) Crescimento da alga		α_3	$-\alpha_1 F$		$-\alpha_1(1-F)$	1			$-\alpha_2$	$\mu_{max Ba} f_L f_N f_p f_t X_{Ba}$
(2) Decaimento da alga		$-\alpha_4$				-1	α_1	α_2		$\rho_{Ba} X_{ap}$
(3) Hidrólise de N			1				-1			$k_{hn} N_{org}$
(4) Hidrólise de P								-1	1	$k_{hp} P_{org}$
(5) Biodegradação	-1	-1								$k_{dB} DBO$
(6) Oxidação da amônia (nitrificação)		$-\alpha_5$	-1	1						$k_{nit1} NH_3$
(7) Oxidação do nitrato (nitrificação)		$-\alpha_6$		-1	1					$k_{nit2} NO_2$
(8) Reaeração		1								$k_r (S_{oSat} - S_o)$
(9) Demanda de oxigênio sedimentada		-1								$\frac{k_{DOS}}{h}$
(10) Sedimentação da DBO	-1									$v_B DBO$
(11) Sedimentação de Algas						-1				$\frac{v_{Ba}}{h} X_{ap}$
(12) Sedimentação de N							-1			$v_n N_{org}$
(13) Sedimentação de P								-1		$v_p P_{org}$
(14) Liberação de N sedimentado			1							$\frac{L_n}{h}$
(15) Liberação de P sedimentado									1	$\frac{L_p}{h}$

3.2.4 Modelo JICA

O modelo de qualidade de água bidimensional desenvolvido pelo grupo JICA (*Japan International Cooperation Agency*), apresentado por KOGYCO *et al.* (1994), é considerado uma ferramenta para estudo de medidas a serem usadas na recuperação do ecossistema da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro; Brasil. Este modelo envolve duas camadas, superior e inferior, como pode-se observar na Figura 3.7, onde η representa a elevação da superfície na água, h_1 e h_2 representam as profundidades das camadas superior e inferior, respectivamente, u_1 e u_2 são as componentes das velocidades na camada superior, v_1 e v_2 são as componentes das velocidades na camada inferior e x_1 , x_2 e x_3 são os eixos coordenados.

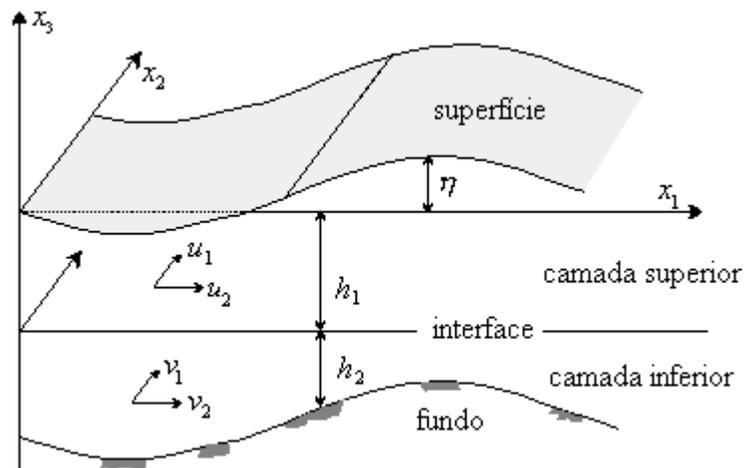


Figura 3.7: Modelo de duas camadas, desenvolvido pelo grupo JICA

Observa-se que, para a simulação numérica, o modelo JICA utiliza três grupos de modelos, sendo:

- Modelo Hidrodinâmico: determina os campos de velocidades simulando a circulação da água;
- Modelo Difusivo: estima a qualidade da água de poluentes conservativos ou poluentes considerados como conservativos, como o sal. Este modelo é usado principalmente para determinar o coeficiente de difusão;
- Modelo de Eutrofização (modelo biogeoquímico): estima a qualidade da água e avalia as concentrações de alguns poluentes.

Nesta fase da tese o interesse em relação ao modelo JICA restringe-se ao modelo de eutrofização, no qual se determina quais as variáveis de estado que serão utilizadas para a simulação do modelo biogeoquímico. Quanto aos outros modelos, estes serão discutidos nos capítulos subsequentes.

Na formulação do modelo de eutrofização usado pelo grupo JICA considerou-se o ciclo do nutriente envolvendo apenas o fósforo, devido aos consultores do projeto terem considerado-o como um nutriente limitante, e o ciclo do carbono (C) envolvendo demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e o oxigênio dissolvido (OD). Estes ciclos foram avaliados entre a superfície e o fundo através do modelo de duas camadas, como pode ser observado na Figura 3.7. Assumiu-se ainda que:

- Os processos cinéticos são todos considerados lineares;
- Os processos do ciclo do nutriente são controlados pela decomposição do fósforo orgânico e inorgânico e, o OD e a matéria orgânica aumentam, correspondentemente, em relação ao nível da produção primária;
- Os índices DQO e DBO são usados nas concentrações da matéria orgânica, do OD, assim como do fósforo orgânico e inorgânico;
- A área vertical é dividida em duas camadas, mas o crescimento do fitoplâncton ocorre apenas na camada superior;
- DQO, OD e nutrientes variam através dos processos de crescimento, decomposição, sedimentação, liberação, fontes externas, e também devido a entrada do fluxo no corpo d'água.

Os ciclos envolvidos, assim como as suposições assumidas no modelo JICA, encontram-se ilustrados na Figura 3.8.

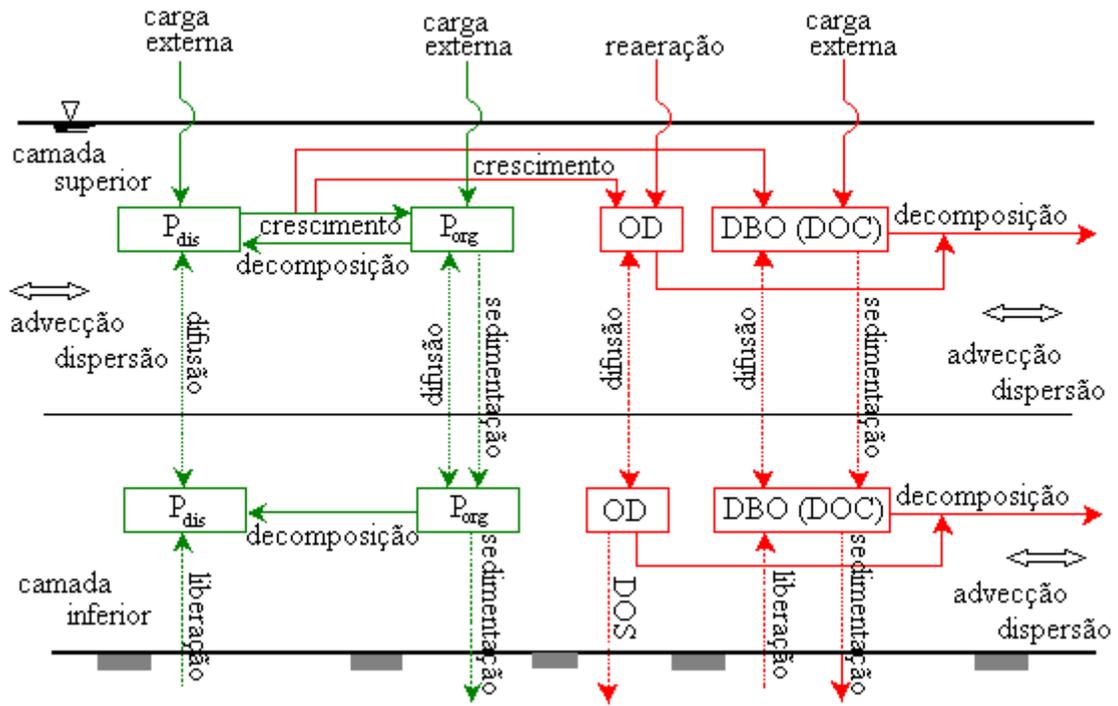


Figura 3.8: Ciclos usados no modelo biogeoquímico do grupo JICA

As variáveis de estado utilizadas neste modelo encontram-se representadas na Tabela 3.8. Quanto aos valores dos parâmetros estequiométricos e cinéticos, estes encontram-se representados nos Quadros 3.6 e 3.7, respectivamente.

Tabela 3.8: Variáveis de Estado usadas no Modelo JICA

Símbolo	Descrição da Variável
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
P_{dis}	Fósforo inorgânico
P_{org}	Fósforo orgânico
P_{int}	Fósforo orgânico (produção interna)
S_o	Oxigênio dissolvido

Quadro 3.6: Parâmetros Estequiométricos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
δ	25.6		Fator de conversão de DBO
β	16.4		Fator de conversão de DQO
γ	143		Fator de conversão de OD

Quadro 3.7: Parâmetros Cinéticos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
k_r	0.2	d^{-1}	Coefficiente de reaeração
k_{dis}	0.012		Constante de meia saturação do P_{dis} pelo crescimento do fitoplâncton
k_{dB}	0.1	d^{-1}	Taxa de decomposição da DBO
k_{DQO}	0.1	d^{-1}	Taxa de decomposição da DQO
k_{dP}	0.1	d^{-1}	Taxa de decomposição do P_{org} , P_{dis} e P_{int}
R_B			Taxa de elevação da DBO
R_{QO}			Taxa de elevação da DQO
R_{PI}			Taxa de elevação do P_{dis}
L_P			Taxa de liberação de P_{org} sedimentado
L_{PI}			Taxa de liberação de P_{dis} sedimentado
L_{QO}			Taxa de liberação de DBO sedimentado
L_B			Taxa de liberação de DQO sedimentado
k_{dOD}	0.6	d^{-1}	Taxa de oxidação do OD
v_B	0.3	d^{-1}	Taxa de sedimentação da DBO
v_{QO}	0.3	d^{-1}	Taxa de sedimentação da DQO
v_P	0.3	d^{-1}	Taxa de sedimentação do P_{org} e P_{int}
μ_{max}	0.7	d^{-1}	Taxa máxima de crescimento do fitoplâncton

Apresentam-se nas Tabelas 3.9 e 3.10, as variáveis de estado, processos e taxas dos processos cinéticos, sob a forma da matriz de *Peterson*, para a camada superior e inferior, respectivamente.

Tabela 3.9: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos na camada superior do JICA

Variáveis (i) →		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	Taxa dos Processos
(j) ↓	Processos	DBO	DQO	S_o	P_{org}	P_{dis}	P_{int}	
(1)	Crescimento do fitoplâncton	δ	β	γ	1	-1	1	$\mu_{max} \left(\frac{P_{dis}}{k_{dis} + P_{dis}} \right) P_{int}$
(2)	Oxidação do OD			-1				$k_{dOD} DQO$
(3)-(7)	Decomposição da DBO, DQO, P_{org} , P_{dis} e P_{int}	-1						$k_{d(.)} (..)$ (..) = B, QO, P
(8)	Reaeração			1				$k_r (S_{o,Sat} - S_o)$
(9)-(12)	Sedimentação da DBO, DQO, P_{org} e P_{int}	-1	-1		-1		-1	$\frac{v_{(.)}}{h_1} (..), (..) = B, QO, P, PI$
(13)-(16)	Liberação da DBO, DQO, P_{org} e P_{dis}	1	1		1	1		$\frac{L_{(.)}}{h_1}, (..) = B, QO, P, PI$

Tabela 3.10: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos na camada inferior do JICA

Variáveis (i) →		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	Taxa dos Processos
(j) ↓	Processos	DBO _s	DQO _s	S _{o,s}	P _{org,s}	P _{dis,s}	P _{int,s}	
(1)	Demanda de oxigênio sedimentada			1				$\frac{k_{DOS}}{h_2}$
(2)	Oxidação do OD			-1				$k_{aOD,s}DQO_s$
(3)-(7)	Decomposição da DBO, DQO, P _{org} , P _{dis} e P _{int}	-1	-1		-1	1	-1	$k_{d(.,)s(.,)s}$ (.) = B, QO, P, PI, Pi
(8)-(10)	Elevação da DBO, DQO e P _{dis}	1	1			1		$\frac{R_{(.,)}}{h_2}$ (.) = B, QO, PI
(11)-(15)	Difusão da DBO, DQO, P _{org} e P _{int}	-1						$\frac{1}{h_2}(k_{d(.,)s(.,)s} - k_{d(.,)(.,)})$ (.) = B, QO, P, Pi

3.2.5 Modelo SKS

O modelo de qualidade de água bidimensional desenvolvido por SOMLYÓDY *et al.* (1990), e definido aqui por modelo SKS, é um modelo de eutrofização desenvolvido e aplicado na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro; Brasil. O modelo considera duas fases: a fase considerando a superfície e todo o corpo d'água (fase na água) e a fase considerando o sedimento do corpo d'água (fase no sedimento). Isto devido aos consultores, durante a sua elaboração, observarem que muitos poluentes orgânicos tendem a acumularem-se nos sedimentos. Este acúmulo funciona como integrador na variação dos poluentes na água ao longo do tempo, e também como concentradores, de tal forma à verificar a existência de teores mais elevados nos sedimentos do que aqueles encontrados na água (KONCSOS, 1998).

O modelo SKS possui a mesma teoria descrita no relatório do modelo JICA, (KOGYCO *et al.*,1994), diferindo apenas na estrutura do modelo de simulação numérica, onde no modelo SKS têm-se os seguintes grupos:

- Modelo Hidrodinâmico;
- Modelo de Transporte;
- Modelo de eutrofização: Sub-modelo de reações.

Como citado no modelo JICA o interesse nesta fase da tese restringe-se ao modelo de eutrofização, no qual se determinam quais as variáveis de estado e as respectivas reações cinéticas a serem incluídas no modelo biogeoquímico envolvendo os

ciclos do nitrogênio (N), fósforo (P) e carbono (C), assim como OD e a DBO e dois grupos de algas: alga verde e alga azul-verde, assumindo-se que:

- As variáveis de estado descrevem tanto as equações na superfície da água quanto as equações no sedimento. A espessura do sedimento é assumida como sendo dz ;
- As concentrações de todas as matérias orgânicas, inclusive das algas, são medidas pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO);
- A variável de estado, DBO, é considerada apenas como matéria orgânica particulada;
- Algumas das reações cinéticas são lineares, outras são expressas usando tanto a equação de *Monod* como algumas das outras formas apresentadas na Tabela 2.8;
- A concentração de saturação do oxigênio é determinada pela expressão dada no modelo QUAL2E;
- A fixação das algas azuis é descrita por uma suposição apropriada, isto é, a limitação de nitrogênio é assumida em função da razão do nitrogênio e fósforo inorgânico;
- A difusão do oxigênio entre a água e o sedimento não é levada em consideração;
- A difusão é calculada apenas para fósforo inorgânico e para o nitrogênio amoniacal, com diferentes parâmetros de difusão;
- A concentração de nitrito no sedimento, devido ao processo de denitrificação, é assumida como sendo desprezível;
- O crescimento das algas no sedimento é negligenciado, ou seja, alga sedimentada é considerada apenas como processo de morte.

Os ciclos envolvidos, assim como as suposições assumidas para a modelagem do modelo SKS, encontram-se ilustrados na Figura 3.9.

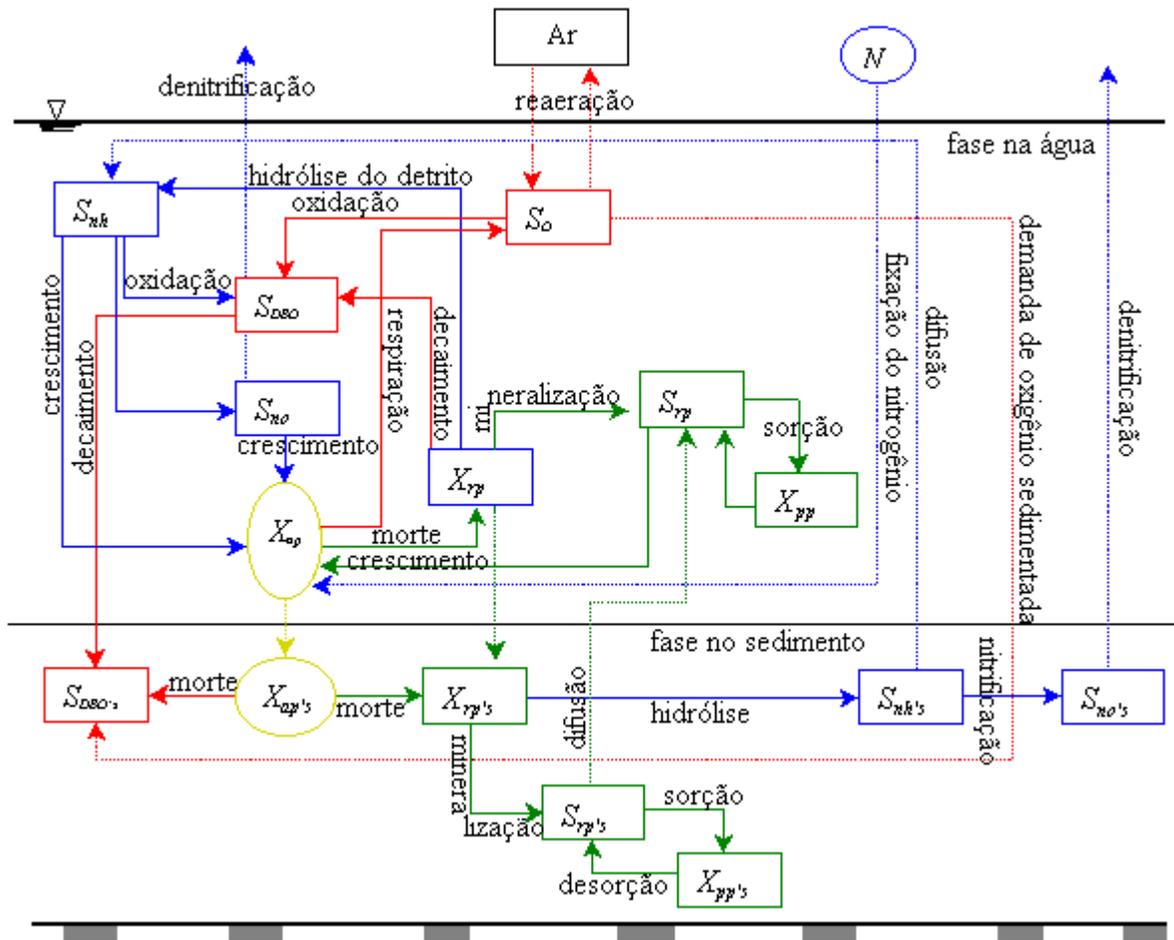


Figura 3.9: Ciclos usados no modelo biogeoquímico do SKS

Apresenta-se na Tabela 3.11, as variáveis de estado usadas no modelo SKS, onde algumas são as variáveis avaliadas apenas na superfície da água e outras são avaliadas em ambas as fases, superfície e sedimento.

Tabela 3.11: Variáveis de Estado usadas no modelo SKS

Símbolo	Descrição da Variável
X_{Ba}	Biomassa de algas
X_{Bd}	Biomassa de detrito
X_{DBO}	Demanda bioquímica de oxigênio particulada
X_{pp}	Fósforo inorgânico particulado
S_{rp}	Fósforo inorgânico reativo dissolvido
S_{no}	Nitrato + Nitrito
S_{nh}	Nitrogênio amoniacal + amônia
S_o	Oxigênio dissolvido

Na Tabelas 3.12 e 3.13, encontram-se representadas as variáveis de estado, assim como os processos e as taxas dos processos cinéticas sob a forma da matriz de *Peterson* que ocorrem na superfície da água e no sedimento, respectivamente. Os valores dos parâmetros estequiométricos e cinéticos, usados nesta tabela, estão representados nos Quadros 3.8 e 3.9.

Quadro 3.8: Parâmetros Estequiométricos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
Y_H	0.67		Ganho heterotrófico
Y_A	0.24		Ganho autotrófico
frp	0.2		Fator de preferencia de NH_4 para a alga do tipo 1
i_{xb}	0.04	mgN/mg	Fração de N na biomassa
$alNP$	6.0		Razão de N e P nas algas
$alQP$	100		Razão de DQO e P nas algas

Quadro 3.9: Parâmetros Cinéticos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
dif_{nh}			Coefficiente de difusão S_{nh}
dif_{rp}			Coefficiente de difusão S_{rp}
pw_e	1.0		Constante de equilíbrio na água por S_{rp}
ps_e	0.0008		Constante de equilíbrio no sedimento
K_{oA}	0.5	mg L ⁻¹	Constante de meia saturação de S_o pelo crescimento aeróbico de A
K_{nh}	0.05	mg L ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{nh} pelo crescimento aeróbico de A
K_{oH}	1.0	mg L ⁻¹	Constante de meia saturação de S_o pelo crescimento aeróbico de H
K_{DQO}	40	mg L ⁻¹	Constante de meia saturação de X_{DBO} pelo crescimento anaeróbico de H
K_{no}	0.05	mg L ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{no} pelo crescimento anaeróbico de H
K_{rp1}	0.004	mg L ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{rp} pelo crescimento do 1º grupo de alga
K_{rp2}	0.002	mg L ⁻¹	Constante de meia saturação de S_{rp} pelo crescimento do 2º grupo de alga
β_{Bd}	1.260		Fator de correção do <i>detritus</i>
f_L			Fator de limitação de crescimento da alga pela luz
f_t			Fator de limitação de crescimento da alga pela temperatura
$K_{1,fix}$	1.0	mg L ⁻¹	Parâmetro de limitação de N
$K_{2,fix}$	40	mg L ⁻¹	Parâmetro de limitação de N
K_{dBd}	0.08		Taxa de decaimento de detritos
k_{mh}	15		Taxa de decaimento na decomposição do material orgânico

Continuação do Quadro 3.9: Parâmetros Cinéticos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
k_{nit}	0.4		Taxa de decaimento na nitrificação
k_{nrat}	15		Taxa de decaimento na nitrificação
K_{dBa}	0.41		Taxa de morte das algas
k_r	1.5		Coefficiente de reaeração
v_{pp}	0.1		Taxa de sedimentação de X_{pp}
v_{Ba}	0.03		Taxa de sedimentação de X_{Ba}
v_{Bd}	0.06		Taxa de sedimentação de X_{Bd}
v_B	0.15		Taxa de sedimentação de X_{DBO}
K_{sorp}	0.2		Taxa de sorção
μ_{max_1}	2.2		Taxa máxima de crescimento do 1º grupo de alga
μ_{max_2}	2.5		Taxa máxima de crescimento do 2º grupo de alga

Tabela 3.12: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo SKS (fase na água)

Variáveis (i) →		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(6)	(7)	(8)	Taxa dos Processos
(i) ↓	Processos	X_{DBO}	S_o	S_{nh}	S_{no}	S_{rp}	X_{Ba_1}	X_{Ba_2}	X_{Bd}	X_{pp}	
(1)	Crescimento anaeróbico de H	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$		$-ix_b$	$-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$						$k_{nrat} \left(\frac{k_{oH}}{k_{oH} + S_o} \right) \left(\frac{S_{no}}{k_{no} + S_{no}} \right) \left(\frac{X_{DBO}}{k_{DQO} + X_{DBO}} \right) X_{DBO}$
(2)	Crescimento aeróbico de A	1	$-\frac{4.57-Y_A}{Y_A}$	$-\frac{ix_b}{Y_A}$	$-\frac{1}{Y_A}$						$k_{nit} \left(\frac{S_{nh}}{k_{nh} + S_{nh}} \right) \left(\frac{S_o}{k_{oA} + S_o} \right) S_{nh}$
(3)	Crescimento do 1º grupo de de algas		0.13	$-fpr a/NP$	$-(1-fpr)a/NP$	-1	1				$\mu_{max_1} f_t f_L \left(\frac{S_{rp}}{k_{rp1} - S_{rp}} \right) \left(\frac{S_{nh} + S_{no}}{k_{nh} + S_{nh} + S_{no}} \right) X_{Ba_1}$
(4)-(5)	Crescimento do 2º grupo de de algas		0.13	$-fpr a/NP$	$-(1-fpr)a/NP$	-1		1			$\mu_{max_2} k_{1fix} f_t f_L \left(\frac{S_{rp}}{k_{rp2} - S_{rp}} \right) \left(1 - \frac{S_{nh} + S_{no}}{k_{2fix} + S_{nh} + S_{no}} \right) X_{Ba_2}$
(6)	Decaimento da matéria orgânica	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$-ix_b$							$k_{mh} \left(\frac{X_{DBO}}{k_{DQO} + X_{DBO}} \right) \left(\frac{S_o}{k_{oH} + S_o} \right) X_{DBO}$
(7)-(8)	Morte dos dois grupos de algas	a/QP			1		-1	-1	1		$k_{dBa} X_{Ba_i} \quad i=1,2$
(9)-(10)	Hidrólise de N e P			a/NP		1			-1		$k_{dBp} \beta_{Bd} X_{Ba_i}$
(11)	Reaeração		-1								$\frac{k_r}{h} (S_{oSat} - S_o)$
(11)-(15)	Sedimentação de particulados P, DBO, algas e detritus	-1					-1	-1	-1	-1	$\frac{v_{(.)}}{h} X_{(.)}, \quad (..) = pp, B, Ba, Bd$
(16)-(17)	Sorção e desorção					1				-1	$k_{sorp} (pw_e - S_{rp})$

Tabela 3.13: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo SKS (fase no sedimento)

Variáveis (i) →	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	Taxa dos Processos	
(i) ↓	Processos	$X_{DBO,S}$	$S_{nh,S}$	$S_{rp,S}$	$X_{Ba1,S}$	$X_{Ba2,S}$	$X_{Bd,S}$	$X_{pp,S}$	
(1)	Crescimento aeróbico de A	1	$-\frac{ix_b}{Y_A}$						$k_{nit} \left(\frac{S_{nh,S}}{k_{nh} + S_{nh,S}} \right) \left(\frac{a_o S_o}{k_{oA} + a_o S_o} \right) S_{nh,S}$
(2)	Decaimento da matéria orgânica	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$-ix_b$						$k_{mh} \left(\frac{X_{DBO,S}}{k_{DQO} + X_{DBO,S}} \right) \left(\frac{S_o}{k_{oH} + S_o} \right) X_{DBO,S}$
(3)-(4)	Morte dos dois grupos de algas	$alQP$			-1	-1	1		$k_{dBa} X_{Ba_i,S} \quad i=1,2$
(5)-(6)	Hidrólise de N e P		$alNP$	1			-1		$k_{dBp} \beta_{Bd} X_{Ba_i,S}$
(7)-(8)	Difusão entre a água e o sedimento de S_{nh} e S_{rp}		1	1					$\frac{dif_{(.)}}{h} (S_{(.)^{sed}} - S_{nh}), (..) = nh, rp$
(9)-(10)	Sorção e desorção			1				-1	$k_{sorp} (ps_e - S_{rp,S})$

3.2.6 Modelo Teste

Apresenta-se nesta subseção o modelo biogeoquímico derivado de uma simplificação do modelo apresentado por AMBROSE, *et al.* (2001). Este modelo, definido como modelo teste, corresponde a um modelo de quatro variáveis de estado e quatro processos cinéticos, como pode ser observado na Figura 3.10.

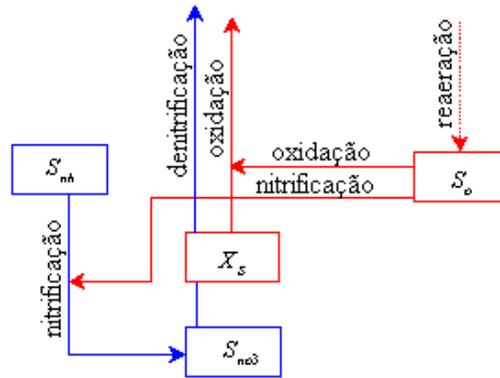


Figura 3.10: Esquemas de reações e ciclos do modelo teste

O esquema apresentado na Figura 3.10 também pode ser observado considerando apenas a fase na água, apresentado na Figura 3.9 e usado no modelo SKS (SOMLYÓDY, *et al.*, 1990).

As variáveis de estado, utilizadas no modelo teste encontram-se representadas na Tabela 3.14. Quanto aos valores dos parâmetros estequiométricos e cinéticos, estes encontram-se representados nos Quadro 3.10 e 3.11, respectivamente.

Tabela 3.14: Variáveis de Estado usadas no Modelo teste

Símbolo	Descrição da Variável
S_{nh}	Amônia
S_{no3}	Nitrito + Nitrato
X_s	Demanda Bioquímica de Oxigênio
S_o	Oxigênio dissolvido

Quadro 3.10: Parâmetros Cinéticos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
k_2	1.2517	d ⁻¹	Taxa de reaeração em 20 ^o C
k_{DBO}	0.001	mgL ⁻¹	Constante de meia saturação da DBO carbonada
k_{nit}	0.2	mgL ⁻¹	Constante de meia saturação para OD limitado no processo de nitrificação
k_{no3}	0.1	mgL ⁻¹	Constante de meia saturação para OD limitado pelo processo de desnitrificação
S_{Sat}	8.3	mgL ⁻¹	Concentração de saturação do OD

Quadro 3.11: Parâmetros Estequiométricos

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
T	---	^o C	Temperatura
Θ_{2D}	1.045		Coefficiente da temperatura para a desnitrificação
Θ_{12}	1.08		Coefficiente de temperatura para a nitrificação
Θ_D	1.047		Coefficiente de temperatura para oxidação do carbono
Θ_2	1.028		Coefficiente de temperatura para reaeração
k_{2D}	0.09	d ⁻¹	Taxa de desnitrificação
k_{12}	0.22	d ⁻¹	Taxa de nitrificação
k_D	0.38	d ⁻¹	Taxa de oxidação do OD em 20 ^o C

Observa-se que o modelo teste engloba um sistema acoplado de quatro equações cujos processos cinéticos são não lineares, como pode ser descrito através da matriz de *Peterson* na Tabela 3.15.

Utiliza-se o modelo teste como sendo um dos modelos biogeoquímicos a serem implementados nesta tese. Este modelo será utilizado para testar uma das técnicas de linearização e o desacoplamento do sistema de equações diferenciais ordinárias nos capítulos subsequentes.

O modelo teste também será incluído no modelo de transporte de poluentes de tal forma a validar os resultados numéricos do modelo 1D de transporte de poluentes com reações cinéticas não lineares e linearizadas. E por último, o modelo teste linearizado será utilizado na implementação do modelo 2DH, de tal forma a validar a teoria desenvolvida nesta tese e será aplicado em um caso real, simulando o transporte de poluentes no Rio Negro localizado em Manaus, Amazonas; Brasil.

Tabela 3.15: Variáveis de Estado, Processos e Taxas dos Processos Cinéticos do Modelo teste

Variáveis (i) →	(1)	(2)	(3)	(4)	Taxa dos Processos
(j) ↓ Processos	DBO	S_o	S_{nh}	S_{no3}	
(1) Reaeração		Θ_2^{T-20}			$k_2(S_{Sat} - S_o)$
(2) Oxidação do OD	$-k_D \Theta_D^{T-20}$	$-k_D \Theta_D^{T-20}$			$\left(\frac{S_o}{k_{DBO} + S_o}\right) X_S$
(3) Nitrificação		$-\frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20}$	$-k_{12} \Theta_{12}^{T-20}$	$k_{12} \Theta_{12}^{T-20}$	$\left(\frac{S_o}{k_{nit} + S_o}\right) S_{nh}$
(4) Denitrificação	$-\frac{5}{4} \frac{32}{14} k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20}$	1		$-k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20}$	$\left(\frac{K_{no3}}{K_{no3} + S_o}\right) S_{no3}$

CAPÍTULO 4 – MODELO DE QUALIDADE DE ÁGUA

Nos capítulos anteriores apresentaram-se informações necessárias e fundamentais para o desenvolvimento da modelagem de modelos de qualidades de água. Em particular, no Capítulo 3, discutiram-se alguns exemplos de modelos biogeoquímicos que podem ser incluídos nesta modelagem, completando desta forma o modelo de qualidade de água.

Sabe-se que um modelo de qualidade de água significa um modelo complexo para a simulação da qualidade da água. Tal modelo é composto de algumas partes que são chamadas de “módulos”, “modelos” ou “sub-modelos”.

Pode-se observar na literatura (SOMLYÓDY *et al.* (1990), KOGYCO *et al.*, 1994, RAJAR *et al.*, 1997, HAMILTON *et al.*, 1997, SCHÄFER *et al.*, 1998, TUFFORD *et al.*, 1999, SPAULDING *et al.*, 1999, MUHAMMETOGLU *et al.*, 2000, CIOFFI *et al.*, 2001), que o modelo de qualidade de água é um modelo de simulação integrado, composto de dois e, em alguns casos, três modelos, sendo estes:

- Modelo Hidrodinâmico: determina os campos de velocidades do corpo d'água;
- Modelo de Transporte: simula o transporte de poluentes conservativos ou não conservativos (dissolvidos ou suspensos) através do deslocamento ou pelos campos de velocidades fornecidos pelo modelo hidrodinâmico;
- Modelo Biogeoquímico: quando os poluentes são não conservativos, inclui-se no modelo de transporte as equações dos termos de fontes e decaimentos que ocorrem apenas internamente ao corpo d'água (processos das reações cinéticas) e dos termos

fontes e decaimentos que ocorrem externamente. Estas equações descrevem um modelo biogeoquímico.

Nesta tese o modelo de transporte somado ao modelo biogeoquímico, envolvendo n espécies reativas, será chamado de Modelo 2DH de Transporte de Poluentes com Reações. Este modelo pode ser usado para modelar poluentes, dissolvidos ou suspensos, que se encontram tanto na superfície quanto no sedimento do corpo d'água. Assim, apresenta-se nas próximas seções um modelo bidimensional de qualidade da água (2DH), que é capaz de simular o transporte de poluentes envolvendo n espécies reativas, composto tanto do modelo hidrodinâmico quanto do modelo de transporte de poluentes com reações. Deve-se comentar que o enfoque neste capítulo refere-se ao modelo de transporte com reações, logo, faz-se apenas uma rápida citação das equações envolvidas no modelo hidrodinâmico.

4.1 Modelo 2DH Hidrodinâmico

As equações da conservação de quantidade de movimento e da continuidade (ou equações de águas rasas) são as equações que governam o procedimento hidrodinâmico em um corpo d'água. A integração na vertical destas equações, considerando o fluido incompressível, em equilíbrio hidrostático, desprezando as velocidades e acelerações verticais e usando um modelo apropriado de turbulência, resulta em um modelo 2DH hidrodinâmico para as equações de águas rasas, representado em (4.1) (NROMEIRO, 2000, RIBEIRO, *et al.*, 2001).

$$\begin{cases} \frac{\partial(HU_1)}{\partial t} + \frac{\partial(HU_1U_i)}{\partial x_i} + gH \frac{\partial H}{\partial x_1} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\nu H \frac{\partial U_1}{\partial x_i} \right) \right) + gH \frac{\partial h}{\partial x_1} + fHU_2 - \gamma U_1 + \frac{\tau_1^w}{\rho} \\ \frac{\partial(HU_2)}{\partial t} + \frac{\partial(HU_2U_i)}{\partial x_i} + gH \frac{\partial H}{\partial x_2} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\nu H \frac{\partial U_2}{\partial x_i} \right) \right) + gH \frac{\partial h}{\partial x_2} - fHU_1 - \gamma U_2 + \frac{\tau_2^w}{\rho} \\ \frac{\partial H}{\partial t} + \frac{\partial(HU_i)}{\partial x_i} = 0 \end{cases} \quad (4.1)$$

onde $H = h + \eta$ é a altura da coluna da água, η é a elevação da superfície, h é a profundidade da água, U_i são as componentes horizontais das velocidades médias na vertical ($i=1,2$), t é o tempo, x_i são os eixos coordenados ($i=1,2$), ρ é a densidade do fluido, g é a aceleração devido a gravidade; f é o parâmetro de Coriolis, ν é a

viscosidade turbulenta, τ_i^w são as componentes horizontais da tensão de atrito do vento e γ é o coeficiente de fricção.

Parametriza-se γ e τ_i^w , respectivamente por $\gamma = \frac{g}{C_h^2} (U_1^2 + U_2^2)^{1/2}$ e $\tau_i^w = \rho_a C_D u_i^0$, onde C_h é o coeficiente de Chézy, ρ_a é a densidade do ar, C_D é o coeficiente de arraste do vento na superfície livre e u_i^0 são as componentes horizontais da velocidade do vento a dez metros da superfície da água.

Para resolver o sistema de equações em (4.1) é necessário especificar as condições iniciais e prescrever as condições de fronteira. Assim, considera-se $(x_1, x_2) \in \Omega \subset \mathfrak{R}^2$ como sendo o conjunto de pontos no plano horizontal. Para um dado tempo t , $\eta(x_1, x_2, t)$ representa a elevação da superfície na água e $h(x_1, x_2, t)$ à profundidade da água. Assim, especifica-se as condições iniciais como em (4.2)

$$\eta(0) = \bar{\eta}_0, \quad U_i(0) = \bar{U}_{i0} \quad (i=1,2) \text{ em } \Omega, \quad (4.2)$$

e prescreve-se as condições de fronteira por (4.3)

$$\eta(t) = \bar{\eta}, \quad U_i(t) = \bar{U}_p, \quad (i=1,2) \text{ na } \partial\Omega_p \times [0, t]. \quad (4.3)$$

Nas fronteiras fechadas considera-se as velocidades tangencial e normal como sendo nulas.

Por outro lado, usando mudanças de variáveis, o modelo 2DH em (4.1) também pode ser escrito em variáveis de entropia (BOVA *et al.*, 1996, HAUKE, 1998) e celeridade (SALERI, 1995, RIBEIRO *et al.*, 1998), buscando com isto a simetria das matrizes advectivas para que se possa aplicar os métodos de elementos finitos estabilizados.

4.2 Equação de Transporte de Poluente com Reações Cinéticas (ETRC)

Considera-se nesta tese apenas poluentes não conservativos (dissolvidos e suspensos) onde os campos de velocidades independem das concentrações dos poluentes, vindo a ser um modelo desacoplado do modelo hidrodinâmico.

Nas aplicações em corpos d'águas rasos uma espécie representa o poluente ou a substância contida em quantidade relativamente pequena transportada pelo fluxo da água. Pode-se então determinar o transporte dos poluentes a partir do princípio da conservação da massa, supondo inicialmente um volume de controle V , no qual se possa medir os fluxos de entrada e de saída da massa do poluente. Considera-se também que se possa medir as reações que ocorrem apenas internamente no volume de controle. Assim, a variação por unidade de tempo da massa de uma espécie dentro do volume de controle, é igual ao fluxo que entra menos o fluxo que sai, mais a massa resultante das reações de produção ou consumo no interior do volume na unidade de tempo.

A Figura 4.1 representa um volume de controle V , com dimensões fixas $\Delta x_1, \Delta x_2$ e Δx_3 . Assumindo que o fluxo, com densidade ρ , flui dentro deste volume e que as velocidades u_{c_j} são as velocidades de transporte do poluente com componentes u_{c_1}, u_{c_2} e u_{c_3} nas direções x_1, x_2 e x_3 , respectivamente, então o fluxo de massa do poluente que entra em V é igual à densidade multiplicada pela velocidade e pela área ao qual o fluxo está entrando (ROSMAN *et al.*, 1997).

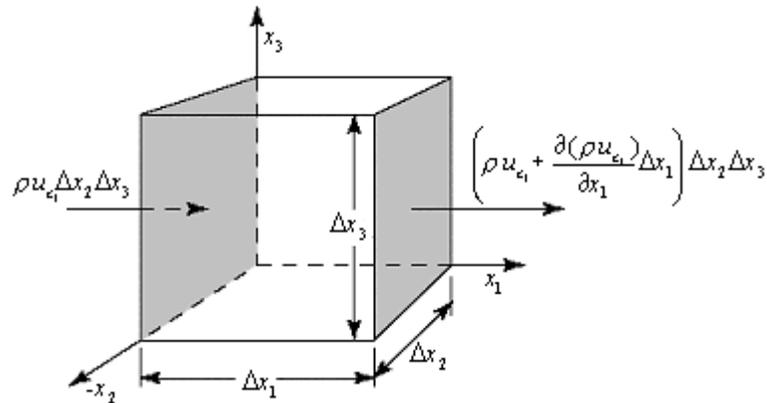


Figura 4.1: Volume de controle para a derivação da equação de conservação de massa

Considerando apenas a direção x_1 , tem-se que o fluxo de massa que entra no volume V é dada por,

$$\rho u_{c_1} \Delta x_2 \Delta x_3. \quad (4.4)$$

Devido ao volume de controle ser considerado infinitamente pequeno, é possível usar a expansão de Taylor para descrever o fluxo de massa que sai do volume, na direção x_1 , obtendo,

$$\left(\rho u_{c_1} + \frac{\partial(\rho u_{c_1})}{\partial x_1} \Delta x_1 \right) \Delta x_2 \Delta x_3. \quad (4.5)$$

Expressões similares a (4.4) e (4.5) são obtidas para as direções x_2 e x_3 .

Assumindo que a massa inicial dentro do volume de elemento no instante t é $\rho \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3$, pode-se obter a massa no tempo $t + \Delta t$ usando a expansão de Taylor, resultando em

$$\left(\rho + \frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta t \right) \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3. \quad (4.6)$$

Desta forma, a variação da massa dentro do volume de controle, considerando os três termos de fluxos de massa e as reações que ocorrem apenas internamente no volume de controle, r_ρ , pode ser escrita como,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta t \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 = & - \left[\frac{\partial(\rho u_{c_1})}{\partial x_1} + \frac{\partial(\rho u_{c_2})}{\partial x_2} + \frac{\partial(\rho u_{c_3})}{\partial x_3} \right] \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \Delta t \\ & \pm \sum r_\rho \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \end{aligned}$$

ou ainda,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho u_{c_1})}{\partial x_1} - \frac{\partial(\rho u_{c_2})}{\partial x_2} - \frac{\partial(\rho u_{c_3})}{\partial x_3} \pm \sum r_\rho. \quad (4.7)$$

Observa-se que em modelos de qualidade de água envolvendo o transporte de poluentes, define-se a densidade ρ e a concentração c do poluente como em (4.8) e (4.9)

$$\rho = \frac{\text{massa do poluente}}{\text{volume de mistura}} \quad (4.8)$$

$$c = \frac{\text{massa do poluente}}{\text{massa de mistura}} = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (4.9)$$

onde ρ_0 é a quantidade de massa contida no volume de controle.

Logo, pode-se reescrever a equação (4.7) usando (4.9), obtendo

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial(cu_{c_1})}{\partial x_1} - \frac{\partial(cu_{c_2})}{\partial x_2} - \frac{\partial(cu_{c_3})}{\partial x_3} \pm \sum r_c \quad (4.10)$$

onde $r_c = r_\rho / \rho_0$, representa as reações que ocorrem no interior do volume de controle, referente à quantidade de massa contida.

Como não é possível medir a velocidade exata com que o poluente é transportado no meio fluido, analisa-se a velocidade do fluxo, cujos componentes são u_1, u_2 e u_3 (ROSMAN *et al.*, 1997). Para tal, separa-se o fluxo de massa do poluente em duas partes: advectiva e difusiva como em (4.11), isto é, $u_{c_j}c = u_{c_j}c - u_jc + u_jc = u_jc + (u_{c_j} - u_j)c$, onde

$$\underbrace{u_jc}_{\substack{\downarrow \\ \text{fluxo de massa} \\ \text{advectivo}}} + \underbrace{(u_{c_j} - u_j)c}_{\substack{\downarrow \\ \text{fluxo de massa} \\ \text{difusivo}}} \quad (4.11)$$

Substituindo (4.11) em (4.10), obtém-se (4.12)

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_1}(u_1c) + \frac{\partial}{\partial x_2}(u_2c) + \frac{\partial}{\partial x_3}(u_3c) = \\ = \frac{\partial}{\partial x_1}((u_{c_1} - u_1)c) + \frac{\partial}{\partial x_2}((u_{c_2} - u_2)c) + \frac{\partial}{\partial x_3}((u_{c_3} - u_3)c) \pm \sum r_c. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Para o modelo onde existe difusão, a primeira lei de Fick (FISCHER, 1979), assume que o fluxo de massa difusiva é proporcional ao gradiente da concentração. Desta forma, o fluxo de massa na direção x_i , é dado por

$$J_{x_i} = -D_m \frac{\partial c}{\partial x_i}, \quad (4.13)$$

onde D_m é o coeficiente de difusão molecular.

Usando (4.13), pode-se escrever o termo do fluxo de massa difusiva em (4.11), por

$$(u_{c_j} - u_j)c\delta_{ij} = -D_m\delta_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j}. \quad (4.14)$$

Substituindo (4.14) em (4.12), obtém-se a equação advectiva-difusiva de transporte de poluentes com reações cinéticas em três dimensões sob a forma conservativa, expressada em (4.15)

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_1}(u_1 c) + \frac{\partial}{\partial x_2}(u_2 c) + \frac{\partial}{\partial x_3}(u_3 c) = \\
& = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_m \frac{\partial c}{\partial x_1} \right) + \frac{\partial}{\partial x_2} \left(D_m \frac{\partial c}{\partial x_2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_3} \left(D_m \frac{\partial c}{\partial x_3} \right) \pm \sum r_c
\end{aligned} \tag{4.15}$$

ou na forma indicial, como em (4.16)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(u_i c) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_m \delta_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) \pm \sum r_c . \tag{4.16}$$

4.2.1 Equação 2DH de Transporte de Poluentes com Reações

A partir da equação (4.16), pode-se gerar a equação bidimensional na horizontal (2DH) de transporte de poluentes com reações cinéticas. Para isto define-se C e U_i como sendo as componentes da concentração e das velocidades médias na vertical, respectivamente, por

$$C(x_1, x_2, t) = \frac{1}{H} \int_{-h}^{\eta} c(x_1, x_2, x_3, t) dx_3, \tag{4.17}$$

$$U_i(x_1, x_2, t) = \frac{1}{H} \int_{-h}^{\eta} u_i(x_1, x_2, x_3, t) dx_3, \tag{4.18}$$

onde $c = C + c'$, $u_i = U_i + u'_i$ e, c' e u'_i ($i=1,2$) são as flutuações turbulentas instantâneas da concentração e da velocidade, respectivamente, H é a altura da coluna d'água e x_i são os eixos coordenados, de tal forma que

$$\int_{-h}^{\eta} c'(x_1, x_2, x_3, t) dx_3 = 0, \tag{4.19}$$

$$\int_{-h}^{\eta} u'_i(x_1, x_2, x_3, t) dx_3 = 0. \tag{4.20}$$

Integrando na vertical a equação (4.16) e substituindo (4.17)-(4.20), obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t}(HC) + \frac{\partial}{\partial x_i}(HU_i C) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(H \delta_{ij} D_m \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i}(u'_i c') \pm \sum R_c H, \tag{4.21}$$

onde R_c representa as equações dos termos de fonte e decaimento que ocorrem apenas internamente ao volume de controle, processos das reações cinéticas (NROMEIRO, 2000).

Em (4.21) os termos $u'_i c'$ representam os fluxos de massa referente as flutuações turbulentas instantâneas. Admitindo que tais fluxos tem carácter difusivo, adota-se a expressão dada em (4.22)

$$u'_i c' = -\delta_{ij} D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_i} \quad (4.22)$$

onde D_{ij} representa o coeficiente de difusão turbulenta de massa.

Substituindo (4.22) em (4.21) e observando que em movimentos turbulentos os coeficientes de difusões turbulentas têm ordem de magnitude muito maior que os coeficientes moleculares, pode-se desprezar o termo de difusão molecular, logo

$$\frac{\partial}{\partial t}(HC) + \frac{\partial}{\partial x_i}(HU_i C) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(H\delta_{ij} D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \pm \sum R_c H. \quad (4.23)$$

A equação (4.23) é conhecida como o equação de transporte de poluente com reações cinéticas, integrada na vertical, escrita sob a forma conservativa. Para obter a forma não conservativa, expande-se a derivada do fluxo advectivo em (4.23) e usando a equação da continuidade para fluidos incompressíveis, dada em (4.24)

$$\frac{\partial U_1}{\partial x_1} + \frac{\partial U_2}{\partial x_2} = 0, \quad (4.24)$$

tem-se que

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(HU_i C) = U_i \frac{\partial}{\partial x_i}(HC). \quad (4.25)$$

Substituindo (4.25) em (4.23), obtém-se a equação de transporte de poluentes com reações cinéticas, sob a forma não conservativa, representada em (4.26)

$$\frac{\partial}{\partial t}(HC) + U_i \frac{\partial}{\partial x_i}(HC) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(H\delta_{ij} D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \pm \sum R_c H \quad (4.26)$$

ou similarmente, em (4.27)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(H\delta_{ij} D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \pm \sum R_c. \quad (4.27)$$

A equação (4.27), pode ser reescrita em uma forma mais compacta, de tal forma que se possa aplicar os métodos de elementos finitos estabilizados. Para isto faz-se uma análise dos termos advectivos e difusivos, como apresenta-se a seguir:

Termos Advectivos

$$U_1 \frac{\partial C}{\partial x_1} + U_2 \frac{\partial C}{\partial x_2} = [U_1 \quad U_2] \begin{bmatrix} \frac{\partial C}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C}{\partial x_2} \end{bmatrix} = \mathbf{U}^T \nabla C \quad (4.28)$$

$$\text{onde } \mathbf{U}^T = [U_1 \quad U_2], \quad \nabla C = \begin{bmatrix} \frac{\partial C}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C}{\partial x_2} \end{bmatrix}.$$

Termos Difusivos

$$\begin{aligned} & \frac{1}{H} \left[\frac{\partial}{\partial x_1} \left(HD_{11} \frac{\partial C}{\partial x_1} \right) + \frac{\partial}{\partial x_2} \left(HD_{22} \frac{\partial C}{\partial x_2} \right) \right] = \frac{1}{H} \left[\frac{\partial}{\partial x_1} (HD_{11} C_{,1}) + \frac{\partial}{\partial x_2} (HD_{22} C_{,2}) \right] \\ & = \frac{1}{H} [(HD_{11} C_{,1})_{,1} + (HD_{22} C_{,2})_{,2}] = \frac{1}{H} \operatorname{div} (\mathbf{HD} \nabla C) = \frac{1}{H} \nabla \cdot (\mathbf{HD} \nabla C) \end{aligned} \quad (4.29)$$

Observa-se que:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x_1} (HD_{11} C_{,1}) + \frac{\partial}{\partial x_2} (HD_{22} C_{,2}) = \left(\frac{\partial}{\partial x_1} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial x_2} \mathbf{j} \right) \cdot (HD_{11} C_{,1} \mathbf{i} + HD_{22} C_{,2} \mathbf{j}) = \\ & = \nabla \cdot (\mathbf{HD} \nabla C) = \operatorname{div} (\mathbf{HD} \nabla C) \end{aligned}$$

$$\text{onde } C_{,i} = \frac{\partial C}{\partial x_i} \text{ e } \mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 \\ 0 & D_{22} \end{bmatrix}.$$

Substituindo (4.28) e (4.29) em (4.27), obtém-se

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{U}^T \nabla C - \frac{1}{H} \nabla \cdot (\mathbf{HD} \nabla C) = \pm \sum R_c. \quad (4.30)$$

Usando a notação $\mathbf{U}^T \nabla C = \mathbf{U} \cdot \nabla C$ em (4.30), onde $\mathbf{U} \cdot \nabla C$ representa o produto de matrizes e faz o papel da generalização do termo advectivo na equação de transporte, obtém-se

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla C - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \mathbf{D} \nabla C) = \pm \sum R_c \quad (4.31)$$

Os termos dos coeficientes de difusão \mathbf{D} , para um meio isotrópico, podem ser calculados por (4.32)

$$D_{ij} = D_{x_i} (U_1^2 + U_2^2)^{1/2} \delta_{ij} + (D_{x_i} - D_{x_j}) \frac{U_i U_j}{(U_1^2 + U_2^2)^{1/2}}, \quad (4.32)$$

onde D_{x_i} e D_{x_j} são os coeficientes longitudinal e transversal, respectivamente (ZENG *et al.*, 1995).

Quanto aos valores dos coeficientes longitudinal e transversal, obtém-se como em FISCHER *et al.*, (1979), onde $D_{x_i} = \alpha u^* H$ e $D_{x_j} = 5.93 u^* H$, sendo que α varia entre 0.1 e 0.2 e u^* é a velocidade de atrito.

4.2.1.1 Condição Inicial e de Fronteira para a ETRC

A condição inicial de um poluente pode ser obtida por medidas de campo ou resolvendo a equação de transporte 2DH na versão estacionária. Esta condição ainda pode ser representada como em (4.33)

$$C(\mathbf{x}, 0) = C_0(\mathbf{x}), \quad (4.33)$$

para $t=0$ e $\mathbf{x} = (x_1, x_2) \in \Omega$, Ω é o domínio onde será resolvido a equação de transporte advectivo-difusivo com reações cinéticas.

Quanto à condição de fronteira, considera-se nesta tese a condição do tipo I (Dirichlet), como representada em (4.34),

$$C(\mathbf{x}, t) = C_p(\mathbf{x}, t), \quad (4.34)$$

para $t > 0$ e $\mathbf{x} \in \partial\Omega_p$, $\partial\Omega = \partial\Omega_p \cup \partial\Omega_l$, onde $\partial\Omega$ representa a fronteira total do domínio, $\partial\Omega_p$ apenas a fronteira prescrita e $\partial\Omega_l$ refere-se as fronteiras livres.

4.2.2 Termos Fontes e Decaimentos Internos e Externos para as ETR

As equações dos termos de fontes e decaimentos, consideradas na equação do de transporte de poluentes, equação (4.31), refere-se apenas às reações que ocorrem internamente ao volume de controle, ou seja aos processos das reações cinéticas. Observa-se que em modelos 2DH da qualidade de água envolvendo equações de

transporte de poluentes com reações usa-se termos de fontes e decaimentos que ocorrem tanto internamente quanto externamente ao corpo d'água (modelos biogeoquímicos). Estes termos podem ser representados, de uma forma geral, como em (4.35)

$$\sum R_c = \frac{dC}{dt} + \frac{R}{V}, \quad (4.35)$$

onde $\frac{dC}{dt}$ e R representam as equações dos termos de fontes e decaimentos internos (processo cinéticos) e externos, respectivamente.

Substituindo (4.35) em (4.31), obtém-se a expressão geral para a equação 2DH de transporte de poluentes com reações, apresentada em (4.36)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla C - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \mathbf{D} \nabla C) = \frac{dC}{dt} + \frac{R}{V}. \quad (4.36)$$

4.3 Modelo 2DH de Transporte de Poluentes com Reações

Em modelos 2DH de transporte de poluentes com reações envolvendo n espécies reativas, é necessário que se tenha, para cada espécie, uma equação como em (4.36) e as respectivas condições iniciais e de fronteiras. Para as espécies que produzem processos compostos, as equações de transporte encontram-se acopladas através das equações dos processos das reações cinéticas nos modelos biogeoquímicos, incluídos nas equações de transporte.

4.3.1. Desenvolvimento do Modelo 2DH de Transporte de Poluentes com Reações

O sistema acoplado de equações diferenciais parciais, ou o sistema de equações 2DH de transporte de poluentes com reações envolvendo n espécies reativas é formado por

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} + U_i \frac{\partial C_1}{\partial x_i} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(HD_{ij} \frac{\partial C_1}{\partial x_i} \right) = \frac{dC_1}{dt} + \frac{R_1}{V} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} + U_i \frac{\partial C_2}{\partial x_i} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(HD_{ij} \frac{\partial C_2}{\partial x_i} \right) = \frac{dC_2}{dt} + \frac{R_2}{V} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} + U_i \frac{\partial C_n}{\partial x_i} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(HD_{ij} \frac{\partial C_n}{\partial x_i} \right) = \frac{dC_n}{dt} + \frac{R_n}{V} \end{cases} \quad (4.37)$$

onde $i, j = 1, 2$.

Na equação (4.37) tem-se que $\frac{dC_r}{dt}$, $r=1,2,\dots,n$, depende das concentrações das n espécies, ou seja $\frac{dC_r}{dt} = k_r f_r(C_1, C_2, \dots, C_n)$, onde k_r é o parâmetro cinético, $f_r(C_1, C_2, \dots, C_n)$ é uma função de relação da r -ésima concentração de C_r , ou das n espécies reativas.

A forma matricial de (4.37) pode se ser representada em (4.38)

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} U_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & U_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & U_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} U_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & U_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & U_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\ & - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{bmatrix} HD_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & HD_{11} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & HD_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} \\ & - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_2} \begin{bmatrix} HD_{22} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & HD_{22} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & HD_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{dC_1}{dt} \\ \frac{dC_2}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dC_n}{dt} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{R_1}{V} \\ \frac{R_2}{V} \\ \vdots \\ \frac{R_n}{V} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

ou

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} + \mathbf{U}_1 \mathbf{C}_{,1} + \mathbf{U}_2 \mathbf{C}_{,2} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{HD}_{11} \mathbf{C}_{,1}) - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_2} (\mathbf{HD}_{22} \mathbf{C}_{,2}) = \frac{d\mathbf{C}}{dt} + \mathbf{R}, \quad (4.38)$$

onde $\forall i, j = 1, 2$ definiu-se

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{C}_{,i} = \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_i} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_i} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_i} \end{bmatrix}, \quad \frac{d\mathbf{C}}{dt} = \begin{bmatrix} \frac{dC_1}{dt} \\ \frac{dC_2}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dC_n}{dt} \end{bmatrix} \quad \mathbf{R} = \begin{bmatrix} R_1 \\ V \\ R_2 \\ V \\ \vdots \\ R_n \\ V \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{U}_i = \begin{bmatrix} U_i & 0 & \dots & 0 \\ 0 & U_i & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & U_i \end{bmatrix} \quad \mathbf{D}_{ij} = \begin{bmatrix} \delta_{ij} D_{ij} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \delta_{ij} D_{ij} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \delta_{ij} D_{ij} \end{bmatrix}.$$

Como no caso de uma única equação de transporte, equação (4.36), a equação (4.38) também pode ser escrita em uma forma mais compacta, para isto faz-se uma análise dos termos advectivos e difusivos, como apresenta-se a seguir:

Termos Advectivos

Observa-se que

$$\mathbf{U}_i \mathbf{C}_{,i} = \mathbf{U}_1 \mathbf{C}_{,1} + \mathbf{U}_2 \mathbf{C}_{,2} = \bar{\mathbf{U}}^T \nabla \mathbf{C} = \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{C}, \quad (4.39)$$

De fato

$$\begin{bmatrix} U_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & U_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & U_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} U_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & U_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & U_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} U_1 & U_2 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & U_1 & U_2 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & & \vdots & \ddots & & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & U_1 & U_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{U}^T & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}^T & \dots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{U}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{,1} \\ C_{,2} \\ \vdots \\ C_{,n} \end{bmatrix} = \bar{\mathbf{U}}^T \nabla \mathbf{C}$$

$$\text{onde } \mathbf{U}^T = [U_1 \quad U_2], \quad \bar{\mathbf{U}}^T = \begin{bmatrix} \mathbf{U}^T & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}^T & \dots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{U}^T \end{bmatrix}, \quad \nabla \mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{,1} \\ C_{,2} \\ \vdots \\ C_{,n} \end{bmatrix}.$$

Definindo $\bar{\mathbf{U}}^T \nabla \mathbf{C} = \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{C}$ obtém-se a equação (4.39), como se desejava.

Termos Difusivos

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{H} \left[\frac{\partial}{\partial x_1} (H \mathbf{D}_{11} C_{,1}) + \frac{\partial}{\partial x_2} (H \mathbf{D}_{22} C_{,2}) \right] = -\frac{1}{H} [(H \mathbf{D}_{11} C_{,1})_{,1} + (H \mathbf{D}_{22} C_{,2})_{,2}] \\ & -\frac{1}{H} \text{div}(H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{C}) = -\frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{C}) \end{aligned} \quad (4.40)$$

$$\text{onde } \bar{\mathbf{D}} = \begin{bmatrix} \mathbf{D}_{11} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}_{22} \end{bmatrix}.$$

Substituindo (4.39), (4.40) em (4.38), obtém-se a expressão geral para o modelo 2DH de transporte de poluentes com reações envolvendo n espécies reativas, como apresentado em (4.41)

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{C} - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{C}) = \frac{d\mathbf{C}}{dt} + \mathbf{R}, \quad (4.41)$$

a ser utilizado nesta tese.

4.4 Formulação do MEF Estabilizada

A formulação semi-discreta do método de elementos finitos (MEF) estabilizada caracteriza-se pela discretização por elementos finitos no espaço e, em seguida pela aproximação por diferenças finitas no tempo (RIBEIRO, *et al.*, 2001).

Considera-se Ω um domínio espacial fechado com fronteira Γ . Subdividindo o domínio em Ω^e , $e = 1, \dots, nel$, nel é o número de elementos, onde

$$\Omega = \bigcup_{e=1}^{nel} \Omega^e; \quad \Omega^i \cap \Omega^j = \emptyset \text{ para } i \neq j. \quad (4.42)$$

Os subespaços de elementos finitos são dados por

$$\hat{\mathbf{C}}_n^h \equiv \left\{ \hat{\mathbf{C}}^h; \hat{\mathbf{C}}^h \in (C^0(\Omega))^3; \hat{\mathbf{C}}^h|_{\Omega^e} \in (P^k(\Omega^e))^3; \hat{\mathbf{C}}^h|_{\Gamma} = \mathbf{0} \right\}, \quad (4.43)$$

$$\mathbf{C}_n^h \equiv \left\{ \mathbf{C}^h; \mathbf{C}^h \in (C^0(\Omega))^3; \mathbf{C}^h|_{\Omega^e} \in (P^k(\Omega^e))^3; \mathbf{C}^h|_{\Gamma} = \mathbf{p} \right\}, \quad (4.44)$$

onde $\hat{\mathbf{C}}_n^h$ é o subespaço das funções peso, \mathbf{C}_n^h é o subespaço das funções admissíveis, P^k é o conjunto dos polinômios de grau menor ou igual a k , C^0 é o conjunto das funções contínuas e \mathbf{p} são as condições de fronteira prescritas (RIBEIRO, *et al.*, 2000).

O modelo 2DH para transporte de poluentes com reações, equação (4.41), pode ser representado pelo sistema

$$\mathbf{C}_{,t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{C} - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{C}) = \frac{d\mathbf{C}}{dt} + \mathbf{R}, \quad (4.45)$$

onde $\bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{C}$ faz o papel do termo convectivo e $\frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{C})$ do termo difusivo (ROMEIRO, *et al.*, 2000).

A formulação semi-discreta estabilizada do método de elementos finitos consiste em: Achar $\mathbf{C}^h \in \mathbf{C}_n^h$ tal que $\forall \hat{\mathbf{C}}^h \in \hat{\mathbf{C}}_n^h$ a seguinte forma variacional é satisfeita:

$$\int_{\Omega} \mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{C}}^h d\Omega + \sum_{e=1}^{nel} \int_{\Omega} \mathbf{R} \cdot (\tau \mathbf{U} \cdot \hat{\mathbf{C}}^h) d\Omega + \sum_{e=1}^{nel} \int_{\Omega} \bar{\tau} \nabla \hat{\mathbf{C}}^h \cdot \nabla \hat{\mathbf{C}}^h d\Omega = 0 \quad (4.46)$$

onde $\mathbf{R}(\mathbf{C}^h) = \mathbf{C}_{,t}^h + \mathbf{U}(\mathbf{C}^h) \cdot \nabla \mathbf{C}^h - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{C}^h) - \left(\frac{d\mathbf{C}^h}{dt} + \mathbf{R} \right)$ é o resíduo associado com a solução aproximada \mathbf{C}^h .

Na equação (4.46) a primeira integral corresponde a contribuição de Galerkin, a segunda integral é o termo SUPG (*Streamline Upwind Petrov-Galerkin*), que controla a derivada da solução na direção das linhas de corrente (*streamlines*) (BROOKS, *et al.*, 1982, CASTRO, *et al.*, 2001; GALEÃO, 1988; HEINRICH, *et al.*, 1977, HUGHES, *et al.*, 1986a), e a terceira integral é o operador de captura de choque CAU (*Consistent Approximate Upwind*), que elimina as oscilações próximas dos pontos de descontinuidades ou choques (CARMO, *et al.*, 1986, GALEÃO, 1988, ALMEIDA, *et al.*, 1993; GALEÃO, *to appear*).

O valor de τ , definido por SHAKIB, (1988), é

$$\tau = \left[\frac{\partial \xi_i}{\partial x_j} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_k} \mathbf{U}_j \mathbf{U}_k + \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial x_k} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_l} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_m} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_n} \right) \mathbf{D}_{kl} \mathbf{D}_{mn} \right]^{-1/2}, \quad (4.47)$$

e $\bar{\tau}$, definido por ALMEIDA, *et al.* (1996), é

$$\bar{\tau} = \begin{cases} \max \left(0, \frac{|\mathbf{R}|}{|\nabla_{\xi} \mathbf{C}^h|} - \frac{(\mathbf{C}_{,t}^h + \mathbf{U} \cdot \nabla \mathbf{C}^h)^T \tau \mathbf{R}}{|\nabla \mathbf{C}^h|^2} \right), & \text{se } \nabla \mathbf{C}^h \neq 0 \\ 0, & \text{se } \nabla \mathbf{C}^h = 0 \end{cases} \quad (4.48)$$

onde os x_i ($i = 1,2$) são as coordenadas globais, ξ_i ($i = 1,2$) são as coordenadas locais em cada elemento Ω^e , \mathbf{C}_j e \mathbf{C}_k são as matrizes Jacobianas de fluxos e, \mathbf{D}_{kl} e \mathbf{D}_{mn} são as matrizes de difusão.

Em (4.48) ∇_{ξ} é o gradiente generalizado escrito em termo das variáveis locais

$$\nabla_{\xi} \mathbf{C}^h = \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{,\xi_1}^h \\ \mathbf{C}_{,\xi_2}^h \end{bmatrix}.$$

Para as simulações 2DH serão usadas funções de interpolação bilineares nas variáveis espaciais e na variável temporal diferenças finitas Crank Nicolson, sendo o domínio discretizados em elementos triangulares.

CAPÍTULO 5 – FORMAS DE SOLUÇÃO DAS ETR

Sabe-se que o acoplamento do sistema de equações diferenciais dificulta a implementação numérica. Como uma alternativa para contornar esta dificuldade apresenta-se, neste capítulo, duas formas de desacoplamento. A primeira consiste em separar o modelo de transporte do modelo biogeoquímico, onde a solução do modelo de transporte entra como condição inicial para resolver o modelo biogeoquímico. A segunda forma consiste em diagonalizar a matriz resultante do sistema de equações do modelo biogeoquímico, gerando desta forma o desacoplamento.

Os modelos numéricos precisam ser testados e validados quanto à sua precisão, consistência e estabilidade. Normalmente, estas validações são feitas comparando as soluções obtidas pelo modelo numérico com soluções analíticas conhecidas ou valores medidos em laboratório. O modelo de transporte com reações envolvendo n espécies reativas, apresentado nesta tese, será validado usando uma generalização da solução analítica da equação unidimensional de transporte obtida por VAN GENUCHTEN, 1981, após o desacoplamento das n equações de transporte com reações.

5.1 Sistemas Acoplados das ETR Lineares

Para apresentar as duas formas de desacoplamento, supõe-se que as reações dos processos envolvidos nos modelos biogeoquímicos são todas lineares, e os termos fontes e decaimentos externos na equação (4.41) são considerados de ordem zero. Desta forma,

a parte cinética, representada pelos termos de fontes e decaimentos internos lineares, pode ser descrita como no Capítulo 2, sob a forma dada na equação (2.19).

Assim, substituindo a equação (2.19) no modelo 2DH de transporte de poluentes com reações, apresentado em (4.41), obtém-se um sistema de equações de transporte acoplado por um conjunto de reações lineares, como apresentado em (5.1)

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla C_1 - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla C_1) = -k_1 C_1 + y_{12} k_2 C_2 + \dots + y_{1n} k_n C_n + \frac{R_1}{V} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla C_2 - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla C_2) = y_{21} k_1 C_1 - k_2 C_2 + \dots + y_{2n} k_n C_n + \frac{R_2}{V} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla C_n - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla C_n) = y_{n1} k_1 C_1 + y_{n2} k_2 C_2 + \dots - k_n C_n + \frac{R_n}{V} \end{cases} \quad (5.1)$$

onde k_i são parâmetros cinéticos lineares das n espécies reativas envolvidas no transporte, y_{ij} são os coeficientes estequiométricos, R_i representam as equações dos termos de fontes externos e V é o volume. Pode-se ainda representar o sistema de ETR das n espécies reativas dado em (5.1) sob uma forma mais compacta por

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{C} - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{C}) = -\mathbf{K} \mathbf{C} + \mathbf{R}. \quad (5.2)$$

onde \mathbf{K} representa os termos dos processos cinéticos lineares escrita sob a notação matricial e \mathbf{R} descreve o vetor dos termos fontes externos,

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix}, \quad \mathbf{K} = \begin{bmatrix} k_1 & -y_{12}k_2 & \cdots & -y_{1n}k_n \\ -y_{21}k_1 & k_2 & \cdots & -y_{2n}k_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -y_{n1}k_1 & -y_{n2}k_2 & \cdots & k_n \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R} = \begin{bmatrix} \frac{R_1}{V} \\ \frac{R_2}{V} \\ \vdots \\ \frac{R_n}{V} \end{bmatrix}.$$

As condições iniciais e de fronteiras, para (5.2) encontram-se representadas em (5.3) e (5.4)

$$\mathbf{C}(\mathbf{x}, 0) = \mathbf{C}_0(\mathbf{x}), \quad \text{para } t = 0 \text{ e } \mathbf{x} \in \Omega \quad (5.3)$$

$$\mathbf{C}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{C}_p(\mathbf{x}, t), \quad \text{para } t > 0 \text{ e } \mathbf{x} \in \partial\Omega_p, \quad (5.4)$$

onde C_0 e C_p representam os vetores das condições inicial e de fronteira de cada uma das espécies a ser transportada, Ω é o domínio onde resolve-se as equações de transporte de poluentes com reações e $\partial\Omega_p$ refere-se a fronteira prescrita, sendo

$$C_0 = \begin{bmatrix} C_{01} \\ C_{02} \\ \vdots \\ C_{0n} \end{bmatrix} \text{ e } C_p = \begin{bmatrix} C_{p1} \\ C_{p2} \\ \vdots \\ C_{pn} \end{bmatrix}.$$

5.2 Diferentes Formas para Resolver os Sistemas Acoplados de ETR Lineares

As equações diferenciais parciais, representadas no lado esquerdo da equação (5.2), encontram-se acopladas através dos processos das reações cinéticas, incluídas no modelo 2DH de transporte de poluentes com reações por meio dos processos biogeoquímicos. Como apresentado no Capítulo 3, estes processos podem ser representados por processos cinéticos lineares ou não lineares, como por expressões do tipo de *Monod*. Para os casos cujas equações dos processos cinéticos são não lineares, pode-se utilizar técnicas para linearizá-los. Apresenta-se no Capítulo 6 duas destas técnicas.

A simulação numérica de modelos com processos cinéticos lineares tem uma implementação mais simples e custos menores. Também, sendo estes processos lineares, alguns pesquisadores como KALUARACHCHI *et al.* (1995), SOMMIJER *et al.* (1996) e PARK *et al.* (1996), resolvem o modelo de transporte desacoplado, outros como CROUCHER, *et al.* (1998), FARRELL, *et al.* (1998), SUN, *et al.* (1999) e BAI, *et al.* (1999), resolvem acoplado.

Apresenta-se nas sub-seções 5.2.1-5.2.3 três formas numéricas para resolver as ETRC de n espécies reativa. Observando que nesta tese, os modelos apresentados serão resolvidos sob as formas acoplada implícita e desacoplada sequencialmente implícita.

5.2.1 Forma Acoplada Implícita

O sistema de equações de transporte de poluentes com reações (ETR) das n espécies reativas dado em (5.2) pode ser resolvido acoplado usando métodos de elementos finitos (MEF) ou métodos de diferenças finitas (MDF), sobre um intervalo de tempo t , sujeito a condições iniciais e de fronteira, resultando em um conjunto de soluções da forma $C_{ETR}(\mathbf{x}, t)$ a cada passo de tempo.

5.2.2 Forma Desacoplada Explícita

KALUARACHCHI *et al.* (1995), apresentou uma forma para resolver a equação de transporte com reações cinéticas lineares. Esta consiste em dividir a ETR em duas equações: a primeira refere-se apenas à equação de transporte (ET) e a outra à equação dos processos das reações cinéticas (ERC). A ET pode ser resolvida usando métodos de elementos finitos (MEF) ou métodos de diferenças finitas (MDF), enquanto que a equação diferencial ordinária que descreve a ERC pode ser resolvida usando MDF ou método de Runge-Kutta.

Apresenta-se aqui, uma análise similar a de KALUARACHCHI *et al.* (1995), onde considera-se o sistema dado em (5.2). Divide-se o sistema em dois sistemas, o primeiro refere-se ao sistema das equações de transporte (ET) e outro ao sistema das equações dos processos das reações (ER), como representados em (5.5) e (5.6), respectivamente

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \mathbf{C} - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \mathbf{D} \nabla \mathbf{C}) = 0, \quad (5.5)$$

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = -\mathbf{K}\mathbf{C} + \mathbf{R}. \quad (5.6)$$

Assim, as equações de transporte (ET) de cada uma das n espécies podem ser resolvidas desacopladas das respectivas equações de reações (ER). Para estas equações, pode-se usar MEF sobre um intervalo de tempo t , sujeito às condições iniciais e de fronteiras nas ET, gerando um sistema de solução do tipo $C_{ET}(\mathbf{x}, t)$. Quanto às equações das reações dada em (5.6), estas podem ser resolvidas usando a solução analítica, pois representam um sistema de equações diferenciais linear, ou ainda usando um método

numérico, tendo como condições iniciais o sistema de soluções obtido nas ET, gerando soluções do tipo $C_{ETR}(\mathbf{x}, t)$.

5.2.3 Forma Desacoplada Sequencialmente Implícita

A forma sequencialmente implícita resolve o sistema de equações dado em (5.2) desacopladamente. Para isto utiliza-se argumentos algébricos para diagonalizar a matriz que envolve os termos cinéticos de tal forma a desacoplá-las. Encontra-se no Apêndice B detalhes da técnica ilustrada a seguir.

Sendo \mathbf{K} , em (5.2), uma matriz quadrada que representa os termos dos processos cinéticos lineares, pode-se encontrar os autovalores e os seus respectivos autovetores formando uma matriz \mathbf{S} . Obtida a matriz \mathbf{S} define-se o conjunto de equações auxiliares da forma

$$\mathbf{B} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{C}. \quad (5.7)$$

Derivando a equação (5.7) em relação ao tempo, obtém-se

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} = \mathbf{S}^{-1} \frac{d\mathbf{C}}{dt}, \quad (5.8)$$

onde \mathbf{S} não depende nem da variação temporal e nem da variação espacial.

Substituindo (5.6) em (5.8), tem-se $\frac{d\mathbf{B}}{dt} = \mathbf{S}^{-1}(-\mathbf{K}\mathbf{C} + \mathbf{R})$ ou

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} = -\mathbf{S}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{C} + \mathbf{S}^{-1}\mathbf{R}. \quad (5.9)$$

Da Álgebra Linear, pode-se concluir que: *se \mathbf{S} é uma matriz quadrada cujos vetores colunas são os autovetores da matriz \mathbf{K} , então*

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{S} = \hat{\mathbf{K}}, \quad (5.10)$$

onde $\hat{\mathbf{K}}$ é uma matriz diagonal (GONÇALVES, et al., 1977).

Multiplicando-se à direita de (5.10) por \mathbf{S}^{-1} , obtém-se $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1} = \hat{\mathbf{K}}\mathbf{S}^{-1}$, ou como em (5.11)

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{K} = \hat{\mathbf{K}}\mathbf{S}^{-1}, \quad (5.11)$$

onde $\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{I}$.

Substituindo (5.11) em (5.9), obtém-se

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} = -\hat{\mathbf{K}}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{C} + \mathbf{S}^{-1}\mathbf{R} \quad (5.12)$$

Ainda, substituindo (5.7) em (5.12) têm-se

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} = -\hat{\mathbf{K}}\mathbf{B} + \mathbf{S}^{-1}\mathbf{R} \quad (5.13)$$

De (5.7) pode-se observar que

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{B}, \quad (5.14)$$

consequentemente, as respectivas derivadas temporal e espaciais são (ver Apêndice B)

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \mathbf{S} \frac{d\mathbf{B}}{dt}, \quad \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{C} = \mathbf{S}\bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{B} \quad \text{e} \quad \nabla \cdot (\mathbf{H}\bar{\mathbf{D}}\nabla \mathbf{C}) = \mathbf{S}\nabla \cdot (\mathbf{H}\bar{\mathbf{D}}\nabla \mathbf{B}). \quad (5.15)$$

Substituindo (5.15) em (5.2), obtém-se

$$\mathbf{S} \frac{d\mathbf{B}}{dt} + \mathbf{S}\bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{B} - \frac{1}{H} \mathbf{S}\nabla \cdot (\bar{\mathbf{D}}\nabla \mathbf{B}) = -\mathbf{K}\mathbf{S}\mathbf{B} + \mathbf{R}. \quad (5.16)$$

Multiplicando (5.16) pela esquerda por \mathbf{S}^{-1} e substituindo (5.10), obtém-se

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{B} - \frac{1}{H} \nabla \cdot (\bar{\mathbf{D}}\nabla \mathbf{B}) = -\hat{\mathbf{K}}\mathbf{B} + \mathbf{S}^{-1}\mathbf{R}. \quad (5.17)$$

A equação (5.17) representa o sistema das equações de transporte com reações (ETR) envolvendo n espécies reativas em um domínio transformado. Este sistema, agora pode ser resolvido desacoplado, sob a forma sequencialmente implícita, usando MEF ou MDF, sobre um intervalo de tempo t , sujeito a condições iniciais e de fronteira, resultando em um conjunto de soluções da forma $\mathbf{B}_{\text{ETRC}}(\mathbf{x}, t)$, a cada passo de tempo.

Gerado todas as soluções de $\mathbf{B}_{\text{ETRC}}(\mathbf{x}, t)$, usa-se a equação (5.14) para obter as soluções das ETR em função da variável original $\mathbf{C}_{\text{ETRC}}(\mathbf{x}, t)$.

Deve-se observar primeiramente que os elementos da diagonal de $\hat{\mathbf{K}}$ não são, necessariamente, os elementos da diagonal de \mathbf{K} . Para os casos cujos processos cinéticos

são irreversíveis isto é válido, já para o caso cujos processos são reversíveis obtém-se outros valores na diagonal de $\hat{\mathbf{K}}$. Segundo, uma matriz $\mathbf{K} \in \mathbf{S}_{n \times n}(\mathbb{R})$, \mathbb{R} representa o corpo dos reais, nem sempre terá autovalores $k_i \in \mathbb{R}$ (GONÇALVES, *et al.*, 1977), conseqüentemente, neste caso deve-se avaliar se a forma de desacoplamento sequencialmente implícita é viável, em termos de custos computacionais, ou se é preferível resolver o sistema na forma acoplada implícita.

5.3 Análise das Diferentes Formas para Resolver as ETR envolvendo n Espécies Reativas

Para analisar as formas de desacoplamento apresentadas, simula-se o transporte unidimensional de duas espécies, cujo esquema de reações irreversíveis linear em série encontra-se representado na Figura 5.1.

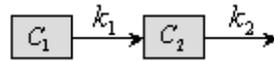


Figura 5.1: Esquema de reações irreversíveis em série

O sistema acoplado de ETR encontra-se apresentado em (5.18),

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} + U_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \right) = -k_1 C_1 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} + U_1 \frac{\partial C_2}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \right) = k_1 C_1 - k_2 C_2 \end{cases} \quad (5.18)$$

onde C_1 e C_2 representam as concentrações das duas espécies a ser transportada, k_1 e k_2 são parâmetros cinéticos lineares, os coeficientes estequiométricos são considerados iguais a um e os termos de fontes externos são nulos, neste exemplo.

Pode-se observar que para resolver a segunda equação do sistema em (5.18) é necessário que se tenha a solução da primeira equação. Para este sistema, que é um sistema simples, pode-se usar a forma acoplada implícita ou as duas formas de desacoplamento apresentadas nas sub-seções 5.2.1-5.2.3, respectivamente. Também,

devido ao fato deste sistema representar um modelo unidimensional, envolvendo apenas a direção x_1 ,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_1 \frac{\partial C}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial C}{\partial x_1} \right) = -kC + R$$

pode-se usar a solução analítica da equação de transporte com reações apresentada por VAN GENUCHTEN, (1981), dada em (5.19)

$$C(x_1, t) = \frac{1}{2} \left(C_p - \frac{R}{k} \right) H(x_1, t) + M(x_1, t) \quad (5.19)$$

onde

$$H(x_1, t) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{(U_1 - \beta)x_1}{2D_{11}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x_1 - \beta t}{2(D_{11}t)^{1/2}}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{(U_1 + \beta)x_1}{2D_{11}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x_1 + \beta t}{2(D_{11}t)^{1/2}}\right)$$

$$M(x_1, t) = \left(\frac{R}{k} - C_0\right) \exp(-k_1 t) \left[\frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_1 - U_1 t}{2(D_{11}t)^{1/2}}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{U_1 x_1}{D_{11}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x_1 + \beta t}{2(D_{11}t)^{1/2}}\right) \right] \\ + \frac{R}{k} + \left(C_0 - \frac{R}{k}\right) \exp(-k_1 t)$$

e $\beta = U_1 \sqrt{1 + \frac{4kD_{11}}{U_1^2}}$, C_0 e C_p representam as condições inicial e de fronteira, respectivamente.

Observa-se que a solução analítica apresentada por VAN GENUCHTEN, (1981), corresponde ao transporte de um único poluente. Para obter as soluções analíticas de dois (como é o caso deste exemplo) ou mais poluentes, usa-se a forma sequencialmente implícita descrita na sub-seção 5.2.3.

Forma Acoplada Implícita

Nesta tese a forma acoplada implícita será resolvida numericamente usando MEF estabilizados. Logo, resolve-se as as duas equações dadas em (5.18), gerando as soluções $C_{1ETR}(x_1, t)$ e $C_{2ETR}(x_1, t)$. Estes resultados encontram-se representados nas Figuras 5.2a-5.2d, 5.3a e 5.3b, por N_C1ETR e N_C2ETR.

Forma Desacoplada Explícita

Os resultados a serem apresentados em relação a esta técnica são apenas resultados analíticos, isto devido às restrições observadas (modelo unidimensional e simples envolvendo apenas duas espécies). Estes resultados encontram-se apresentados nas Figuras 5.2a-5.2d, 5.3a e 5.3b, por A_C1ERC e A_C2ERC.

Para uma compreensão de como se obteve os resultados usando a forma explícita desacoplada, separa-se o sistema (5.18), como em (5.5) e (5.6), obtendo (5.20) e (5.21)

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} + U_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \right) = 0 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} + U_1 \frac{\partial C_2}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \right) = 0 \end{cases} \quad (5.20)$$

e

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 - k_2 C_2 \end{cases} \quad (5.21)$$

cujas soluções analíticas das ET, equação (5.20), podem ser obtidas por (5.19), considerando k e R iguais a zero, gerando assim o sistema de soluções, dado em (5.22)

$$\begin{cases} C_{1ET}(x_1, t) = \frac{C_{10}}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1 - U_1 t}{2(D_{11}t)^{1/2}} \right) + \exp \left(\frac{U_1 x_1}{D_{11}} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1 + U_1 t}{2(D_{11}t)^{1/2}} \right) \right\} \\ C_{2ET}(x_1, t) = \frac{C_{20}}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1 - U_1 t}{2(D_{11}t)^{1/2}} \right) + \exp \left(\frac{U_1 x_1}{D_{11}} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1 + U_1 t}{2(D_{11}t)^{1/2}} \right) \right\} \end{cases} \quad (5.22)$$

e as soluções analíticas das ERC, equação (5.21) são

$$\begin{cases} C_{1ERC}(x_1, t) = C_{1ET}(x_1, t) e^{-\frac{k_1}{U_1} x_1} \\ C_{2ERC}(x_1, t) = -\frac{k_1}{k_1 - k_2} C_{1ET}(x_1, t) e^{-\frac{k_1}{U_1} x_1} + \left(C_{2ET}(x_1, t) + \frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) e^{-\frac{k_2}{U_1} x_1} \end{cases} \quad (5.23)$$

tendo como condições iniciais as soluções obtido nas ET, apresentadas em (5.22).

Forma Desacoplada Sequencialmente Implícita

O sistema de ETR, equação (5.18), pode ser rescrito na forma matricial, como em (5.24)

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} U_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \\ U_1 \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} D_{11} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x_1^2} \\ D_{11} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x_1^2} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} k_1 & 0 \\ -k_1 & k_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} \quad (5.24)$$

onde

$$\mathbf{C}_t = \begin{bmatrix} \frac{dC_1}{dt} \\ \frac{dC_2}{dt} \end{bmatrix}; \quad \mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{K} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 \\ -k_1 & k_2 \end{bmatrix}. \quad (5.25)$$

Os autovalores de \mathbf{K} são k_1 e k_2 e os respectivos autovetores encontram-se representados em (5.26)

$$\begin{bmatrix} s_{11} \\ s_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{k_1 - k_2} \end{bmatrix}; \quad \begin{bmatrix} s_{12} \\ s_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.26)$$

Sendo \mathbf{S} a matriz quadrada, cujos vetores colunas são os autovetores da matriz \mathbf{K} , obtém-se

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{k_1 - k_2} & 1 \end{bmatrix} \quad (5.27)$$

consequentemente, tem-se

$$\mathbf{S}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{k_1 - k_2} & 1 \end{bmatrix}; \quad \hat{\mathbf{K}} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{bmatrix} \quad (5.28)$$

onde $\hat{\mathbf{K}} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{K} \mathbf{S}$.

Observa-se que neste caso, devido a \mathbf{K} ser uma matriz triangular, os autovalores são os respectivos elementos da diagonal de $\hat{\mathbf{K}}$.

As condições de fronteiras para o domínio transformado são dadas em (5.29), usando a equação (5.7) mas observando que os vetores \mathbf{B} e \mathbf{C} correspondem aos vetores de condições de fronteiras,

$$\begin{aligned} b_{1p} &= c_{1p} \\ b_{2p} &= \frac{k_1}{k_1 - k_2} c_{1p} + c_{2p} \end{aligned} \quad (5.29)$$

O sistema no domínio transformado torna-se um sistema cujas reações encontram-se na forma desacoplada, como representado em (5.30)

$$\begin{cases} \frac{\partial B_1}{\partial t} + U_1 \frac{\partial B_1}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \right) = -k_1 B_1 \\ \frac{\partial B_2}{\partial t} + U_1 \frac{\partial B_2}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \right) = -k_2 B_2 \end{cases} \quad (5.30)$$

As soluções analíticas e numéricas de (5.30), B_{1ETRC} e B_{2ETRC} , podem ser obtidas usando a equação (5.19), considerando $R = 0$ e o MEF estabilizados, respectivamente.

Obtidas as soluções de (5.30) usa-se a equação (5.14) para obter as soluções das ETR no domínio original C_{1ETRC} e C_{2ETRC} , representadas em (5.31)

$$\begin{cases} C_{1ETRC}(x_1, t) = B_1(x_1, t) \\ C_{2ETRC}(x_1, t) = -\frac{k_1}{k_1 - k_2} B_1(x_1, t) + B_2(x_1, t) \end{cases} \quad (5.31)$$

Estes resultados encontram-se representados nas Figuras 5.2a-5.2d, 5.3a e 5.3b, por A_C1ETRC, A_C2ETRC, N_C1ETRC e N_C2ETRC.

5.3.1 Resultados Analíticos e Numéricos das Diferentes Formas para Resolver as ETR

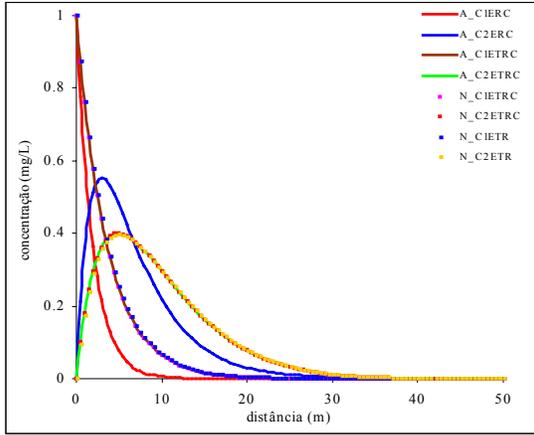
Todos os resultados das soluções foram obtidas após 150 dias de lançamento, em um canal de comprimento de 50 metros. Foi utilizada uma malha unidimensional com

100 elementos triangulares e 101 nós. A discretização na direção da velocidade é dada por $\Delta x_i = 0.5$ e a tolerância adotada é de $tol = 10^{-7}$. Assumiu-se também que as condições iniciais das duas espécies são zero, $C_{10}(x_1, 0) = C_{20}(x_1, 0) = 0.0 \text{ mgL}^{-1}$, e as condições de fronteira prescritas são $C_{1p}(0, t) = 1.0 \text{ mgL}^{-1}$, $C_{2p}(0, t) = 0.0 \text{ mgL}^{-1}$. Os valores dos parâmetros cinéticos usados no modelo são $k_1 = 0.05 \text{ d}^{-1}$ e $k_2 = 0.02 \text{ d}^{-1}$. Usou-se diferentes valores para velocidade e difusão, de tal forma a poder avaliar as formas apresentadas.

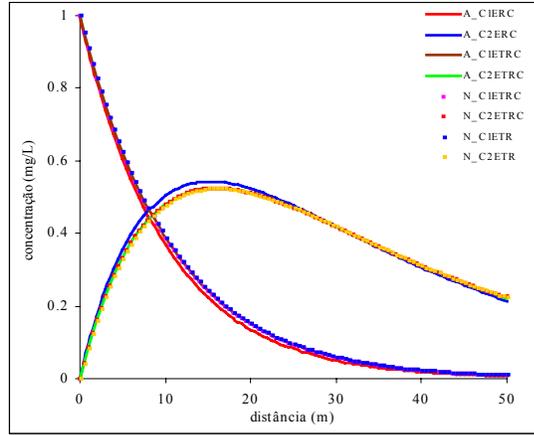
Assim, as soluções numéricas de (5.18) e (5.31) e as analíticas de (5.23) e (5.31) encontram-se nas Figuras 5.2a-5.2d, 5.3a e 5.3b. Observa-se que os resultados usando a forma desacoplada explícita, apresentada por KALUARACHCHI *et al.* (1995), resultam em algumas restrições quanto aos coeficientes de advecção e difusão, ou seja, os resultados não são satisfatórios quando considera-se uma advecção menor do que 1, $U_1 < 1$, e uma difusão maior do que 1, $D_{11} > 1$.

Pode-se ainda avaliar os resultados apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3 usando o número de Peclet, onde este é calculado por $Pe_i = \frac{U_i \Delta x_i}{D_{ii}}$ (FARREAL, *et al.*, 1998). Se $Pe_i \geq 1$, ou seja a advecção é dominante, os modelos acoplado implícito, desacoplado explícito e desacoplado sequencialmente implícito geram resultados satisfatórios como pode-se observar nas Figuras 5.2c e 5.2d. Ainda, observou-se nas análises que os modelos acoplado e desacoplado sequencialmente implícito os resultados são satisfatórios para qualquer valor de Peclet, o mesmo não ocorre para o caso do desacoplamento implícito, onde se Peclet $Pe_i < 1$ o método não tem bons resultados, como pode ser observado nas Figuras 5.2a-5.2b e 5.3a-5.3b.

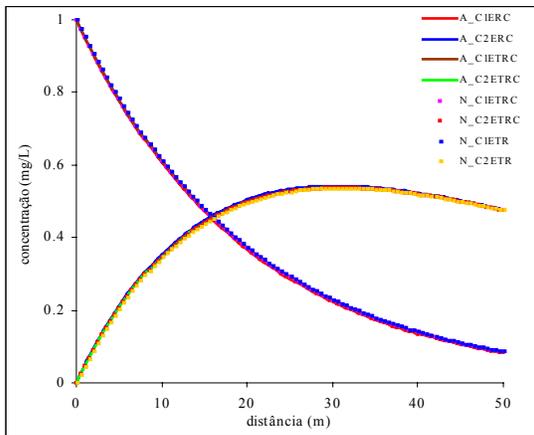
Devido a estas restrições observadas, nesta tese usa-se a forma acoplada e desacoplada sequencialmente implícita para resolver as ETR envolvendo n espécies reativas. A última forma é uma alternativa para resolver o sistema acoplado de ETR das n espécies reativas dado em (5.2).



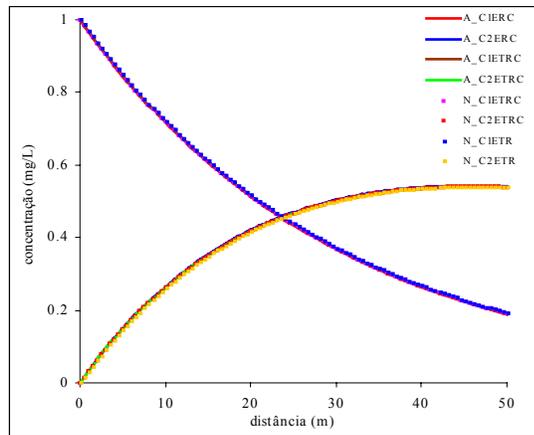
(a) $U_1 = 0.1$, $D_{11} = 0.3$ e $Pe \cong 0.1667$



(b) $U_1 = 0.5$, $D_{11} = 0.3$ e $Pe \cong 0.8333$

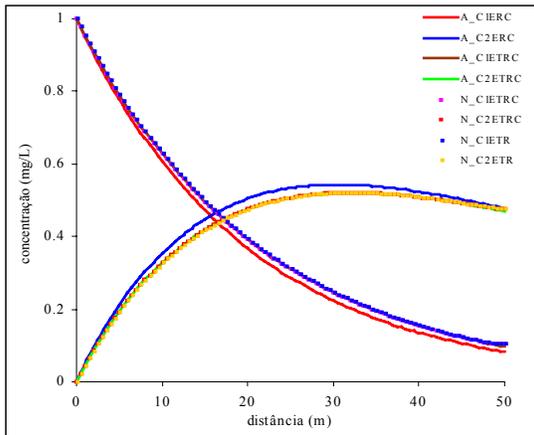


(c) $U_1 = 1$, $D_{11} = 0.3$ e $Pe \cong 1.6667$

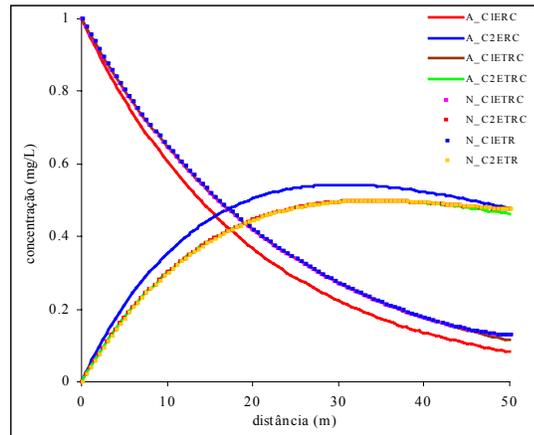


(d) $U_1 = 1.5$, $D_{11} = 0.3$ e $Pe = 2.5$

Figuras 5.2a-5.2d: Resultados analíticos e numéricos usando as formas de soluções (advecção variada e difusão fixa)



(a) $U_1 = 1$, $D_{11} = 1.5$ e $Pe \cong 0.3333$



(b) $U_1 = 1$, $D_{11} = 3.5$ e $Pe \cong 0.1428$

Figuras 5.3a e 5.3b: Resultados analíticos e numéricos usando as formas de soluções (advecção fixa e difusão variada)

5.4 Simulações Numéricas do Sistema de ETR usando Diferentes Esquemas de Reações

Apresenta-se nesta seção algumas simulações numéricas do sistema de ETR usando diferentes exemplos de esquemas de reações acoplados e as respectivas matrizes \mathbf{K} que serão usadas para desacoplar as equações dos sistemas. Tais esquemas consistem de sistemas de reações irreversíveis e reversíveis em série, paralelo ou série e paralelo.

O modelo utilizado para a verificação da solução das simulações numéricas do sistema de equações de transporte com reações envolvendo n espécies reativas é caracterizado por um campo de velocidade U_i constante e altura H fixa, em toda a coluna d'água. Os modelos encontram-se simulados sobre situações hipotéticas consistindo de lançamentos contínuos de fontes uniformemente distribuídas em um canal alinhado com o eixo x_1 . Usa-se dois exemplos de malhas unidimensionais, uma com uma distância de 50 metros, com 100 elementos triangulares e 101 nós e $\Delta x_i = 0.5$. A outra com uma distância de 100 metros, com 400 elementos triangulares e 303 nós e $\Delta x_i = 1$. Para ambas as malhas a tolerância adotada é de $tol = 10^{-7}$.

Todos os resultados a serem apresentados, referente as matrizes \mathbf{S} , \mathbf{S}^{-1} , \mathbf{K} e $\hat{\mathbf{K}}$, foram obtidos usando o *software* MAPLE 7.0.

5.4.1. Esquemas de Reações envolvendo Duas Espécies

Para os exemplos 5.1 e 5.2, casos irreversível e reversível, assume-se que as condições iniciais das duas espécies são iguais a zero, $C_{10}(x_1,0) = C_{20}(x_1,0) = 0.0 \text{ mgL}^{-1}$, $x \geq 0$, e duas situações para as condições de fronteira, sendo

- Primeira Situação:

$$C_{1p}(0,t) = 1.0 \text{ mgL}^{-1}, C_{2p}(0,t) = 0.0 \text{ mgL}^{-1} \quad (5.32)$$

- Segunda Situação:

$$C_{1p}(0,t) = 5.0 \text{ mgL}^{-1}, C_{2p}(0,t) = 2.0 \text{ mgL}^{-1}. \quad (5.33)$$

Quanto aos demais parâmetros, encontram-se listados no Quadro 5.1.

Os resultados a serem apresentados referem-se às simulações numéricas das soluções das ETR usando modelos em uma (1D) e duas dimensões na horizontal (2DH). Usa-se ainda a solução analítica para comparar os resultados. Nos primeiros exemplos, o modelo 2DH será apresentado considerando apenas uma das direções, de tal forma a validar o modelo comparando com as soluções analíticas e 1D.

Quadro 5.1: Parâmetros usados no problema de duas espécies

Símbolo	Valor	Unidade	Descrição do Parâmetro
D_{11}	0.18	m^2d^{-1}	Coefficiente de difusão na direção x_1
D_{22}	0.0	m^2d^{-1}	Coefficiente de difusão na direção x_2
U_1	0.2	md^{-1}	Coefficiente de advecção na direção x_1
U_2	0.0	md^{-1}	Coefficiente de advecção na direção x_2
k_1	0.05	d^{-1}	Parâmetro de decaimento da espécie 1
k_2	0.03	d^{-1}	Parâmetro de decaimento da espécie 2
γ_{12}	1.0		Taxa de ganho da espécie 2 para a 1
γ_{21}	1.0		Taxa de ganho da espécie 1 para a 2

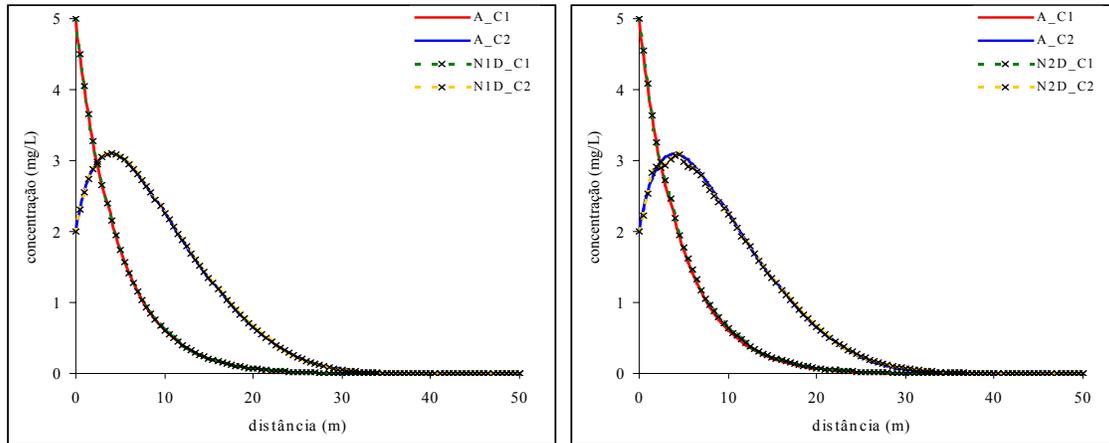
5.4.1.1. Exemplo 5.1: Caso Irreversível em Série

Apresentou-se na seção 5.3 a solução do esquema de reações irreversíveis em série de dois poluentes, usando duas formas de desacoplamento para resolver as ETR. Aqui, usa-se o mesmo esquema mostrado na Figura 5.1, e simulações numéricas usando modelos 1D e 2DH sob a forma de solução desacoplada sequencialmente implícita. Apresenta-se também as soluções analíticas conforme a equação (5.19).

Neste exemplo mostra-se apenas as soluções usando a segunda situação das condições de fronteira, equação (5.33), pois as soluções usando a primeira situação encontram-se ilustradas nas Figuras 5.2 e 5.3, observando que os dados encontram-se diferentes, mas que as soluções entre os modelos 1D e analítico são similares, e que também estas figuras não apresentam resultados para o caso 2DH.

Ilustra-se na Figura 5.4a e 5.4b uma comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das duas espécies, respectivamente, considerando um tempo de 100 dias e uma distância de 50 metros. A malha com 100 elementos triangulares e 101 nós,

$\Delta x_i = 0.5$ e $tol = 10^{-7}$. Observa-se uma pequena diferença entre os resultados analíticos e numéricos 2DH da segunda espécie.



(a) Analíticas e numéricas 1D

(b) Analíticas e numéricas 2DH

Figura 5.4a e 5.4b: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das duas espécies reativas com $Pe \cong 0.5556$

5.4.1.2. Exemplo 5.2: Caso Reversível em Paralelo

O esquema das reações consiste em um sistema acoplado de reações reversíveis em paralelo, como ilustrado na Figura 5.5.

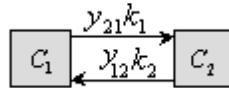


Figura 5.5: Esquema de reações reversíveis em paralelo

O sistema das ETR deste esquema encontra-se representado sob a forma matricial na equação (5.34)

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} U_i & 0 \\ 0 & U_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_i} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_i} \end{bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x_i} \begin{bmatrix} D_{ii} & 0 \\ 0 & D_{ii} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_i} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_i} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} k_1 & -y_{12}k_2 \\ -y_{21}k_1 & k_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} \quad (5.34)$$

Como pode ser observado na Tabela 5.1, considerou-se os coeficientes estequiométricos y_{12} e y_{21} iguais a um, U_2 e D_{22} iguais a zero. Logo, obtém-se

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ \frac{k_1}{k_2} & 1 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{k_2}{k_1+k_2} & \frac{k_2}{k_1+k_2} \\ -\frac{k_1}{k_1+k_2} & \frac{k_2}{k_1+k_2} \end{bmatrix} \quad (5.35)$$

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} k_1 & -k_2 \\ -k_1 & k_2 \end{bmatrix}; \quad \hat{\mathbf{K}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & k_1+k_2 \end{bmatrix} \quad (5.36)$$

Observa-se que os elementos da diagonal de $\hat{\mathbf{K}}$, dado em (5.36), diferem dos elementos da diagonal de \mathbf{K} , isto ocorre devido ao tipo de esquema de reações, que é reversível.

Detalhes dos resultados apresentados nas equações (5.35) e (5.36), podem ser obtidos no exemplo 2 do Apêndice C.

A equação (5.7) fornece as variáveis auxiliares representadas em (5.37)

$$\begin{cases} B_1 = \frac{k_2}{k_1+k_2} C_1 + \frac{k_2}{k_1+k_2} C_2 \\ B_2 = -\frac{k_1}{k_1+k_2} C_1 + \frac{k_2}{k_1+k_2} C_2 \end{cases} \quad (5.37)$$

e as respectivas condições de fronteiras para o domínio transformado são dadas em (5.38)

$$\begin{cases} B_{1p} = \frac{k_2}{k_1+k_2} C_{1p} + \frac{k_2}{k_1+k_2} C_{2p} \\ B_{2p} = -\frac{k_1}{k_1+k_2} C_{1p} + \frac{k_2}{k_1+k_2} C_{2p} \end{cases} \quad (5.38)$$

onde C_{1p} e C_{2p} são as condições de fronteira no domínio original \mathbf{C} e B_{1p} e B_{2p} são as condições de fronteira no domínio transformado \mathbf{B} .

O sistema no domínio transformado torna-se um sistema cujas reações encontram-se na forma desacoplada, como representado em (5.39)

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial t} \\ \frac{\partial B_2}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} U_1 & 0 \\ 0 & U_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \end{bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{bmatrix} D_{11} & 0 \\ 0 & D_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & K_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \end{bmatrix}$$

ou

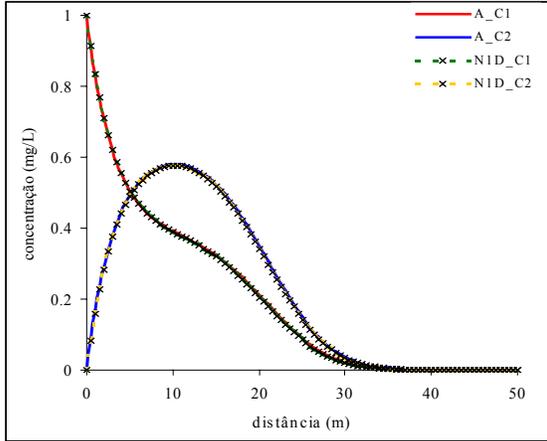
$$\begin{cases} \frac{\partial B_1}{\partial t} + U_1 \frac{\partial B_1}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \right) = 0 \\ \frac{\partial B_2}{\partial t} + U_1 \frac{\partial B_2}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \right) = -K_2 B_2 \end{cases} \quad (5.39)$$

onde $K_1 = 0$ e $K_2 = k_1 + k_2$.

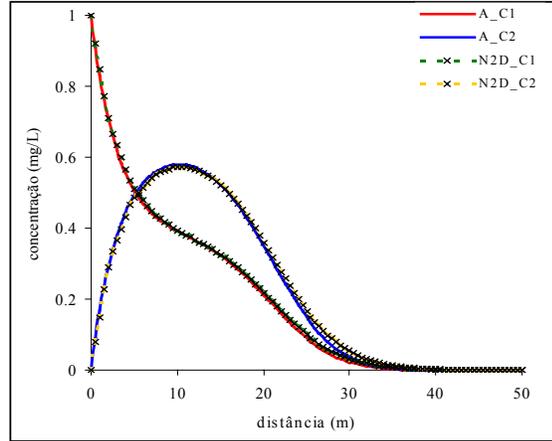
Resolvendo (5.39), obtém-se as soluções de B_1 e de B_2 no domínio transformado. Substituindo estes valores em (5.40), obtido por (5.14), geram-se as soluções das ETR no domínio original C_1 e C_2 ,

$$\begin{cases} C_1 = B_1 - B_2 \\ C_2 = \frac{k_1}{k_2} B_1 + B_2 \end{cases} \quad (5.40)$$

Os resultados de (5.40), usando a primeira situação de condições de fronteira, equações (5.32), e usando a segunda situação de condições de fronteira, equações (5.33) e os valores do Quadro 5.1, encontram-se representados nas Figuras 5.6a-5.6b e 5.7a-5.7b, respectivamente. Nestas figuras, as soluções analíticas encontram-se representadas por A_C1 e A_C2, e as soluções numéricas em uma e duas dimensões por N1D_C1, N1D_C2 e N2D_C1, N2D_C2.

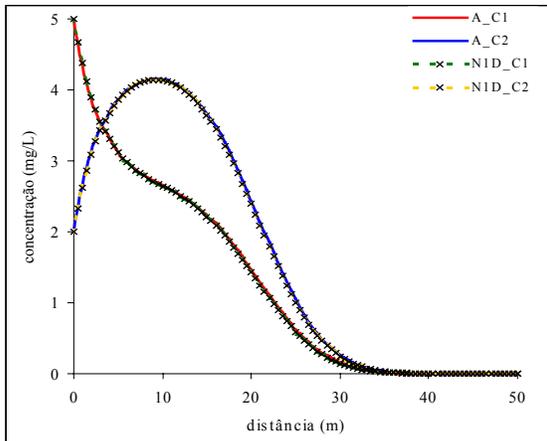


(a) Analíticas e numérica 1D

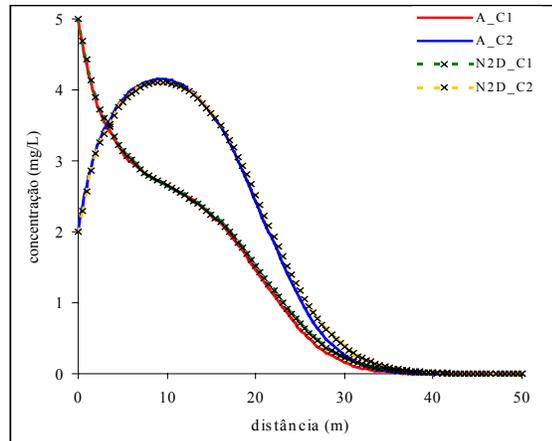


(b) Analíticas e numéricas 2DH

Figuras 5.6a-5.6b: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das duas espécies reativas, usando a primeira situação de condições de fronteira e $Pe \cong 0.5556$



(a) Analíticas e numérica 1D



(b) Analíticas e numéricas 2DH

Figuras 5.7a-5.7b: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das duas espécies reativas, usando a segunda situação de condições de fronteira e $Pe \cong 0.5556$

5.4.2. Esquemas de Reações envolvendo Quatro Espécies

Nesta seção, apresenta-se as soluções das ETR envolvendo quatro espécies reativas acopladas. Usa-se a forma sequencialmente implícita para apresentar as soluções analíticas e numéricas 1D e a forma acoplada para apresentar a soluções numéricas 2DH.

Mostra-se três exemplos de esquemas de reações, onde no primeiro apresenta-se todos os detalhes do desenvolvimento e nos outros dois apenas os resultados. Relembrando que no Apêndice C encontram-se alguns dos cálculos dos exemplos apresentados.

Para os exemplos 5.3-5.4 e 5.5, casos irreversíveis e reversíveis, assume-se que as condições iniciais das quatro espécies são iguais a zero, $C_{10}(x,0) = C_{20}(x,0) = C_{30}(x,0) = C_{40}(x,0) = 0.0 \text{ mgL}^{-1}$, $x \geq 0$, e duas situações para as condições de fronteira, dadas em (5.41) e (5.42).

- Primeira Situação:

$$C_{1p}(0,t) = 1.0 \text{ mgL}^{-1} \text{ e } C_{2p}(0,t) = C_{3p}(0,t) = C_{4p}(0,t) = 0.0 \text{ mgL}^{-1}, \quad (5.41)$$

- Segunda Situação:

$$C_{1p}(0,t) = 1.5, C_{2p}(0,t) = 0.7, C_{3p}(0,t) = 0.5 \text{ e } C_{4p}(0,t) = 1.0 \text{ mgL}^{-1} \quad (5.42)$$

5.4.2.1. Exemplo 5.3: Caso Irreversível em Série

Usa-se neste exemplo modelos numéricos 1D e 2DH (considerando uma das direções nulas) de transporte de poluentes com reações para simular o ciclo do nitrogênio (N). O esquema de reações usada neste ciclo pode ser encontrado no modelo QUAL2E, apresentado no Capítulo 3. As quatro espécies simuladas deste ciclo são o nitrogênio orgânico N_{org} , a amônia NH_3 , o nitrito NO_2 e o nitrato NO_3 . Por simplicidade, define-se $C_1 = N_{org}$, $C_2 = NH_3$, $C_3 = NO_2$ e $C_4 = NO_3$. Assim, o sistema acoplado das reações cinéticas encontra-se representado em (5.43)

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 - k_2 C_2 \\ \frac{dC_3}{dt} = k_2 C_2 - k_3 C_3 \\ \frac{dC_4}{dt} = k_3 C_3 - k_4 C_4 \end{cases}, \quad (5.43)$$

este sistema consiste de um sistema de reações irreversíveis em série envolvendo quatro espécies, cujo esquema é mostrado na Figura 5.8.

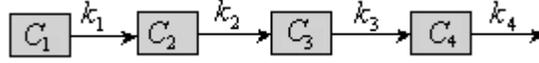


Figura 5.8: Esquema de reações irreversíveis do ciclo do nitrogênio (N)

Este modelo é caracterizado por um campo de velocidade constante $U_1 = 0.2 \text{ md}^{-1}$, coeficiente de dispersão $D_{11} = 0.3 \text{ m}^2\text{d}^{-1}$, e as duas situações de condições de fronteira como apresentada em (5.41) e (5.42). Também, com uma malha de distância de 100 metros, 400 elementos triangulares, 303 nós, $\Delta x_i = 1$ e $tol = 10^{-7}$.

Os parâmetros cinéticos usados nos modelos são $k_1 = 0.02 \text{ d}^{-1}$, $k_2 = 0.01 \text{ d}^{-1}$, $k_3 = 0.05 \text{ d}^{-1}$ e $k_4 = 0.005 \text{ d}^{-1}$. Assim, o modelo 2DH para as 4 ETR pode ser representado na forma matricial como em (5.44)

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} \\ \frac{\partial C_4}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} U_i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & U_i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & U_i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_i} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_i} \\ \frac{\partial C_3}{\partial x_i} \\ \frac{\partial C_4}{\partial x_i} \end{bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x_i} \begin{bmatrix} D_{ii} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_{ii} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D_{ii} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_{ii} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_i} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_i} \\ \frac{\partial C_3}{\partial x_i} \\ \frac{\partial C_4}{\partial x_i} \end{bmatrix} \\
 & = - \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 \\ -k_1 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & k_3 & 0 \\ 0 & 0 & -k_3 & k_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} \quad (5.44)
 \end{aligned}$$

onde

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 \\ -k_1 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & k_3 & 0 \\ 0 & 0 & -k_3 & k_4 \end{bmatrix}, \quad \hat{\mathbf{K}} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 \end{bmatrix} \quad (5.45)$$

os autovalores de \mathbf{K} são os elementos da diagonal principal e também da matriz $\hat{\mathbf{K}}$, como pode ser observado em (5.45). Os respectivos autovetores de k_1 , k_2 , k_3 e k_4 encontram-se representados nas colunas da matriz \mathbf{S} em (5.46)

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{k_1} & 1 & 0 & 0 \\ \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_2)} & -\frac{k_2}{k_2 - k_3} & 1 & 0 \\ -\frac{k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)(k_1 - k_4)} & \frac{k_2 k_3}{(k_2 - k_3)(k_2 - k_4)} & -\frac{k_3}{k_3 - k_4} & 1 \end{bmatrix} \quad (5.46)$$

A matriz \mathbf{S} pode ser invertida obtendo-se \mathbf{S}^{-1} , como em (5.47)

$$\mathbf{S}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{k_1} & 1 & 0 & 0 \\ \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} & \frac{k_2}{k_2 - k_3} & 1 & 0 \\ \frac{k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} & \frac{k_2 k_3}{(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} & \frac{k_3}{k_3 - k_4} & 1 \end{bmatrix} \quad (5.47)$$

Substituindo \mathbf{S}^{-1} na equação dada em (5.7), pode-se obter o conjunto de equações auxiliares, cujas respectivas condições de fronteira no domínio transformado são apresentadas em (5.48)

$$\left\{ \begin{array}{l} B_{1p}(0, t) = C_{1p}(0, t) \\ B_{2p}(0, t) = \frac{k_1}{k_1 - k_2} C_{1p}(0, t) + C_{2p}(0, t) \\ B_{3p}(0, t) = \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} C_{1p}(0, t) + \frac{k_2}{k_2 - k_3} C_{2p}(0, t) + C_{3p}(0, t) \\ B_{4p}(0, t) = -\frac{k_1 k_2 k_3}{(k_4 - k_1)(k_4 - k_2)(k_4 - k_3)} C_{1p}(0, t) + \frac{k_2 k_3}{(k_4 - k_2)(k_4 - k_3)} C_{2p}(0, t) \\ \quad - \frac{k_3}{k_4 - k_3} C_{3p}(0, t) + C_{4p}(0, t) \end{array} \right. \quad (5.48)$$

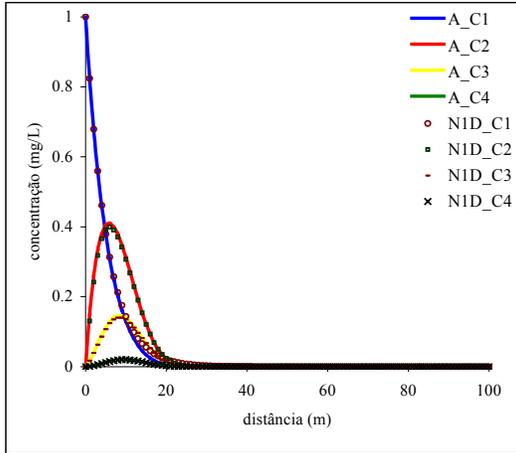
O sistema no domínio transformado torna-se um sistema cujas reações encontram-se na forma desacoplada, como representado em (5.49)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial B_1}{\partial t} + U_i \frac{\partial B_1}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ii} \frac{\partial B_1}{\partial x_i} \right) = -k_1 B_1 \\ \frac{\partial B_2}{\partial t} + U_i \frac{\partial B_2}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ii} \frac{\partial B_2}{\partial x_i} \right) = -k_2 B_2 \\ \frac{\partial B_3}{\partial t} + U_i \frac{\partial B_3}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ii} \frac{\partial B_3}{\partial x_i} \right) = -k_3 B_3 \\ \frac{\partial B_4}{\partial t} + U_i \frac{\partial B_4}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ii} \frac{\partial B_4}{\partial x_i} \right) = -k_4 B_4 \end{array} \right. \quad (5.49)$$

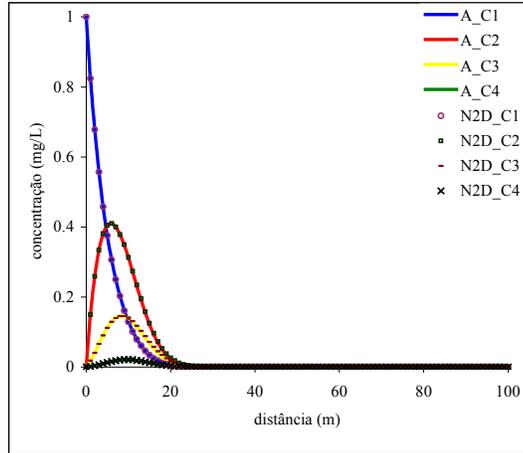
Como neste exemplo considera-se apenas uma das direções, o sistema em (5.49) torna-se um sistema unidimensional, podendo-se obter as soluções analíticas usando a equação (5.19) e considerando $R = 0$. Para os modelos numéricos 1D e 2DH usa-se MEF. Obtidas as soluções analíticas e numéricas, gera-se um sistema de solução envolvendo quatro soluções do tipo B_{iETRC} $i = 1,4$ no domínio transformado. Usa-se (5.14) para obter as soluções das ETR no domínio original C_{iETRC} , como representadas em (5.50)

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1(x_1, t) = B_1(x_1, t) \\ C_2(x_1, t) = -\frac{k_1}{k_1 - k_2} B_1(x_1, t) + B_2(x_1, t) \\ C_3(x_1, t) = \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)} B_1(x_1, t) - \frac{k_2}{k_2 - k_3} B_2(x_1, t) + B_3(x_1, t) \\ C_4(x_1, t) = -\frac{k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)(k_1 - k_4)} B_1(x_1, t) + \frac{k_2 k_3}{(k_2 - k_3)(k_2 - k_4)} B_2(x_1, t) \\ \quad - \frac{k_3}{k_3 - k_4} B_3(x_1, t) + B_4(x_1, t) \end{array} \right. \quad (5.50)$$

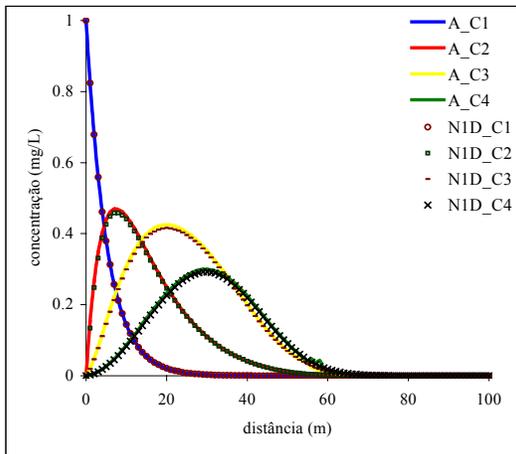
Os resultados de (5.50), usando a primeira situação de condições de fronteira, equações (5.41) e usando a segunda situação de condições de fronteira, equações (5.42), encontram-se representados nas Figuras 5.9a-5.9d e 5.10a-5.10d, respectivamente. Nestas figuras, as soluções analíticas encontram-se representadas por A_Ci , e as soluções numéricas 1D e 2DH por $N1D_Ci$ e $N2D_Ci$ ($i = 1,4$). O tempo de simulação encontra-se especificado nos itens (a)-(d) de cada figura.



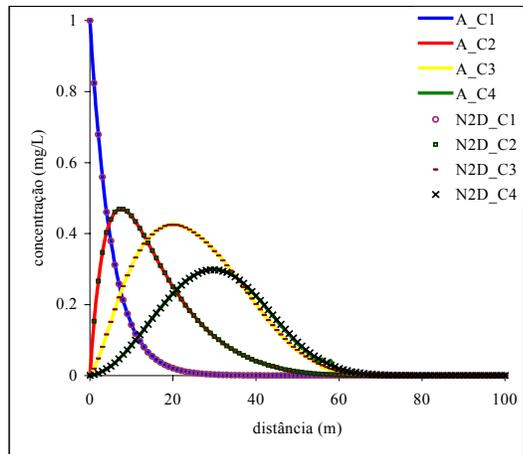
(a) $t = 50$ dias – Analítica e 1D



(b) $t = 50$ dias – Analítica e 2DH

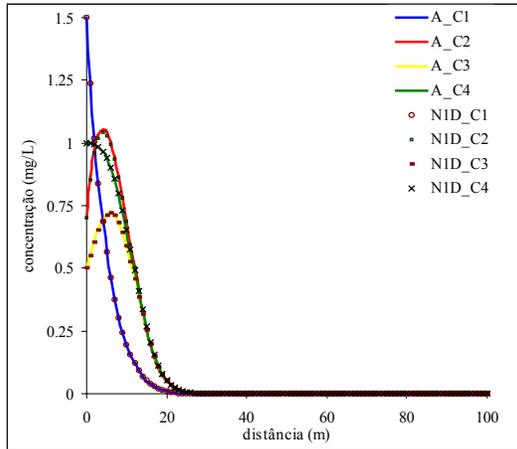


(c) $t = 200$ dias – Analítica e 1D

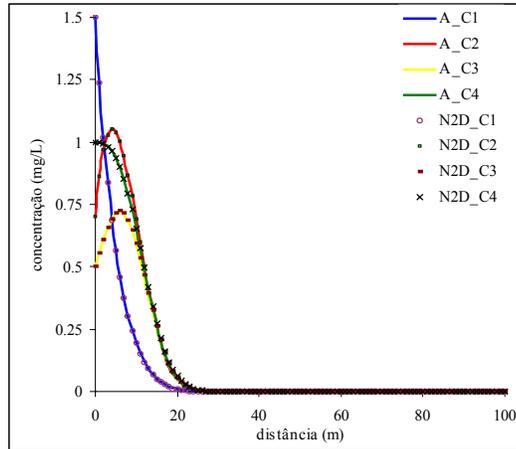


(d) $t = 200$ dias – Analítica e 2DH

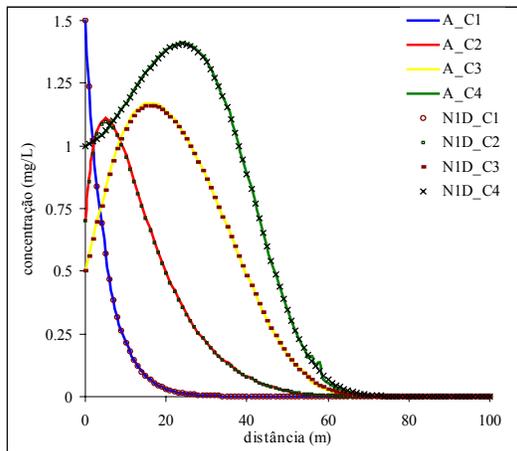
Figuras 5.9a-5.9d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a primeira situação de condições de fronteira e $Pe \cong 0.6667$



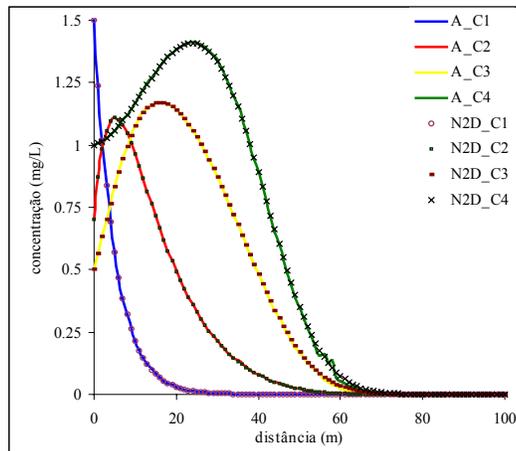
(a) $t = 50$ dias – Analítica e 1D



(b) $t = 50$ dias – Analítica e 2DH



(c) $t = 200$ dias – Analítica e 1D



(d) $t = 200$ dias – Analítica e 2DH

Figuras 5.10a-5.10d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a segunda situação de condições de fronteira e $Pe \cong 0.6667$

5.4.2.2. Exemplo 5.4: Caso Irreversível em Série e Paralelo

O sistema para o Exemplo 5.4 consiste de um esquema de reações irreversíveis em série e em paralelo envolvendo quatro espécies reativas, como representado na Figura 5.11.

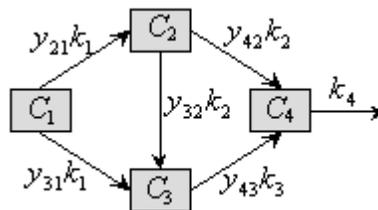


Figura 5.11: Esquema de reações irreversíveis em série e em paralelo

O sistema de equações de reações acoplado, referente ao esquema da Figura 5.11 encontra-se representado em (5.51)

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \\ \frac{dC_2}{dt} = y_{21} k_1 C_1 - k_2 C_2 \\ \frac{dC_3}{dt} = y_{31} k_1 C_1 + y_{32} k_2 C_2 - k_3 C_3 \\ \frac{dC_4}{dt} = y_{42} k_2 C_2 + y_{43} k_3 C_3 - k_4 C_4 \end{cases} \quad (5.51)$$

onde a matriz \mathbf{K} e a matriz diagonalizada $\hat{\mathbf{K}}$ encontram-se representada em (5.52)

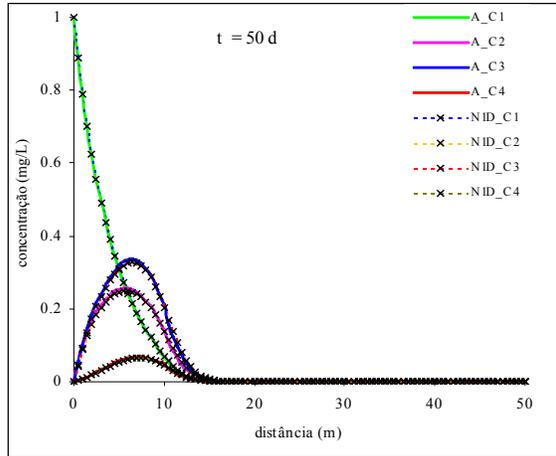
$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 \\ -y_{21}k_1 & k_2 & 0 & 0 \\ -y_{31}k_1 & -y_{32}k_2 & k_3 & 0 \\ 0 & -y_{42}k_2 & -y_{43}k_3 & k_4 \end{bmatrix} \quad \hat{\mathbf{K}} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 \end{bmatrix} \quad (5.52)$$

Devido ao sistema em (5.51) representar um sistema irreversível, os elementos da matriz diagonal $\hat{\mathbf{K}}$ são os elementos da diagonal principal de \mathbf{K} , isto é são k_1 , k_2 , k_3 e k_4 . Assim, o sistema das ETR deste exemplo pode ser representado de maneira similar ao Exemplo 5.3, diferindo apenas nas variáveis auxiliares e consequentemente nas condições de fronteira do domínio transformado.

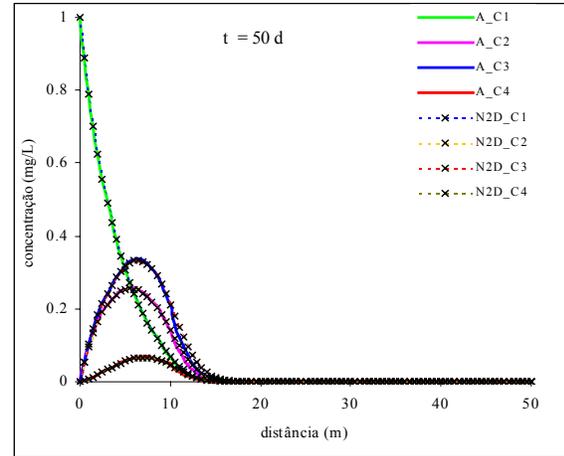
Usa-se na simulação numérica deste exemplo $U_1 = 0.2 \text{ md}^{-1}$, $D_{11} = 0.05 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ e as duas situações de condições de fronteira dada em (5.41) e (5.42). A malha é a mesma utilizada nos Exemplos 5.1 e 5.2. Os parâmetros cinéticos são $k_1 = 0.05 \text{ d}^{-1}$, $k_2 = 0.02 \text{ d}^{-1}$, $k_3 = 0.01 \text{ d}^{-1}$ e $k_4 = 0.08 \text{ d}^{-1}$, e os valores estequiométricos são $y_{21} = 0.5$, $y_{31} = 0.5$, $y_{32} = 0.3$, $y_{42} = 0.7$ e $y_{43} = 1.0$.

Os resultados numéricos 1D são obtidos usando a forma de solução acoplada, e os resultados analíticos e numéricos 2DH, considerando uma das direções nula, são obtidos usando a forma sequencialmente implícita. Estes resultados encontram-se apresentados nas Figuras 5.12a-5.12d e 5.13a-5.13d, usando a primeira situação de condições de fronteira, equações (5.41) e usando a segunda situação de condições de fronteira,

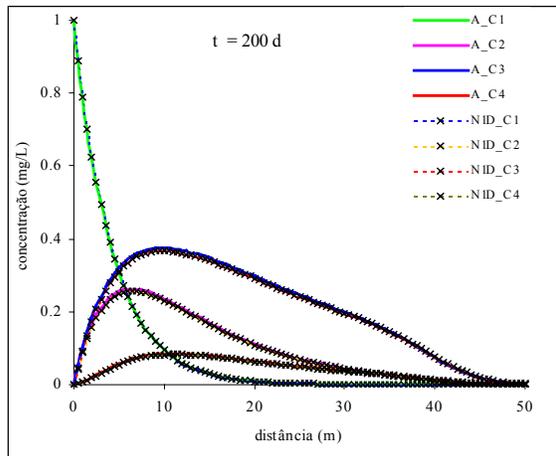
equações (5.42), respectivamente. Nestas figuras, as soluções analíticas encontram-se representadas por A_{Ci} , e as soluções numéricas 1D e 2DH por $N1D_{Ci}$ e $N2D_{Ci}$ ($i=1,4$). O tempo de simulação encontra-se especificado nos itens (a)-(d) de cada figura.



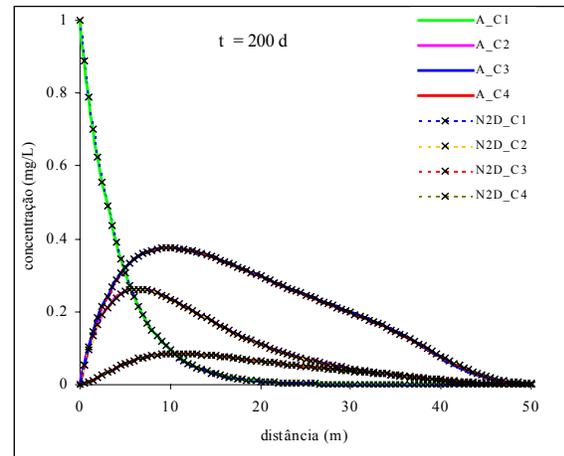
(a) $t = 50$ dias – Analítica e 1D



(b) $t = 50$ dias – Analítica e 2DH

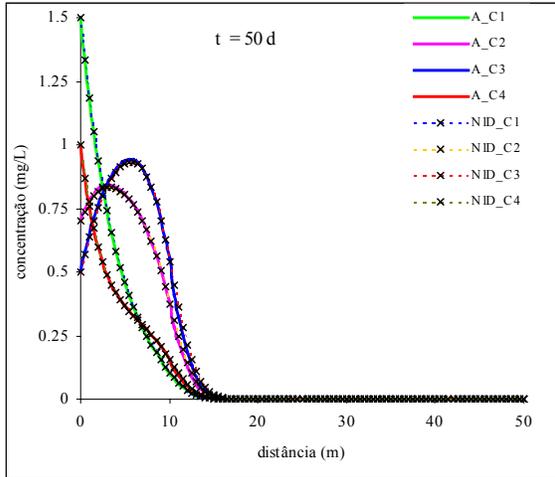


(c) $t = 200$ dias – Analítica e 1D

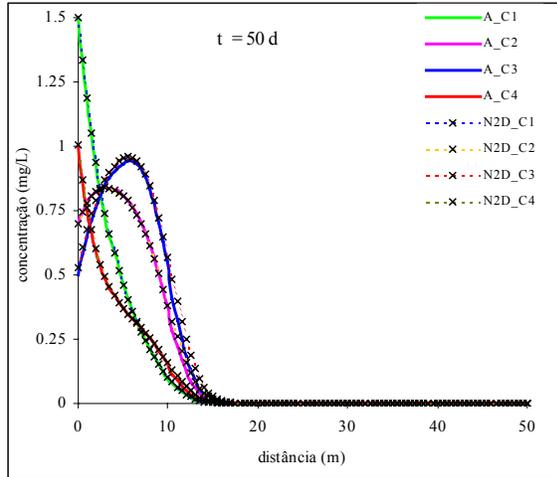


(d) $t = 200$ dias – Analítica e 2DH

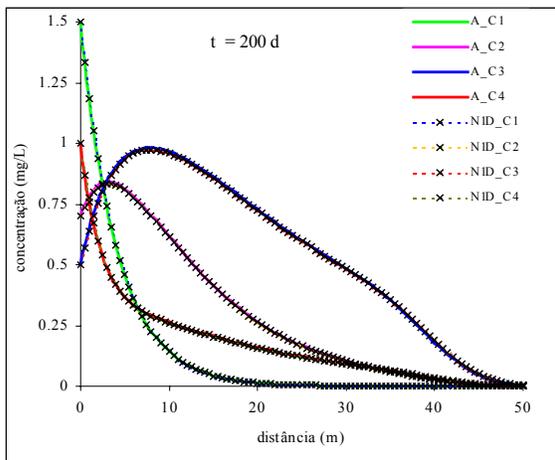
Figuras 5.12a-5.12d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a primeira situação de condições de fronteira e $Pe = 2$



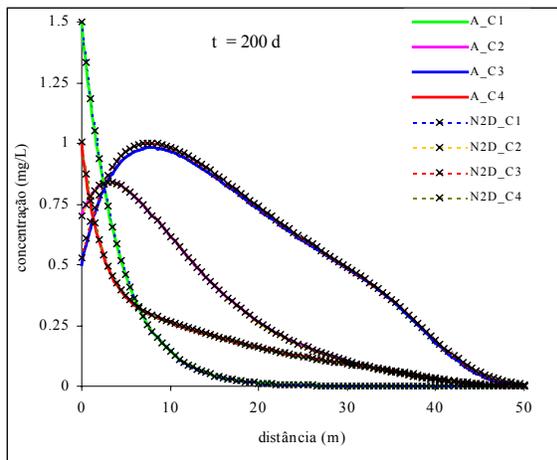
(a) $t = 50$ dias – Analítica e 1D



(b) $t = 50$ dias – Analítica e 2DH



(c) $t = 200$ dias – Analítica e 1D



(d) $t = 200$ dias – Analítica e 2DH

Figuras 5.13a-5.13d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a segunda situação de condições de fronteira e $Pe = 2$

5.4.2.3. Exemplo 5.5: Caso Irreversível e Reversível em Série e Paralelo

Para o Exemplo 5.5, o sistema de reações, representado pelo esquema envolvendo tanto reações irreversíveis quanto reversíveis em série e paralelo, utilizando quatro espécies reativas, encontra-se apresentado na Figura 5.14,

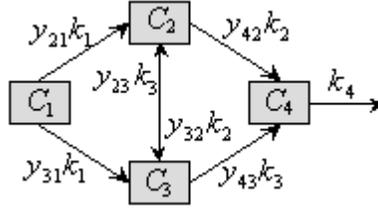


Figura 5.14: Esquema de reações irreversíveis e reversíveis em série e em paralelo

O sistema acoplado das reações, Figura 5.14, encontra-se descrito em (5.53)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \\ \frac{dC_2}{dt} = y_{21} k_1 C_1 - k_2 C_2 + y_{23} k_3 C_3 \\ \frac{dC_3}{dt} = y_{31} k_1 C_1 + y_{32} k_2 C_2 - k_3 C_3 \\ \frac{dC_4}{dt} = y_{42} k_2 C_2 + y_{43} k_3 C_3 - k_4 C_4 \end{array} \right. \quad (5.53)$$

cuja matriz \mathbf{K} e $\hat{\mathbf{K}}$ encontram-se representadas em (5.54)

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 \\ -y_{21} k_1 & k_2 & -y_{23} k_3 & 0 \\ -y_{31} k_1 & -y_{32} k_2 & k_3 & 0 \\ 0 & -y_{42} k_2 & -y_{43} k_3 & k_4 \end{bmatrix} \quad (5.54)$$

Observa-se que nos Exemplos 5.3 e 5.4 as matrizes \mathbf{K} (equações 5.45 e 5.52), são matrizes triangulares inferiores, logo obter os autovalores e os respectivos autovetores usando o *software* Maple, torna-se relativamente simples. O mesmo não ocorre com a matriz \mathbf{K} deste exemplo, como pode ser observado na equação (5.54). Desta forma, para simplificar os cálculos, os autovalores e os respectivos autovetores, assim como as matrizes \mathbf{S} , \mathbf{S}^{-1} e $\hat{\mathbf{K}}$, são calculados, por meio do *software* Maple, usando a matriz \mathbf{K} , como apresentada em (5.55)

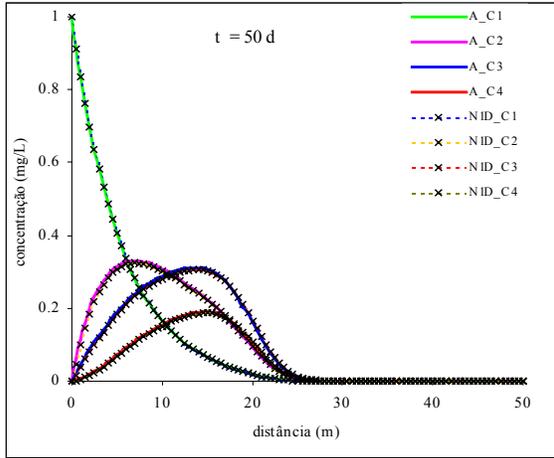
$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} 0.075 & 0 & 0 & 0 \\ -0.05625 & 0.05 & -0.004 & 0 \\ -0.1875 & -0.025 & 0.02 & 0 \\ 0 & -0.025 & -0.016 & 0.045 \end{bmatrix} \quad (5.55)$$

onde atribuiu-se os valores dos parâmetros cinéticos $k_1 = 0.075 \text{ d}^{-1}$, $k_2 = 0.05 \text{ d}^{-1}$, $k_3 = 0.02 \text{ d}^{-1}$ e $k_4 = 0.045 \text{ d}^{-1}$ e os valores estequiométricos $y_{21} = 0.75$, $y_{31} = 0.25$, $y_{32} = 0.5$, $y_{42} = 0.5$, $y_{23} = 0.2$ e $y_{43} = 0.8$, resultando na matriz diagonal $\hat{\mathbf{K}}$ apresentada em (5.56)

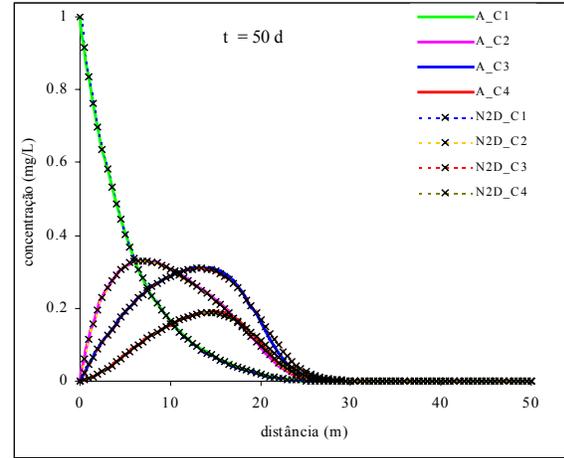
$$\hat{\mathbf{K}} \cong \begin{bmatrix} 0.053028 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.075 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.045 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.016972 \end{bmatrix} \quad (5.56)$$

Observa-se que o sinal de igual aproximadamente, em (5.56), refere-se aos dois parâmetros que foram aproximados, sendo $K_1 \cong 0.053028$, $K_2 = 0.075$, $K_3 = 0.045$ e $K_4 \cong 0.016972$.

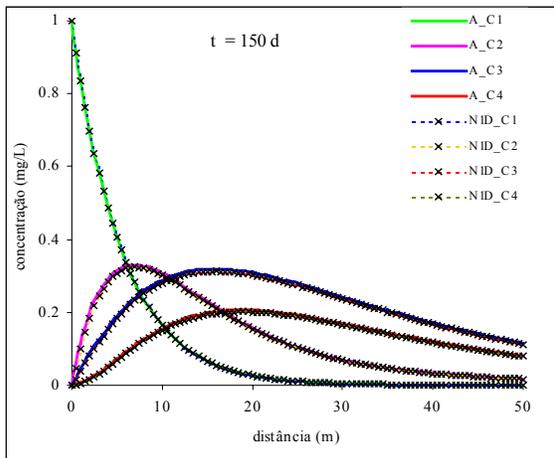
Usou-se neste exemplo os mesmos valores para os coeficientes de velocidade e difusão do Exemplo 5.4, considerando apenas a primeira situação de condições de fronteira dada em (5.41). Os resultados numéricos e analíticos encontram-se apresentados nas Figuras 5.15a-5.15d. Nestas figuras, as soluções analíticas encontram-se representadas por A_Ci, e as soluções numéricas 1D e 2DH por N1D_Ci e N2D_Ci ($i=1,4$). O tempo de simulação encontra-se especificado nos itens (a)-(d) de cada figura.



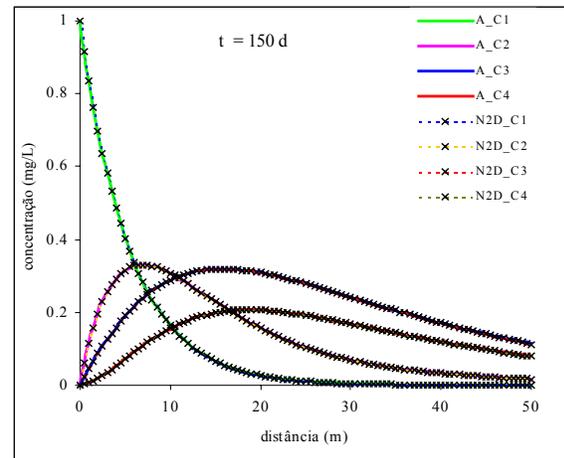
(a) $t = 50$ dias – Analítica e 1D



(b) $t = 50$ dias – Analítica e 2DH



(c) $t = 150$ dias – Analítica e 1D



(d) $t = 150$ dias – Analítica e 2DH

Figuras 5.15a-5.15d: Comparação entre os resultados analíticos e numéricos 1D e 2DH das quatro espécies reativas, usando a primeira situação de condições de fronteira e $Pe = 2$

5.5. Simulações Numéricas do Modelo 2DH

Para as simulações numéricas do modelo 2DH, utiliza-se geometrias e campos de velocidades diferentes, de tal forma a avaliar a teoria apresentada, referente ao desacoplamento dos sistemas de equações apresentado anteriormente. Observou-se que o modelo numérico 2DH, considerando uma das direções nula, corresponde com os modelos analítico e numérico 1D. Agora, apresenta-se resultados de simulações usando campos de velocidades não uniformes (velocidades diferentes) e uniformes (constantes), mostra-se ainda alguns resultados comparativos usando os modelos numéricos 2DH na forma acoplada e desacoplada.

Todos os resultados a serem apresentados foram obtidos usando o *software* MAPLE 7.0, MathCad 2000, o gerador de malha Mtool versão 4.0, o visualizador View3D e os programas implementados em Fortran.

5.5.1. Transporte de Poluentes envolvendo duas Espécies (Campo não Uniforme)

Para este exemplo utiliza-se o esquema de reações irreversíveis em série, apresentado na Figura 5.1, e o sistema de reações dos processos cinéticos como dado em (5.57)

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 - k_2 C_2 \end{cases} \quad (5.57)$$

onde C_1 e C_2 representam as concentrações das duas espécies a ser transportada, k_1 e k_2 são parâmetros cinéticos lineares, os coeficientes estequiométricos são considerados iguais a um e os termos de fontes externos são nulos.

A geometria utilizada para este exemplo corresponde a uma canal com uma geometria retangular, como mostra a Figura 5.16. O ponto de lançamento da fonte contínua encontra-se localizado na fronteira aberta na lateral esquerda ($x_1 = 0$ m e $x_2 = 0 - 0.4$ m). A malha de elementos finitos usada consiste de 2880 elementos triangulares e 1557 pontos nodais, $\Delta x_i = 0.05$ e $tol = 10^{-7}$.

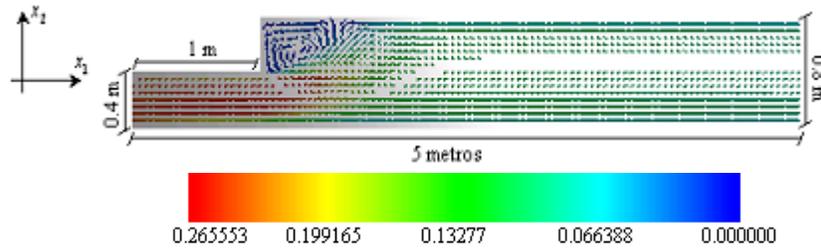
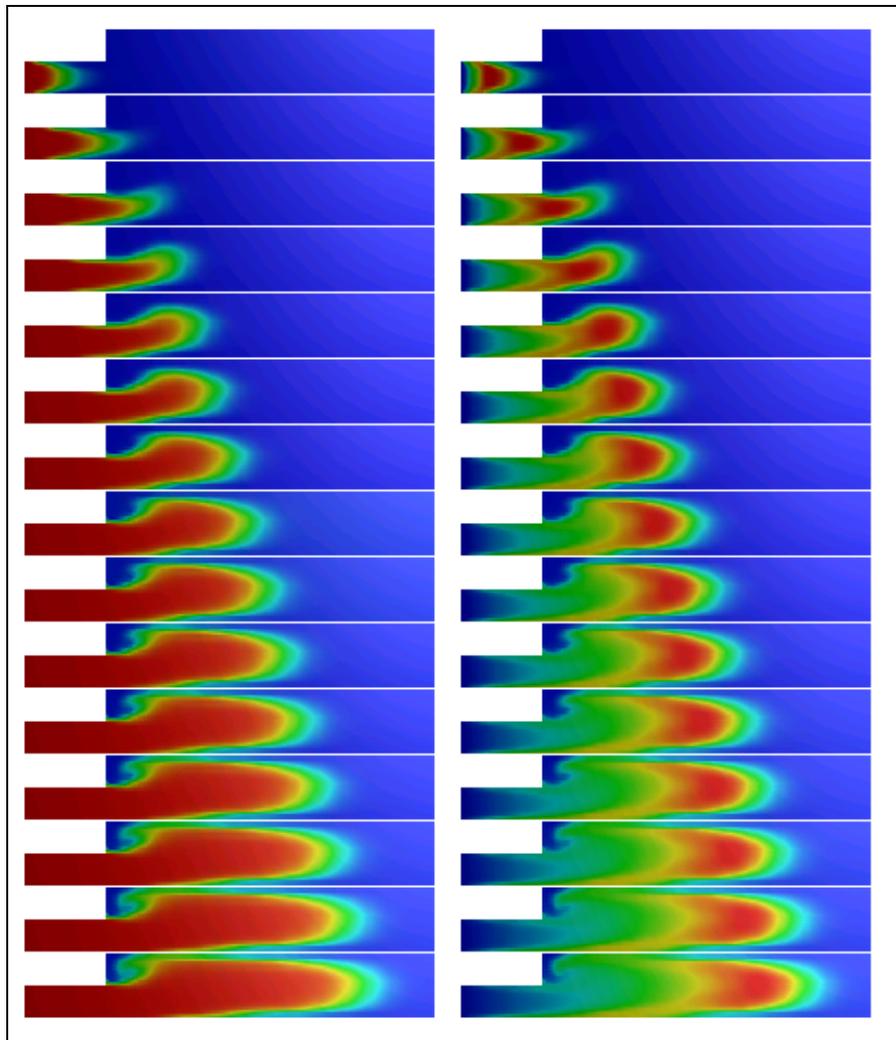


Figura 5.16: Geometria e campo de velocidade usados na simulação

Assume-se que as condições iniciais das duas espécies são iguais a zero, $C_{10}(x_1,0) = C_{20}(x_1,0) = 0.0 \text{ mgL}^{-1}$, $x \geq 0$, e as condições de fronteira como em (5.32). Considera-se ainda, um campo de velocidade não uniforme, como pode ser observado na Figura 5.16. Os valores das velocidades, obtidos por um modelo hidrodinâmico, resolvido usando métodos de elementos finitos estabilizados, variam entre $0.26553 - 0.0 \text{ ms}^{-1}$, (ROMEIRO *et al.*, 2000), tendo uma velocidade maior nos pontos de lançamento, como pode ser verificado na Figura 5.16. Neste exemplo não considerou-se os valores da difusão, logo o modelo é predominantemente advectivo. Quanto aos parâmetros cinéticos, usou-se $k_1 = 0.0005 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.0002 \text{ s}^{-1}$ e os valores estequiométricos iguais a um.

Os resultados das simulações, usando o modelo 2DH acoplado, das duas espécies C_1 e C_2 , com uma evolução temporal de dois em dois segundos, encontram-se apresentados na Figuras 5.17a e 5.17b, com um tempo de simulação total de 30 segundos.

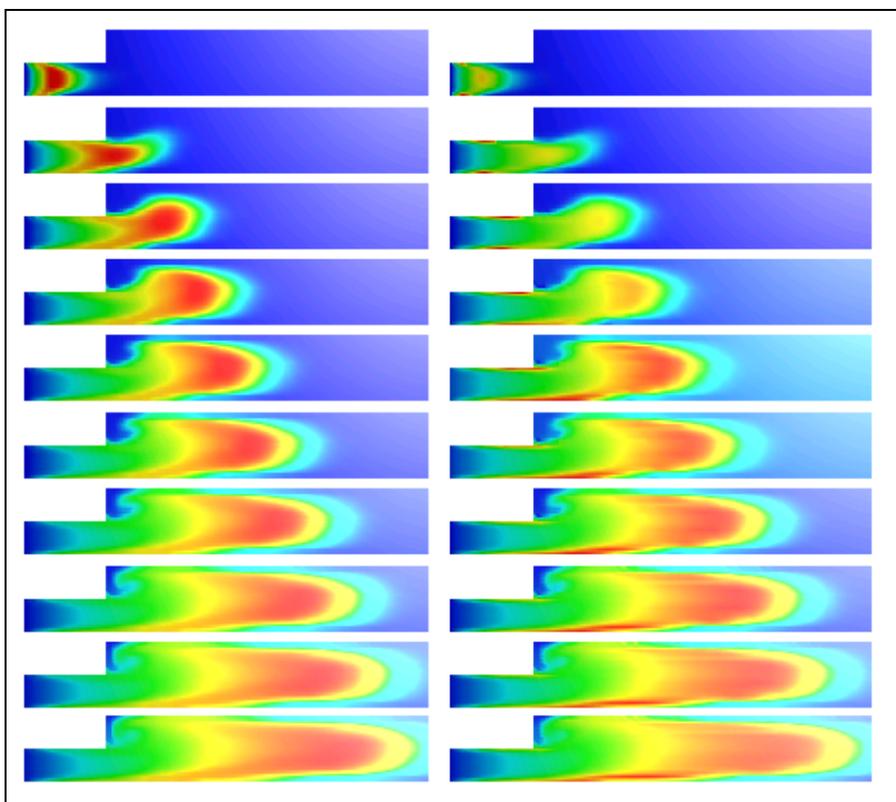


(a) Espécie C_1

(b) Espécie C_2

Figuras 5.17a e 5.17b: Evolução temporal, de dois em dois segundos, das duas espécies

Também apresenta-se nas Figuras 5.18a e 5.18b, uma comparação dos resultados do transporte da segunda espécie usando o modelo 2DH acoplado e desacoplado na forma sequencialmente implícita. Neste caso, devido ao campo de velocidade ser não uniforme, o valor da concentração se perde no início do transporte ao usar o modelo desacoplado na forma sequencialmente implícita, Figura 5.18b. Aproximadamente 2,5 metros após o lançamento, onde o campo começa a ficar mais uniforme, como pode ser observado na Figura 5.16, os resultados usando os dois modelos se aproximam mais, como pode ser verificado na Figuras 5.18a e 5.18b.



(a) Resultados usando o modelo 2DH acoplado (b) Resultados usando o modelo 2DH desacoplado

Figuras 5.18a e 5.18b: Comparação dos resultados do transporte da segunda espécie usando o modelo 2DH acoplado e desacoplado na forma sequencialmente implícita

5.5.2. Transporte de Poluentes envolvendo duas Espécies (Campo Uniforme)

Utiliza-se neste exemplo o mesmo esquema de reações irreversíveis em série, apresentado na Figura 5.1, e o sistema de reações dos processos cinéticos dado em (5.57).

A geometria utilizada corresponde a uma seção retangular com comprimento de 120 metros e largura de 30 metros, com uma fonte de lançamento contínua de matéria orgânica localizada na parte superior à esquerda ($x_1 = 15 - 30$ m e $x_2 = 27 - 30$ m). A malha de elementos finitos usada encontra-se mais refinada nas proximidades da região de lançamento, consistindo de 580 elementos triangulares e 330 pontos nodais, como pode ser observado na Figura 5.19.

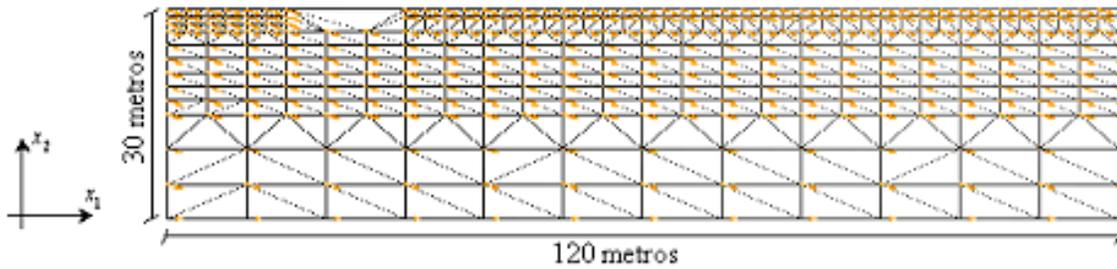
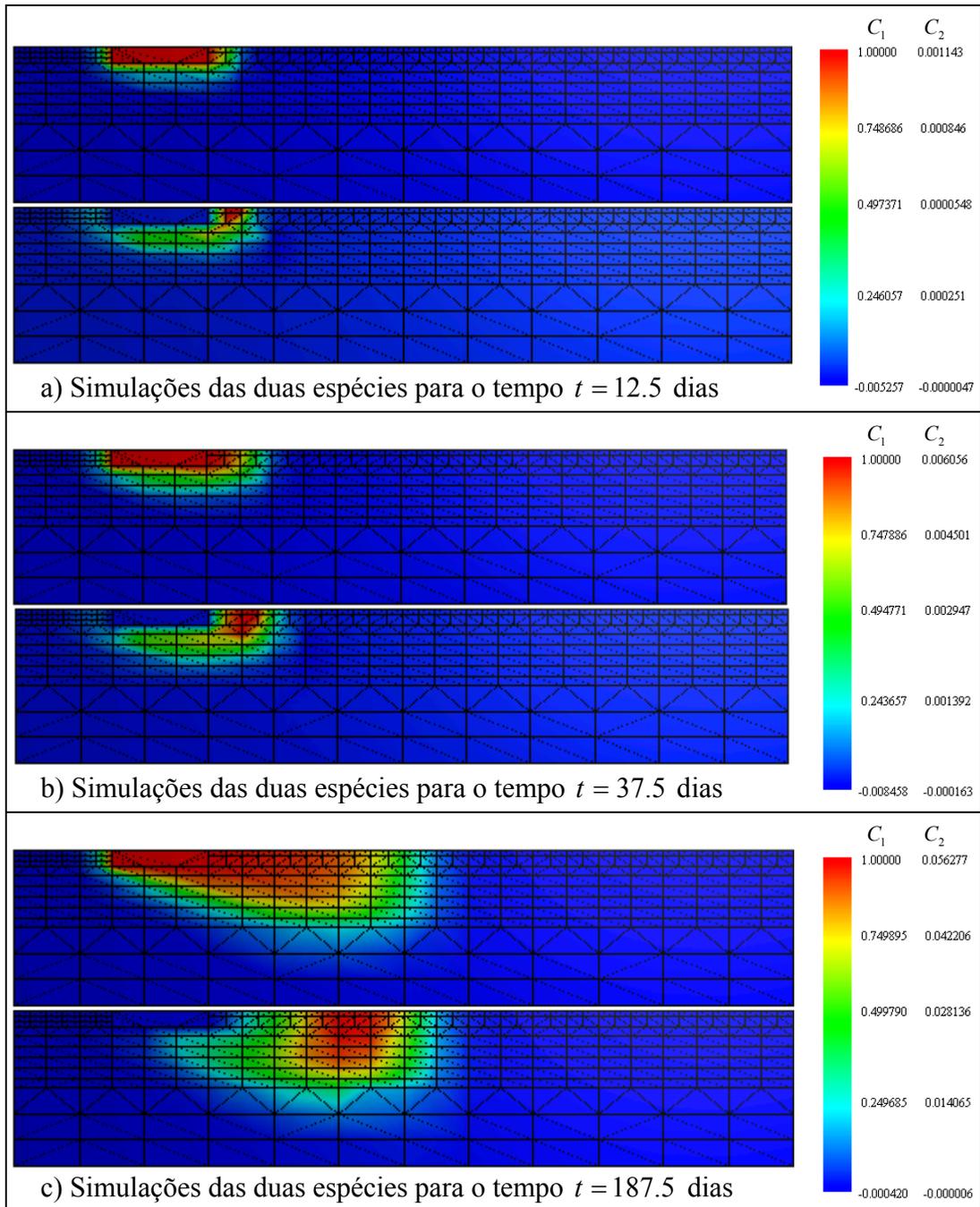


Figura 5.19: Geometria e malha de elementos finitos usadas na simulação

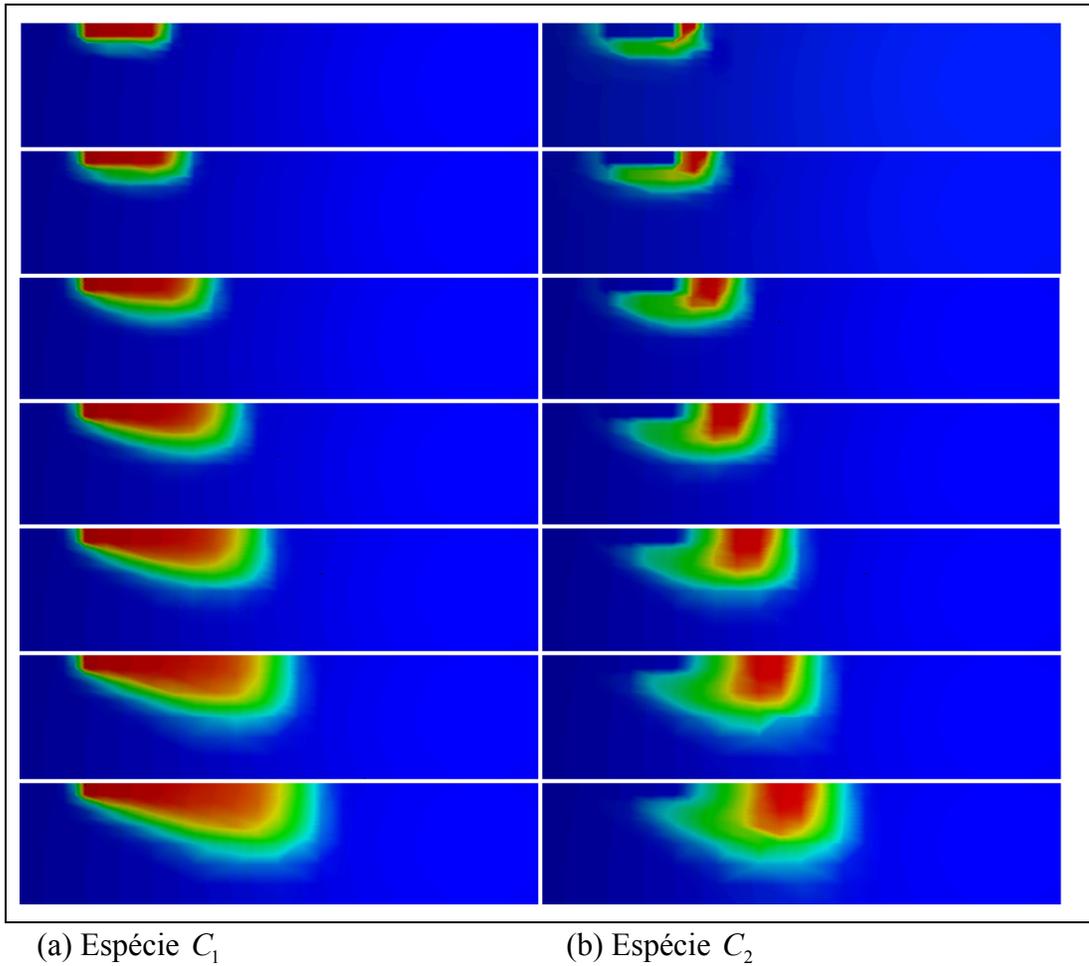
Assume-se que as condições iniciais das duas espécies são iguais a zero, $C_{1i}(x_1,0) = C_{2i}(x_1,0) = 0.0 \text{ mgL}^{-1}$, $x \geq 0$, as condições de fronteira como em (5.32), $k_1 = 0.0005 \text{ d}^{-1}$, $k_2 = 0.0002 \text{ d}^{-1}$, e os valores estequiométricos iguais a um. Usa-se na simulação numérica deste modelo, velocidades constantes nas direções x_1 e x_2 , sendo $U_1 = 0.15$ e $U_2 = -0.05 \text{ md}^{-1}$, respectivamente, considerando-se a difusão $D_{11} = 0.018$ e $D_{22} = 0.0 \text{ m}^2\text{d}^{-1}$.

Os resultados das simulações das duas espécies, C_1 e C_2 , usando o modelo numérico 2DH acoplado, encontram-se apresentados na Figuras 5.20a-5.20c, assim como a variação da concentração destas espécies nos tempos $t = 12.5$, $t = 37.5$ e $t = 187.5$ dias.



Figuras 5.20a-5.20c: Resultados das simulações das duas espécies em três tempos distintos

Nas Figuras 5.21a e 5.21b, apresentam-se os resultados das simulações, do mesmo exemplo, sem a malha e considerando intervalos de tempos menores, $t = 12.5$, 37.5 , 75 , 112.5 , 150.5 , 187.5 e 200 dias, respectivamente, de tal forma observar melhor a evolução temporal e espacial da pluma de poluentes, das duas espécies.



(a) Espécie C_1

(b) Espécie C_2

Figuras 5.21a e 5.21b: Evolução temporal e espacial das duas espécies

CAPÍTULO 6 – TÉCNICAS DE LINEARIZAÇÃO

As soluções analíticas desenvolvidas para descrever o transporte unidimensional de poluentes são aplicadas apenas quando os sistemas das equações dos processos das reações cinéticas são lineares. Mas, muitas vezes, as equações destes sistemas não são lineares, expressadas por equações do tipo *Monod*, como pode ser observado nos modelos biogeoquímicos apresentados no Capítulo 3. Mesmo assim, é comum encontrar na literatura o uso de reações lineares na modelagem, pois sabe-se que a não linearidade destes sistemas resulta em custos adicionais em relação a modelagem computacional do transporte de poluentes envolvendo n espécies reativas. Assim, neste capítulo, propõe-se duas técnicas de linearização como uma alternativa para reduzir estes custos computacionais. A primeira técnica encontra-se relacionada com a redução do número de variáveis no modelo, buscando o equilíbrio entre as variáveis de estado, ou seja escreve-se as variáveis rápidas em função das variáveis lentas, reduzindo assim o número de variáveis e equações do modelo. A segunda consiste em expandir em série de Taylor os termos dos processos das reações cinéticas não lineares, gerando uma equação linear (ROMEIRO, *et al.* 2002).

Mesmo estando o sistema de equações dos processos cinéticos linearizados, o acoplamento permanece dificultando ainda a implementação computacional. Para contornar esta dificuldade utiliza-se a forma de desacoplamento sequencialmente implícita, apresentada no Capítulo 5, observando as restrições sobre os campos de velocidades. Para validar a técnica de linearização e o desacoplamento em um modelo de transporte de poluentes envolvendo n espécies reativas, utiliza-se o modelo teste, apresentado no Capítulo 3.

6.1 Apresentação de Duas Técnicas de Linearização

Para mostrar as duas técnicas de linearização utiliza-se o ciclo do carbono (C), representado no modelo ASM1, Figura 3.5. Dentro deste ciclo, considera-se apenas a biomassa heterotrófica, X_H , a matéria orgânica particulada, X_S , e solúvel, S_S . A matéria orgânica solúvel S_S é consumida por X_H e é formada pela hidrólise da matéria orgânica particulada. Por sua vez, X_S compreende moléculas grandes, formadas pelo decaimento de X_H . Como se pode observar, as reações neste ciclo são do tipo reversível, $X_H \rightleftharpoons X_S + S_S$.

As variações das concentrações em X_H , X_S e S_S , obtidas utilizando a Tabela 3.3, encontram-se descritas nas equações (6.1)-(6.3)

$$\frac{dX_H}{dt} = \mu_H \left(\frac{S_o}{K_o + S_o} \right) \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) X_H - b_H X_H \quad (6.1)$$

$$\frac{dS_S}{dt} = -\frac{1}{Y_H} \mu_H \left(\frac{S_o}{K_o + S_o} \right) \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) X_H + K_h f_h \left(\frac{X_S/X_H}{K_x + X_S/X_H} \right) X_H \quad (6.2)$$

$$\frac{dX_S}{dt} = -K_h f_h \left(\frac{X_S/X_H}{K_x + X_S/X_H} \right) X_H + (1 - f_p) b_H X_H \quad (6.3)$$

onde $f_h = \left(\frac{S_o}{K_o + S_o} \right) + \eta_h \left(\frac{S_{no}}{K_{no} + S_{no}} \right) \left(\frac{K_o}{K_o + S_o} \right)$.

6.1.1 Linearização Reduzindo o Número de Variáveis no Modelo

Para derivar o modelo reduzido, supõe-se que a bactéria heterotrófica e a matéria orgânica dissolvida alcançam rapidamente o nível de equilíbrio. Pode-se então escrever a matéria orgânica particulada em função destas duas outras variáveis, reduzindo desta forma o número de variáveis e as equações do modelo, passando de três para uma e tornando o modelo resultante linear em função apenas da variável X_S (MASLIEV, *et al.*, 1995).

De acordo com os princípios gerais da dinâmica de um sistema, alcança-se o quase-equilíbrio nos pontos onde a derivada no tempo, da respectível variável, encontra-se igual a zero. Para as variáveis em equilíbrio, usa-se a notação asterísco (*).

A condição de equilíbrio para a bactéria heterotrófica cuja equação governante encontra-se representada em (6.1), é dada por

$$\mu_H \left(\frac{S_o}{K_o + S_o} \right) \left(\frac{S_s^*}{K_s + S_s^*} \right) X_H^* = b_H X_H^* \quad (6.4)$$

onde os processos de decaimento e crescimento são compensados um pelo outro. Para a matéria orgânica solúvel, a condição de equilíbrio é dada de forma similar, logo (6.2) torna-se

$$-\frac{1}{Y_H} \mu_H \left(\frac{S_o}{K_o + S_o} \right) \left(\frac{S_s^*}{K_s + S_s^*} \right) X_H^* + K_h f_h \left(\frac{X_s}{K_x + X_s/X_H^*} \right) = 0 \quad (6.5)$$

Substituindo (6.4), em (6.5), tem-se

$$-\frac{1}{Y_H} b_H X_H^* + K_h f_h \left(\frac{X_s}{K_x + X_s/X_H^*} \right) = 0. \quad (6.6)$$

De (6.6), segue que a biomassa heterotrófica encontra-se em equilíbrio quando satisfaz a equação (6.7)

$$X_H^* = \frac{X_s}{K_x} \left(\frac{K_h f_h Y_H}{b_H} - 1 \right). \quad (6.7)$$

Substituindo (6.7) em (6.3), obtém-se a redução do modelo não linear de três variáveis para o modelo linear de uma variável, onde

$$\frac{dX_s}{dt} = -K_h f_h \left(\frac{X_s}{K_x + X_s / \left(\frac{X_s}{K_x} \left(\frac{K_h f_h Y_H}{b_H} - 1 \right) \right)} \right) + (1 - f_p) b_H \frac{X_s}{K_x} \left(\frac{K_h f_h Y_H}{b_H} - 1 \right). \quad (6.8)$$

Simplificando (6.8), obtém-se

$$\frac{dX_s}{dt} = -\frac{b_H}{K_x} \left(\frac{K_h f_h Y_H}{b_H} - 1 \right) \left(\frac{1}{Y_H} - (1 - f_p) \right) X_s. \quad (6.9)$$

A equação (6.9) representa a equação do processo cinético linearizado por redução das variáveis, ou simplesmente a equação cinética do modelo ASM1 Reduzido.

6.1.2 Linearização usando a Expansão de Taylor

Para obter uma equação linear do processo cinético em termo da variável X_S , no modelo ASM1, usa-se a expansão de Taylor em torno desta variável, no termo não linear

$\left(\frac{X_S}{K_x X_H + X_S}\right)$, obtendo-se

$$\begin{aligned} \left(\frac{X_S}{K_x X_H + X_S}\right) \Big|_{\bar{X}_S} &= \left(\frac{\bar{X}_S}{K_x X_H + \bar{X}_S}\right) + \left[\frac{1}{K_x X_H + \bar{X}_S} - \frac{\bar{X}_S}{(K_x X_H + \bar{X}_S)^2} \right] (X_S - \bar{X}_S) \\ &= \left(\frac{K_x X_H}{(K_x X_H + \bar{X}_S)^2}\right) X_S + \left(\frac{\bar{X}_S}{K_x X_H + \bar{X}_S}\right)^2 \end{aligned} \quad (6.10)$$

onde \bar{X}_S representa a concentração da matéria orgânica particulada no instante de referência.

Substituindo (6.10) em (6.3), obtém-se

$$\frac{dX_S}{dt} = -K_h f_h \left(\left(\frac{K_x X_H}{(K_x X_H + \bar{X}_S)^2}\right) X_S + \left(\frac{\bar{X}_S}{K_x X_H + \bar{X}_S}\right)^2 \right) X_H + (1 - f_p) b_H X_H$$

ou

$$\frac{dX_S}{dt} = -K_h f_h K_x \left(\frac{X_H}{K_x X_H + \bar{X}_S}\right)^2 X_S + \left[(1 - f_p) b_H - K_h f_h \left(\frac{\bar{X}_S}{K_x X_H + \bar{X}_S}\right)^2 \right] X_H \quad (6.11)$$

A equação (6.11) representa a equação do processo cinético linearizado, usando a expansão de Taylor ou, a equação cinética do modelo ASM1 Taylor. Observa-se que nesta equação apareceu um termo que não depende de X_S .

6.2 Comparação das Técnicas de Linearização usando Modelos 1D de Transporte de Poluentes

Utiliza-se para as análises comparativas das duas técnicas de linearização, os modelos apresentados no Capítulo 3. O modelo ASM1, desenvolvido pelo grupo IAWQ (*International Association on River Water Quality Modelling*) e apresentado por HENZE *et al.* (1987) e o QUAL2E, desenvolvido pela EPA (*Environmental Protection Agency*), e apresentado por BROWN *et al.* (1987). O primeiro é um modelo de tratamento utilizado

em sistemas de lodo ativado em fluxo contínuo, cujos termos não são todos lineares, diferindo totalmente do segundo, que é um modelo de qualidade de água para rios. Neste modelo as equações das reações cinéticas são lineares. A variável de estado a ser comparada entre os modelos, representa a concentração da matéria orgânica lançada em um corpo d'água. Esta variável é definida no modelo ASM1 por X_s e S_s , e no modelo QUAL2E por DBO.

No modelo QUAL2E a equação do processo de reação cinética da variável DBO, é linear, do tipo $k_{DBO} DBO \rightarrow$ reagente. Esta equação encontra-se representada em (6.12)

$$\frac{dDBO}{dt} = -k_{DBO} DBO \quad (6.12)$$

onde DBO é a concentração da variável que representa a matéria orgânica e k_{DBO} refere-se ao parâmetro cinético.

Desta forma, para analisar as técnicas de linearização apresentadas usa-se a primeira equação do sistema dado em (5.1), considerando apenas o caso unidimensional. As equações dos processos a serem incluídas no modelo 1D consistem das equações cujos processos cinéticos foram linearizados (6.9) e (6.11) e linear (6.12). Assim, as equações de transporte com reações para descrever a concentração da matéria orgânica nos modelos ASM1 Reduzido, ASM1 Taylor e QUAL2E, são apresentadas em (6.13)-(6.15), respectivamente

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} + U_1 \frac{\partial X_s}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial X_s}{\partial x_1} \right) = -k_{reduzido} X_s \quad (6.13)$$

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} + U_1 \frac{\partial X_s}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial X_s}{\partial x_1} \right) = -k_{Taylor} X_s + \tau_{Taylor} \quad (6.14)$$

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} + U_1 \frac{\partial X_s}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial X_s}{\partial x_1} \right) = -k_{DBO} X_s \quad (6.15)$$

onde

$$k_{reduzido} = \frac{b_H}{K_x} \left(\frac{K_h f_h Y_H}{b_H} - 1 \right) \left(\frac{1}{Y_H} - (1 - f_p) \right)$$

$$K_{Taylor} = k_h f_h K_x \left(\frac{X_H}{K_x X_H + \bar{X}_S} \right)^2$$

$$\tau_{Taylor} = \left[(1 - f_p) b_H - K_h f_h \left(\frac{\bar{X}_S}{K_x X_H + \bar{X}_S} \right)^2 \right] X_H$$

e τ_{Taylor} representa o termo fonte resultante do processo de linearização.

Na equação (6.15), representou-se a DBO usando a notação X_S , devido a esta variável descrever a matéria orgânica no modelo QUAL2E.

Observa-se que as equações (6.13)-(6.15) podem ser escritas em 2 ou 3 dimensões e, ainda podem ser resolvidas numericamente.

6.2.1 Resultados Analíticos e Numéricos

Os resultados foram obtidos sobre uma situação hipotética que consiste em um lançamento contínuo de uma fonte de matéria orgânica uniformemente distribuída em um canal alinhado com o eixo x e com uma distância total de 50 metros. Os valores das variáveis e parâmetros usados nos testes encontram-se listados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Valores das variáveis e parâmetros usados nos testes

Notação	Valor	Unidade	Notação	Valor	Unidade
X_s	10	mgL ⁻¹	K_h	8	d ⁻¹
S_s	10	mgL ⁻¹	K_{DBO}	0.37	d ⁻¹
\bar{X}_s	10	mgL ⁻¹	b_H	0.62	d ⁻¹
S_o	10	mgL ⁻¹	K_x	10	d ⁻¹
S_{no}	0.2	mgL ⁻¹	D_{11}	---	m ² d ⁻¹
X_H	2.69	mgL ⁻¹	U_1	0.8	md ⁻¹
DBO	10	mgL ⁻¹	η_h	0.4	
k_o	0.25	mgL ⁻¹	f_p	0.08	
k_{no}	20	mgL ⁻¹	Y_H	0.57	

Para analisar os resultados, considera-se, ASM1 Reduzido e ASM1 Taylor e QUAL2E, como sendo as soluções dos modelos de transporte com reações descritas nas equações (6.13)-(6.15), respectivamente. As soluções analíticas e numéricas destes modelos podem ser observadas nas Figuras 6.1a-6.1d, após 100 dias de lançamento,

usando diferentes valores para a difusão. A malha com 100 elementos triangulares e 101 nós, $\Delta x_i = 0.5$ e $tol = 10^{-7}$.

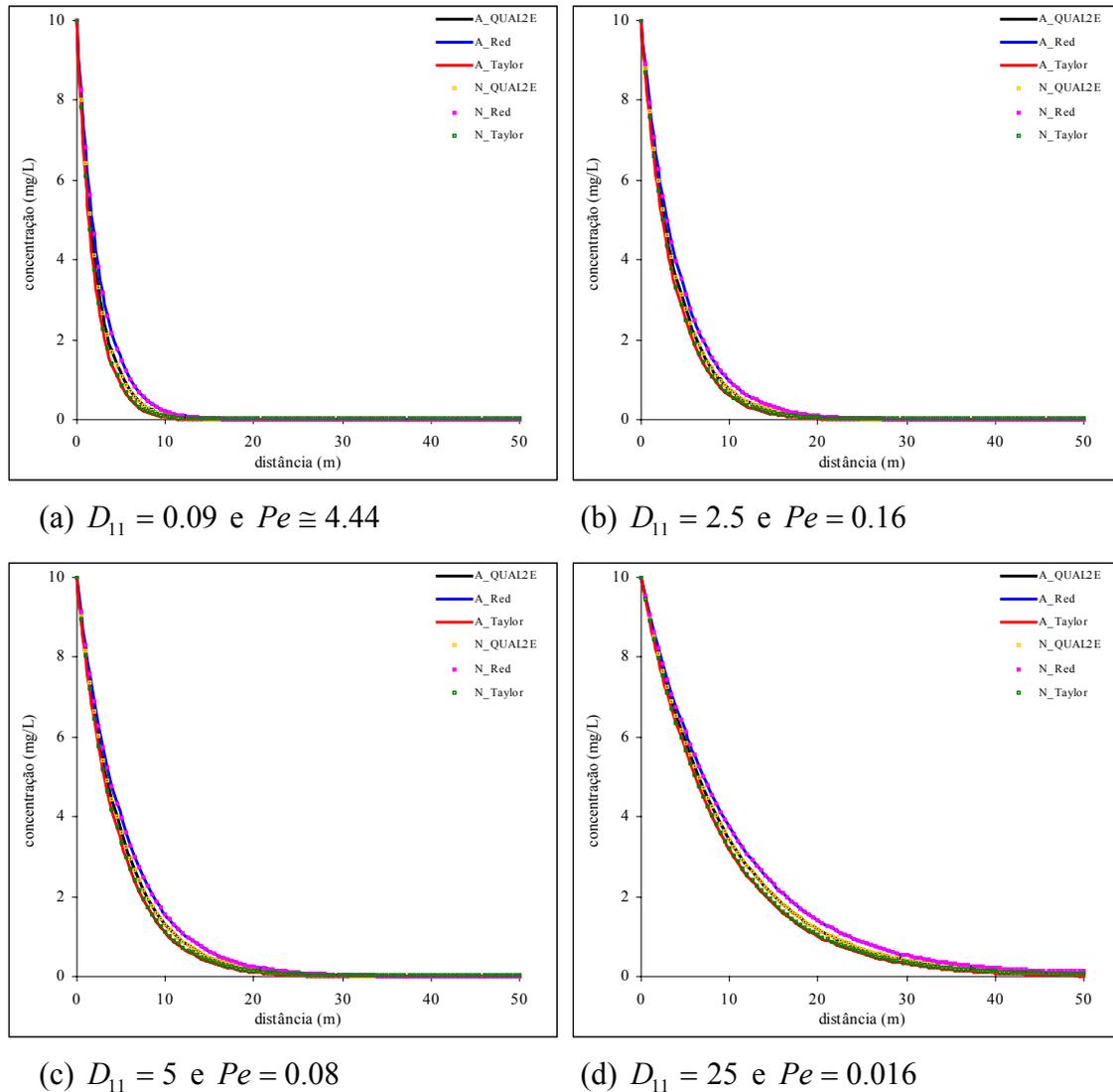


Figura 6.1a-6.1d: Soluções analíticas e numéricas dos modelos usando diferentes valores de difusão D_{11}

Observa-se que as soluções analíticas e numéricas entre os três modelos apresentam pequenas variações, e também que os modelos linearizados são capazes de reproduzir o mesmo perfil do modelo linear, após alguns ajustes nos parâmetros, como os valores de X_H , Y_H , f_p etc.

6.3 ETR Linearizadas envolvendo Quatro Espécies Reativas

Aplica-se agora a técnica de linearização usando a expansão em série de Taylor no modelo biogeoquímico teste, apresentado no Capítulo 3, sub-seção 3.2.5, envolvendo quatro espécies representadas pelas variáveis de estado: amônia (S_{nh}), nitrito + nitrato (S_{no3}), demanda bioquímica de oxigênio (X_S) e o oxigênio dissolvido (S_o) (AMBROSE, *et al.*, 2001). Utilizando a Tabela 3.14, que representa as variáveis de estado, os processos e taxas dos processos escritos sob a matriz de *Peterson*, obtém-se as equações dos processos cinéticos como apresentadas em (6.16)–(6.19)

$$\frac{dS_{nh}}{dt} = -k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{S_o}{k_{nit} + S_o} \right) S_{nh} \quad (6.16)$$

$$\frac{dS_{no3}}{dt} = k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{S_o}{k_{nit} + S_o} \right) S_{nh} - k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + S_o} \right) S_{no3} \quad (6.17)$$

$$\frac{dX_S}{dt} = -k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{S_o}{k_{DBO} + S_o} \right) X_S - \frac{5}{4} \frac{32}{14} k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + S_o} \right) S_{no3} \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_o}{dt} &= k_2 \Theta_2^{T-20} (S_{sat} - S_o) - k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{S_o}{k_{DBO} + S_o} \right) X_S \\ &\quad - \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{S_o}{k_{nit} + S_o} \right) S_{nh} \end{aligned} \quad (6.19)$$

Assim, usa-se a técnica de linearização, expansão de Taylor, para linearizar os três termos não lineares das equações (6.16)-(6.19).

- Primeiro termo

$$\begin{aligned} \left(\frac{S_o}{k_{nit} + S_o} \right) S_{nh} &= \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) \bar{S}_{nh} + \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) (S_{nh} - \bar{S}_{nh}) + \\ &\quad + \left(\frac{\bar{S}_{nh}}{k_{nit} + \bar{S}_{nh}} - \frac{\bar{S}_{nh} \bar{S}_o}{(k_{nit} + \bar{S}_{nh})^2} \right) (S_o - \bar{S}_o) \\ &= \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) S_{nh} + \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o - \frac{\bar{S}_o \bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \end{aligned} \quad (6.20)$$

- Segundo termo

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + S_o} \right) S_{no3} &= \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + \bar{S}_o} \right) \bar{S}_{no3} + \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + \bar{S}_o} \right) (S_{no3} - \bar{S}_{no3}) - \left(\frac{k_{no3} \bar{C}_2}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right) (S_o - \bar{S}_o) \\ &= \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + \bar{S}_o} \right) S_{no3} - \left(\frac{k_{no3} \bar{S}_{no3}}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o + \frac{k_{no3} \bar{S}_{no3} \bar{S}_o}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \end{aligned} \quad (6.21)$$

- Terceiro termo

$$\begin{aligned} \left(\frac{S_o}{k_{DBO} + S_o} \right) X_S &= \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{DBO} + \bar{S}_o} \right) \bar{X}_S + \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{DBO} + \bar{S}_o} \right) (X_S - \bar{X}_S) + \\ &+ \left(\frac{\bar{X}_S}{k_{DBO} + \bar{S}_o} - \frac{\bar{S}_o \bar{X}_S}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right) (S_o - \bar{S}_o) \\ &= \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{DBO} + \bar{S}_o} \right) X_S + \left(\frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o - \frac{\bar{S}_o \bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \end{aligned} \quad (6.22)$$

Substituindo (6.20) em (6.16), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{dS_{nh}}{dt} &= -k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left\{ \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) S_{nh} + \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o - \frac{\bar{S}_o \bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right\} \\ \frac{dS_{nh}}{dt} &= -k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) S_{nh} - k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o + \\ &+ k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \frac{\bar{S}_o \bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \end{aligned}$$

ou na forma simplificada

$$\frac{dS_{nh}}{dt} = -K_1 S_{nh} - K_7 S_o + \tau_1 \quad (6.23)$$

onde

$$K_1 = k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right), \quad K_7 = k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right)$$

$$\tau_1 = k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \frac{\bar{S}_o \bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \quad \text{ou} \quad \tau_1 = K_7 \bar{S}_o.$$

Substituindo (6.20) e (6.21) em (6.17), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{dS_{no3}}{dt} &= k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left\{ \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) S_{nh} + \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o - \frac{\bar{S}_o \bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right\} \\ &\quad - k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left\{ \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + \bar{S}_o} \right) S_{no3} - \left(\frac{k_{no3} \bar{S}_{no3}}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o + \frac{k_{no3} \bar{S}_{no3} \bar{S}_o}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right\} \\ \frac{dS_{no3}}{dt} &= -k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + \bar{S}_o} \right) S_{no3} + k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) S_{nh} + \\ &\quad + \left\{ k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) + k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{k_{no3} \bar{S}_{no3}}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right) \right\} S_o \\ &\quad - \left\{ k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \frac{\bar{S}_o \bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} + k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \frac{k_{no3} \bar{S}_{no3} \bar{S}_o}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right\} \end{aligned}$$

ou na forma simplificada

$$\frac{dS_{no3}}{dt} = -K_2 S_{no3} + K_1 S_{nh} + K_8 S_o - \tau_2 \quad (6.24)$$

onde

$$\begin{aligned} K_2 &= k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + \bar{S}_o} \right), \quad K_8 = k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) + k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{k_{no3} \bar{S}_{no3}}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right) \\ \tau_2 &= k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \frac{\bar{S}_o \bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} + k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \frac{k_{no3} \bar{S}_{no3} \bar{S}_o}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \quad \text{ou} \quad \tau_2 = K_8 \bar{S}_o. \end{aligned}$$

Substituindo (6.21) e (6.22) em (6.18), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{dX_S}{dt} &= -k_D \Theta_D^{T-20} \left\{ \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{DBO} + \bar{S}_o} \right) X_S + \left(\frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o - \frac{\bar{S}_o \bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right\} \\ &\quad - \frac{5}{4} \frac{32}{14} k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left\{ \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + \bar{S}_o} \right) S_{no3} - \left(\frac{k_{no3} \bar{S}_{no3}}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o + \frac{k_{no3} \bar{S}_{no3} \bar{S}_o}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right\} \\ &= -k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{DBO} + \bar{S}_o} \right) X_S - \frac{5}{4} \frac{32}{14} k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{k_{no3}}{k_{no3} + \bar{S}_o} \right) S_{no3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \left(k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right) - \frac{5 \ 32}{4 \ 14} k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{k_{no3} \bar{S}_{no3}}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right) \right) S_o \\
& + \left(k_D \Theta_D^{T-20} \frac{\bar{S}_o \bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} - \frac{5 \ 32}{4 \ 14} k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \frac{k_{no3} \bar{S}_{no3} \bar{S}_o}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right)
\end{aligned}$$

ou na forma simplificada

$$\frac{dX_S}{dt} = -K_5 X_S - \frac{5 \ 32}{4 \ 14} K_2 S_{no3} - K_4 S_o + \tau_5 \quad (6.25)$$

onde

$$K_5 = k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{DBO} + \bar{S}_o} \right),$$

$$K_4 = k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right) - \frac{5 \ 32}{4 \ 14} k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{k_{no3} \bar{S}_{no3}}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2} \right),$$

$$\tau_5 = k_D \Theta_D^{T-20} \frac{\bar{S}_o \bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} - \frac{5 \ 32}{4 \ 14} k_{2D} \Theta_{2D}^{T-20} \frac{k_{no3} \bar{S}_{no3} \bar{S}_o}{(k_{no3} + \bar{S}_o)^2}, \text{ ou } \tau_5 = K_4 \bar{S}_o$$

Substituindo (6.20) e (6.22) em (6.19), tem-se

$$\begin{aligned}
\frac{dS_o}{dt} &= k_2 \Theta_2^{T-20} (S_{sat} - S_o) - k_D \Theta_D^{T-20} \left\{ \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{DBO} + \bar{S}_o} \right) X_S + \left(\frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o \right. \\
&\quad \left. - \frac{\bar{S}_o \bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right\} - \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left\{ \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) S_{nh} + \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) S_o \right. \\
&\quad \left. - \frac{\bar{S}_o \bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right\} \\
\frac{dS_o}{dt} &= - \left\{ \Theta_2^{T-20} k_2 + k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right) + \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) \right\} S_o \\
&\quad + k_2 \Theta_2^{T-20} S_{sat} - k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{DBO} + \bar{S}_o} \right) X_S - \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) S_{nh}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(k_D \Theta_D^{T-20} \frac{\bar{S}_o \bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} + \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \frac{\bar{S}_o \bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) \\
\frac{dS_o}{dt} = & - \left\{ k_2 \Theta_D^{T-20} + k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right) + \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) \right\} S_o \\
& - k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{DBO} + \bar{S}_o} \right) X_S - \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_o}{k_{nit} + \bar{S}_o} \right) S_{nh} \\
& + k_2 \Theta_D^{T-20} S_{sat} + \left(k_D \Theta_D^{T-20} \frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} + \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) \bar{S}_o
\end{aligned}$$

ou na forma simplificada

$$\frac{dS_o}{dt} = -K_6 S_o - K_5 X_S - \frac{64}{14} K_1 S_{nh} + \tau_6 \quad (6.26)$$

onde

$$K_6 = k_2 \Theta_D^{T-20} + k_D \Theta_D^{T-20} \left(\frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} \right) + \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \left(\frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right),$$

$$\tau_6 = k_2 \Theta_D^{T-20} C_{sat} + \left(k_D \Theta_D^{T-20} \frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} + \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2} \right) \bar{S}_o \quad \text{ou}$$

$$\tau_6 = k_2 \Theta_D^{T-20} C_{sat} + K_3 \bar{S}_o,$$

$$K_3 = k_D \Theta_D^{T-20} \frac{\bar{X}_S k_{DBO}}{(k_{DBO} + \bar{S}_o)^2} + \frac{64}{14} k_{12} \Theta_{12}^{T-20} \frac{\bar{S}_{nh} k_{nit}}{(k_{nit} + \bar{S}_o)^2}$$

Assim, o modelo biogeoquímico linearizado resume-se no modelo dado pelas equações (6.23)-(6.26), ou escrito na forma matricial como em (6.27)

$$\begin{bmatrix} \frac{dS_{nh}}{dt} \\ \frac{dS_{no3}}{dt} \\ \frac{dX_S}{dt} \\ \frac{dS_o}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -K_1 & 0 & 0 & -K_7 \\ K_1 & -K_2 & 0 & K_8 \\ 0 & -\frac{5}{4} \frac{32}{14} K_2 & -K_5 & -K_4 \\ -\frac{64}{14} K_1 & 0 & -K_5 & -K_6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_{nh} \\ S_{no3} \\ X_S \\ S_o \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_1 \\ -\tau_2 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{bmatrix} \quad (6.27)$$

onde τ_1 , τ_2 , τ_5 e τ_6 representam os termos fontes de ordem zero resultante da técnica de linearização.

Usando o modelo biogeoquímico linearizado, apresentado na forma matricial, (6.27), o modelo 2DH de transporte de poluentes com reações linearizadas envolvendo quatro espécies reativas, pode ser escrito como em (6.28)

$$\begin{cases} \frac{\partial S_{nh}}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla S_{nh} - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla S_{nh}) = -K_1 S_{nh} - K_7 S_o + \tau_1 \\ \frac{\partial S_{no3}}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla S_{no3} - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla S_{no3}) = K_1 S_{nh} - K_2 S_{no3} + K_8 S_o - \tau_2 \\ \frac{\partial X_s}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla X_s - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla X_s) = -\frac{5}{4} \frac{32}{14} K_2 S_{no3} - K_5 X_s - K_4 S_o + \tau_5 \\ \frac{\partial S_o}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla S_o - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla S_o) = -\frac{64}{14} K_1 S_{nh} - K_5 X_s - K_6 S_o + \tau_6 \end{cases} \quad (6.28)$$

A análise sobre a técnica de linearização usando a expansão de Taylor pode ser aplicada em modelos envolvendo n espécies reativas. Por simplicidade, usou-se um exemplo envolvendo apenas quatro espécies.

6.3.1 Testes Numéricos do Modelo 1D de Transporte de Poluentes envolvendo Quatro Espécies Reativas com Processos Cinéticos Não Lineares e Linearizados

O modelo a ser comparado, apresentado por THOMANN *et al*, 1987, corresponde a um exemplo onde analisa-se alguns parâmetros da qualidade da água a jusante do ponto de lançamento de um efluente de uma estação de tratamento de esgoto. Este efluente é lançado em um rio com velocidade constante, e comprimento total de 68400 metros. Assim, além de avaliar a técnica de linearização e o desacoplamento apresentados no decorrer desta tese, tem-se como objetivo neste exemplo avaliar e analisar os quatro parâmetros de qualidade de água: amônia (S_{nh}), nitrito + nitrato (S_{no3}), demanda bioquímica de oxigênio (X_s) e o oxigênio dissolvido (S_o), a jusante do ponto de lançamento e verificar qual a extensão da influência destes parâmetros no rio (THOMANN & MULLER, 1987). Este modelo pode ser representado utilizando apenas dois ciclos, nitrogênio (N) e carbono (C), como apresentado na Figura 3.10.

Apresentam-se quatro testes numéricos, onde alteram-se alguns dos parâmetros de simulação para que se possa analisar o modelo e observar os efeitos causados no corpo d'água. Para analisar os resultados, comparam-se as soluções numéricas obtidas nos

modelos com processos cinéticos linearizados, e não lineares. Para validar estes resultados apresenta-se, apenas no primeiro teste, as soluções analíticas do modelo com processos cinéticos linearizados e desacoplados mediante a técnica apresentada no Capítulo 5, subseção 5.2.3.

As condições iniciais e de fronteiras para os testes a serem simulados encontram-se descritas na equações (6.29)-(6.31).

- Condições iniciais

$$\begin{aligned} S_{nh}(x,0) &= 0.0 \text{ mgL}^{-1}, \quad S_{no3}(x,0) = 0.0 \text{ mgL}^{-1} \\ X_S(x,0) &= 0.0 \text{ mgL}^{-1}, \quad S_o(x,0) = 0.0 \text{ mgL}^{-1} \end{aligned} \quad (6.29)$$

- Condições de fronteira para os três primeiros testes

$$\begin{aligned} S_{nh}(0,t) &= 1.74 \text{ mgL}^{-1}, \quad S_{no3}(0,t) = 0.0 \text{ mgL}^{-1} \\ X_S(0,t) &= 5.05 \text{ mgL}^{-1}, \quad S_o(0,t) = 8.3 \text{ mgL}^{-1} \end{aligned} \quad (6.30)$$

- Condições de fronteira para o quarto teste

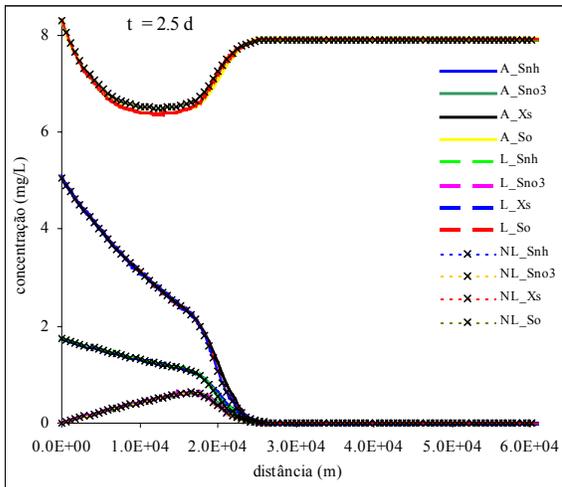
$$\begin{aligned} S_{nh}(0,t) &= 5.7 \text{ mgL}^{-1}, \quad S_{no3}(0,t) = 0.0 \text{ mgL}^{-1} \\ X_S(0,t) &= 11.8 \text{ mgL}^{-1}, \quad S_o(0,t) = 8.3 \text{ mgL}^{-1} \end{aligned} \quad (6.31)$$

Os demais valores usados nas simulações, encontram-se listados no Quadro 3.10. para todos os exemplos considerou-se uma malha unidimensional com 115 elementos triangulares e 116 nós, $\Delta x = 594$ e $tol = 10^{-8}$.

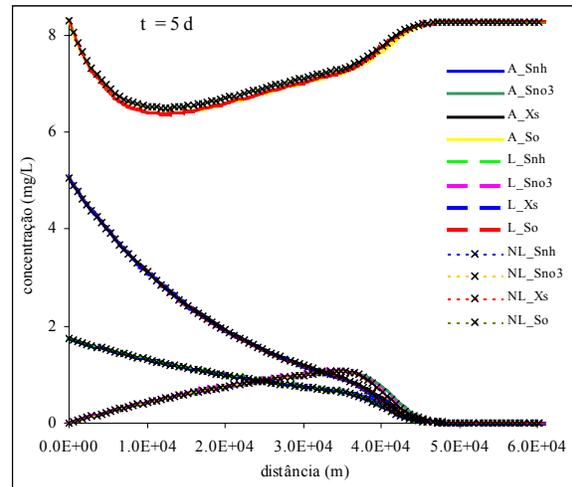
6.3.1.1 Exemplo 6.1: 1º Teste

Neste primeiro teste, apresentam-se as soluções das quatro espécies, sendo que A_S_{nh} , A_S_{no3} , A_X_S , A_S_o , L_S_{nh} , L_S_{no3} , L_X_S , L_S_o , NL_S_{nh} , NL_S_{no3} , NL_X_S e NL_S_o , correspondem às soluções analíticas, linearizadas e não lineares da amônia, nitrato, DBO e OD, respectivamente.

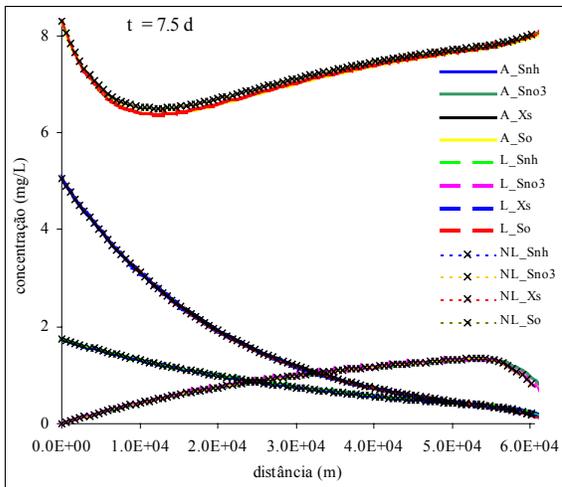
Considerando a velocidade $U_1 = 8.250 \times 10^3 \text{ md}^{-1}$ ou $U_1 = 0.072 \text{ ms}^{-1}$, e a difusão $D_1 = 9.0506 \times 10^5 \text{ m}^2\text{d}^{-1}$ ou $D_1 = 10.475 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $Pe \cong 5.41$, obtém-se os resultados apresentados nas Figuras 6.2a-6.2f. O tempo de simulação encontra-se especificado nos itens (a)-(f).



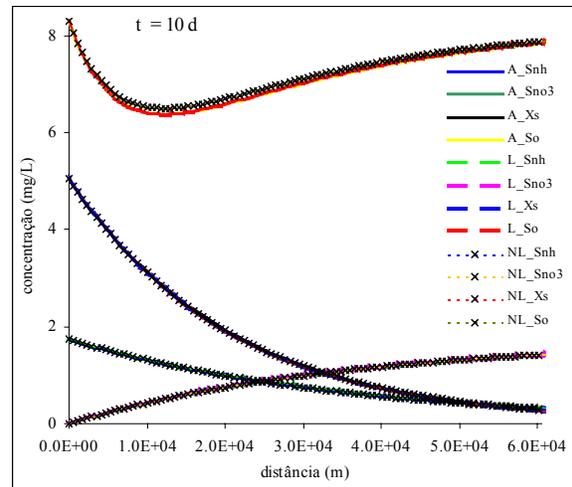
(a) Resultados após 2.5 dias



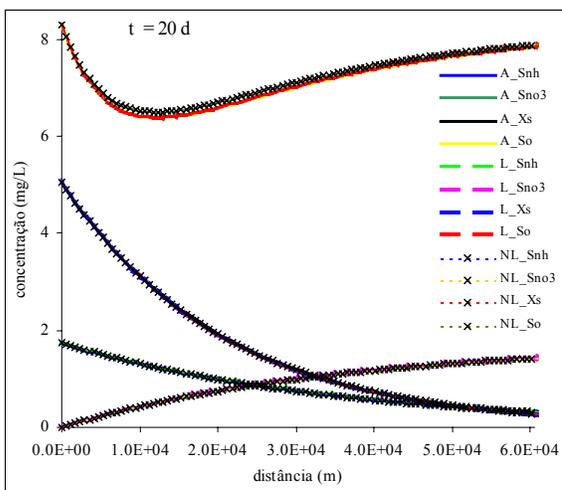
(b) Resultados após 5 dias



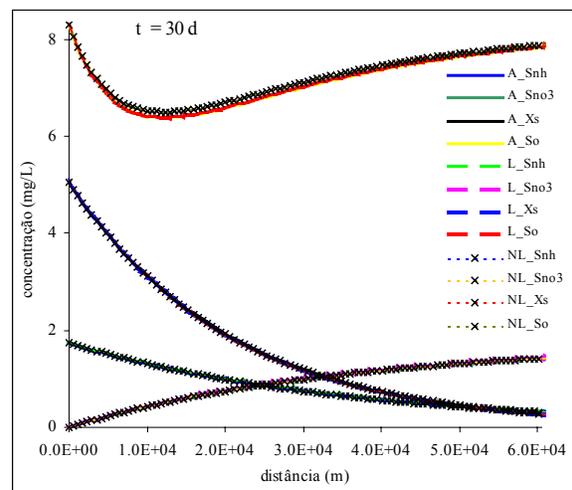
(c) Resultados após 7.5 dias



(d) Resultados após 10 dias



(e) Resultados após 20 dias



(f) Resultados após 30 dias

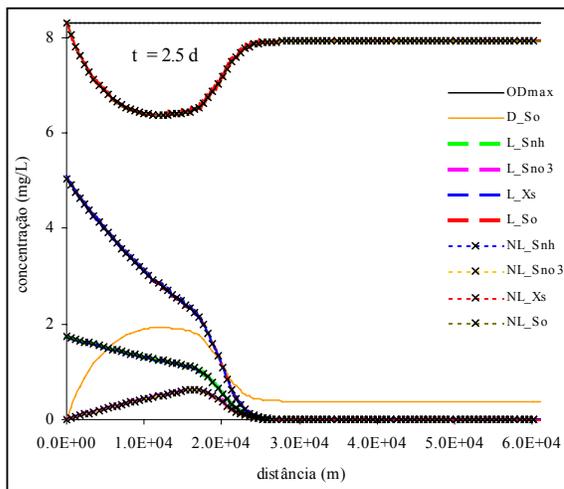
Figuras 6.2a-6.2f: Resultados analíticos e numéricos do modelo 1D de transporte com processos cinéticos linearizados e não lineares

6.3.1.2 Exemplo 6.2: 2º Teste

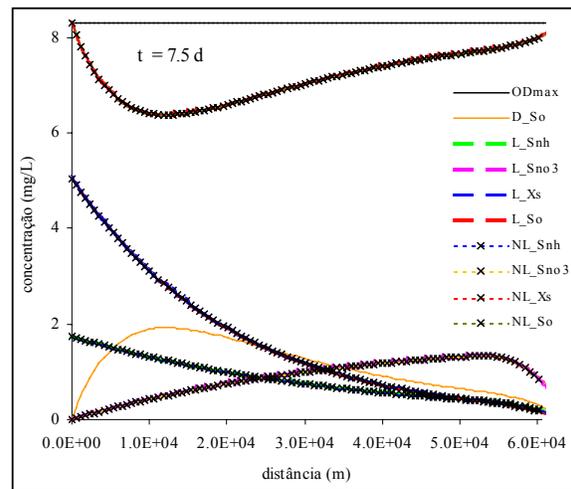
Para o 2º Teste, considerou-se os mesmos parâmetros do 1º Teste, alterando apenas os valores da velocidade e da difusão. Assim, usou-se $U_1 = 8.968 \times 10^3 \text{ md}^{-1}$ ou $U_1 = 0.1038 \text{ ms}^{-1}$, e $D_1 = 3.456 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ ou $D_1 = 4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $Pe \cong 15.41$. Ainda neste teste, apresenta-se o valor máximo do oxigênio dissolvido (OD_{max}) e a variação do déficit do oxigênio dissolvido (D) ao longo de todo o rio. A equação do déficit do oxigênio dissolvido é dada em (6.32)

$$D = S_{oSat} - S_o, \quad (6.32)$$

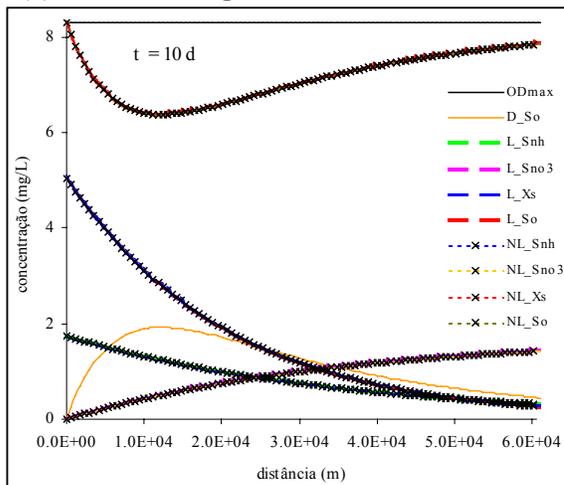
cujos resultados encontram-se apresentados nas Figuras 6.3a-6.3d. O tempo de simulação encontra-se especificado nos itens (a)-(d).



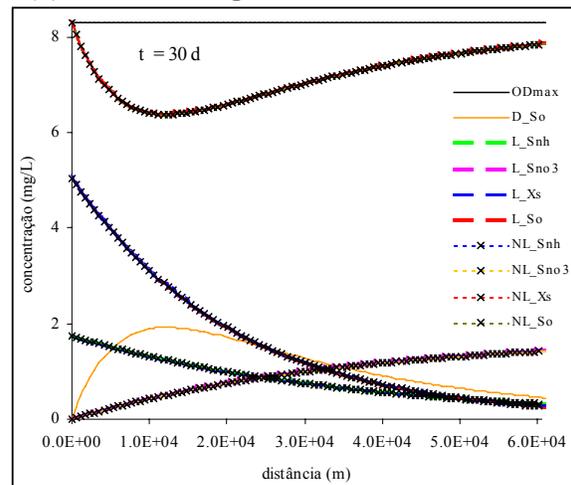
(a) Resultados após 2.5 dias



(b) Resultados após 7.5 dias



(c) Resultados após 10 dias

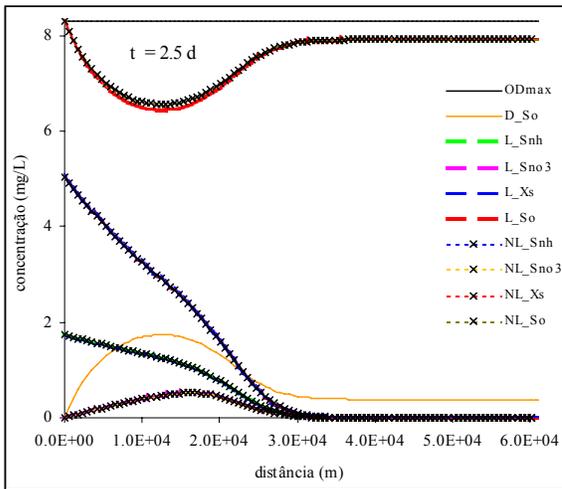


(d) Resultados após 30 dias

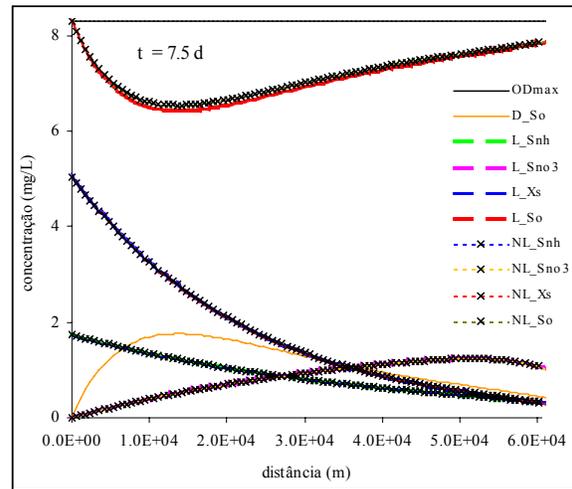
Figuras 6.3a-6.3d: Resultados numéricos do modelo 1D de transporte com processos cinéticos linearizados e não lineares

6.3.1.3 Exemplo 6.3: 3º Teste

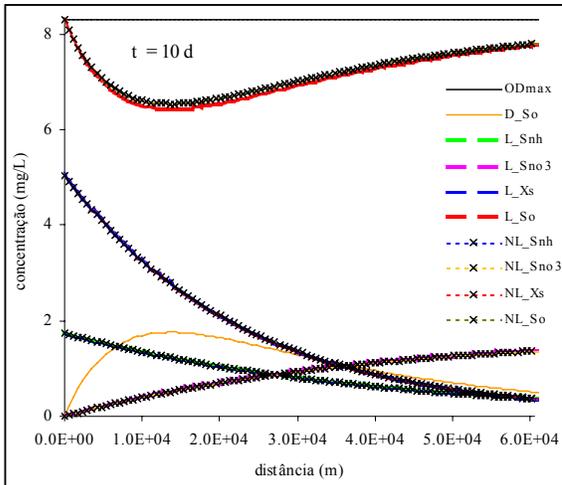
Para o 3º Teste alterou-se apenas o valor da difusão em relação ao 2º Teste, passando a considerar um difusão maior. Assim, para $D_1 = 4.32 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ ou $D_1 = 50 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $Pe \cong 1.233$, cujos resultados encontram-se apresentados nas Figuras 6.4a-6.4d e o tempo de simulação encontra-se especificado nos itens (a)-(d).



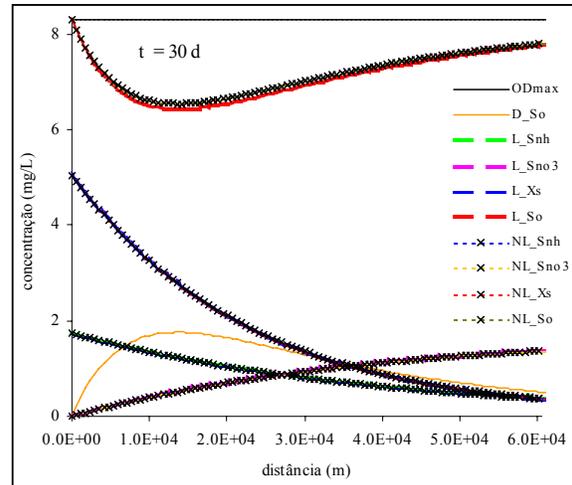
(a) Resultados após 2.5 dias



(b) Resultados após 7.5 dias



(c) Resultados após 10 dias



(d) Resultados após 30 dias

Figuras 6.4a-6.4d: Resultados numéricos do modelo de transporte com processos cinéticos linearizados e não lineares

6.3.1.4 Exemplo 6.4: 4º Teste

Com o objetivo de observar os efeitos causados no corpo d'água, no 4º Teste, como já comentado, usou-se diferentes condições de fronteiras para a amônia e a DBO, em relação aos testes anteriores. As condições de fronteira usadas encontram-se em (6.19).

Quanto aos demais parâmetros usou-se os mesmos do 2^o Teste, não apresentando os resultados do OD_{max} e nem a variação do déficit do oxigênio dissolvido D . Os resultados obtidos encontram-se representados nas Figuras 6.5a-6.5d e o tempo de simulação encontra-se especificado nos itens (a)-(d).

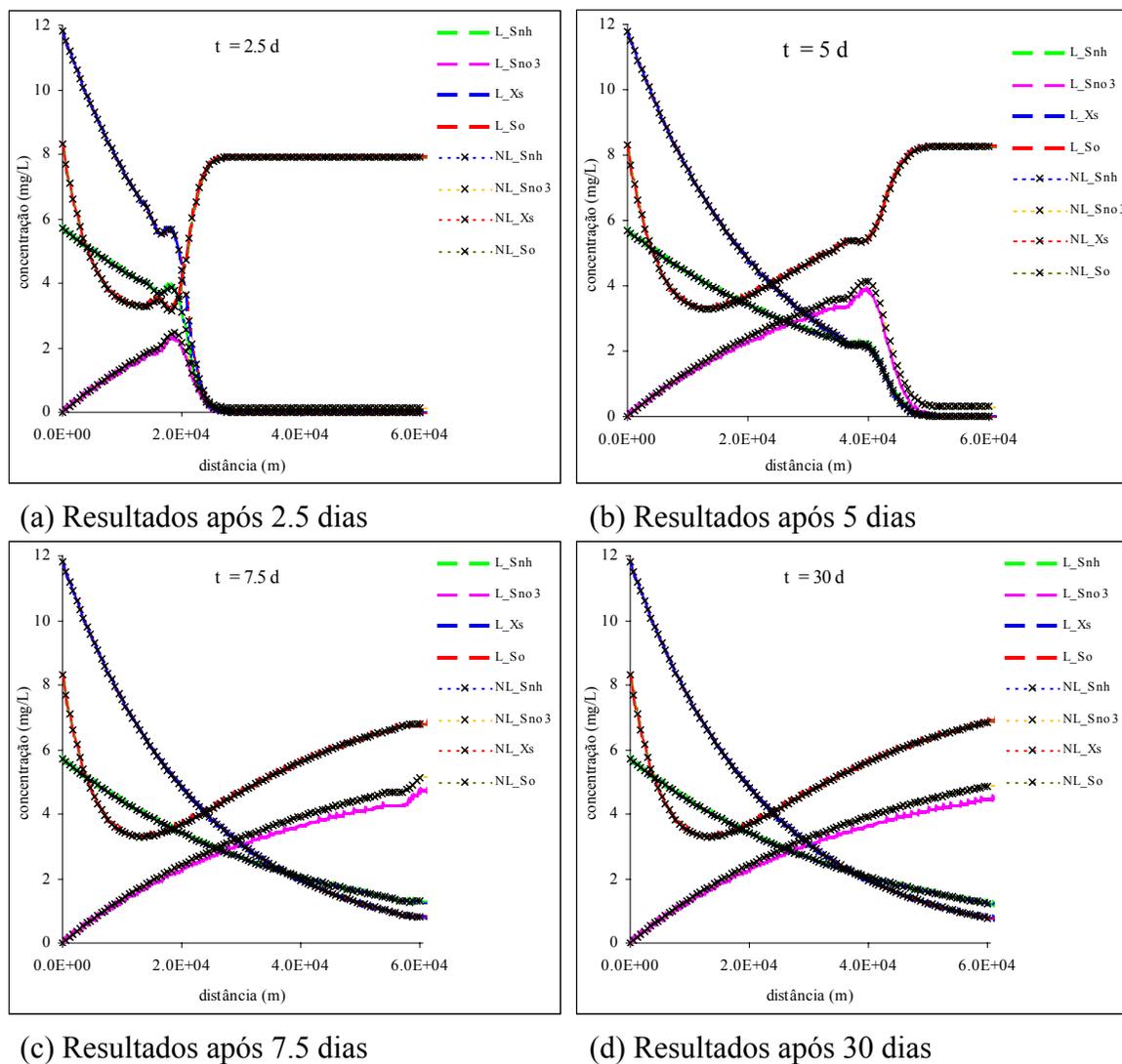


Figura 6.5a-6.5b: Resultados numéricos do modelo 1D de transporte com processos cinéticos linearizados e não lineares

6.3.2 Comentários dos Testes Numéricos do Modelo 1D de Transporte de Poluentes envolvendo Quatro Espécies Reativas com Processos Não Lineares e Linearizados

Pode-se observar a evolução no tempo das concentrações das quatro espécies, a partir do ponto de lançamento $x_1 = 0$, nos resultados apresentados nas Figuras 6.2-6.5. Observa-se ainda que devido a decomposição da DBO carbonácea, o processo de

nitrificação causa uma queda no oxigênio dissolvido no rio nos primeiros 16000 metros (aproximadamente), onde a concentração da DBO é superior ao limite estabelecido pela legislação vigente.

No Brasil, a classificação da água definida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, apresentada na Tabela 2.3, estabelece que os limites das concentrações do OD, da DBO e do nitrato, não devem ser inferior a 6 mgL^{-1} , superior a 3 mgL^{-1} e deve atingir a 10 mgL^{-1} , respectivamente, para as águas destinadas ao abastecimento doméstico e à recreação de contato primário. Considerando estes limites, pode-se analisar os resultados das simulações para as condições iniciais dadas em (6.29) e as condições de fronteiras dadas nas equações (6.30)-(6.31).

Nos três primeiros testes alterou-se apenas os parâmetros da velocidade e da difusão, observando que ambos os modelos, linearizado e não linear, apresentam resultados similares, sendo estes resultados validados pela solução analítica, apenas no 1º Teste, como pode ser verificado na Figura 6.2. Pode-se ainda observar que a partir do décimo dia, as concentrações de todas as espécies estabilizam-se.

Realizou-se o 4º Teste apenas para poder observar os efeitos causados no corpo d'água, usando diferentes condições de fronteiras para a amônia e a DBO, em relação aos testes anteriores.

Para os três primeiros testes, verifica-se que em toda a extensão do rio, a concentração do OD é superior a 6 mgL^{-1} . No entanto, na região próxima ao lançamento, aproximadamente 16000 m, a concentração da DBO é superior ao limite estabelecido pela CONAMA. Já, no 4º Teste, quando a carga de DBO lançada é maior, observa-se que a concentração do OD é inferior a 4 mgL^{-1} , tornando a região, aproximadamente 16000 m a partir do ponto de lançamento, imprópria para qualquer atividade relacionada a recreação, como banho, pesca, aquicultura, etc. Quanto ao nível da DBO, este só passa a atingir o limite estabelecido pela CONAMA a partir de 20000 m e 30000 m, aproximadamente, após o lançamento nos três primeiros testes e no quarto teste, respectivamente. Quanto ao nitrato, os valores encontram-se sempre abaixo dos permitidos pela legislação.

6.4 Simulação do Modelo 2DH do Transporte de Poluentes com Reações Linearizadas envolvendo Quatro Espécies Reativas no Rio Negro

Para avaliar e verificar o modelo numérico 2DH de transporte de poluentes com reações, desenvolvido nesta tese, apresenta-se e analisa-se o *impacto da descarga do emissário da Estação de Peneiramento de Educandos no Rio Negro*, localizado em Manaus, Amazonas; Brasil. A área analisada, definida em uma seção dos Rios Negro e Solimões, incluindo um pequeno trecho do Rio Amazonas, pode ser observada na Figura 6.6.

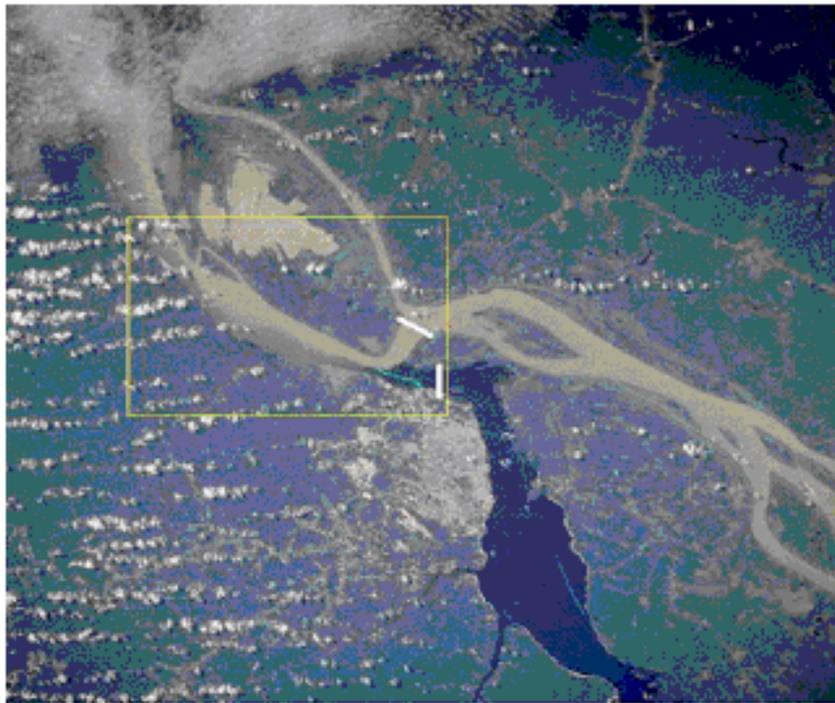


Figura 6.6: Seção dos Rios Negro e Solimões, incluindo um pequeno trecho do Rio Amazonas

O Laboratório de Modelagem de Processos Marinhos e Atmosféricos – LAMMA, da Universidade Federal do Rio de Janeiro desenvolveu a modelagem hidrodinâmica usando o modelo numérico computacional *Princeton Ocean Model (POM)*, que é um modelo baseado em métodos de diferenças finitas. Assim, o campo de velocidades gerado com a aplicação do *POM* na região compreendida entre as

coordenadas, $3^{\circ} 12' 7.2''$ S, $60^{\circ} 01' 37.2''$ W, $3^{\circ} 05' 59.28''$ S e $59^{\circ} 52' 55.2''$ W, pode ser observado nas Figuras 6.7 e 6.8:

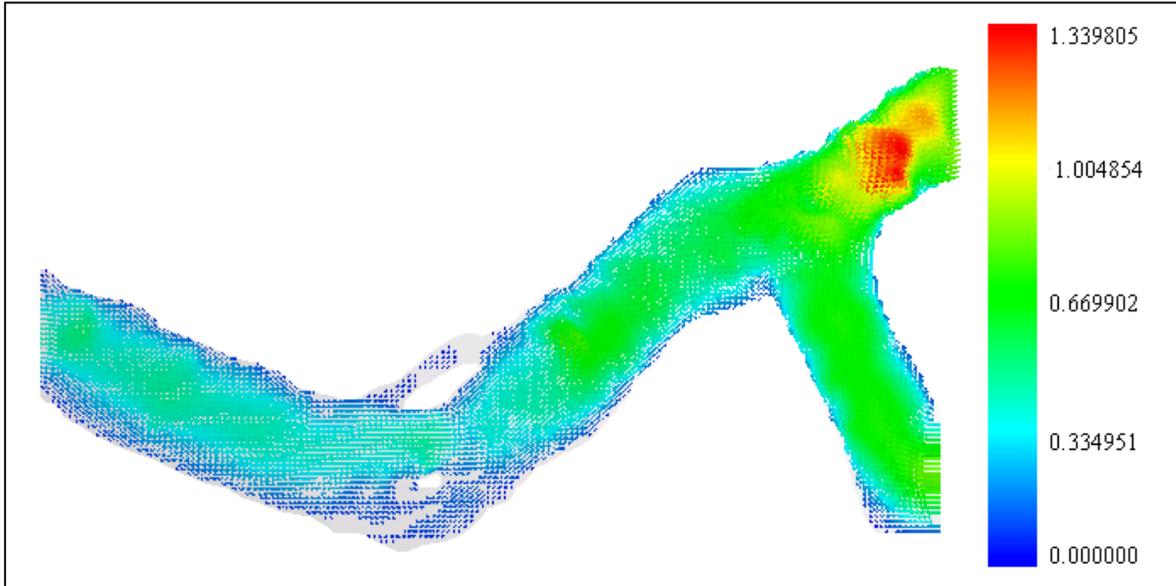


Figura 6.7: Campo de velocidade na seção dos Rios Negro e Solimões, incluindo um pequeno trecho do Rio Amazonas

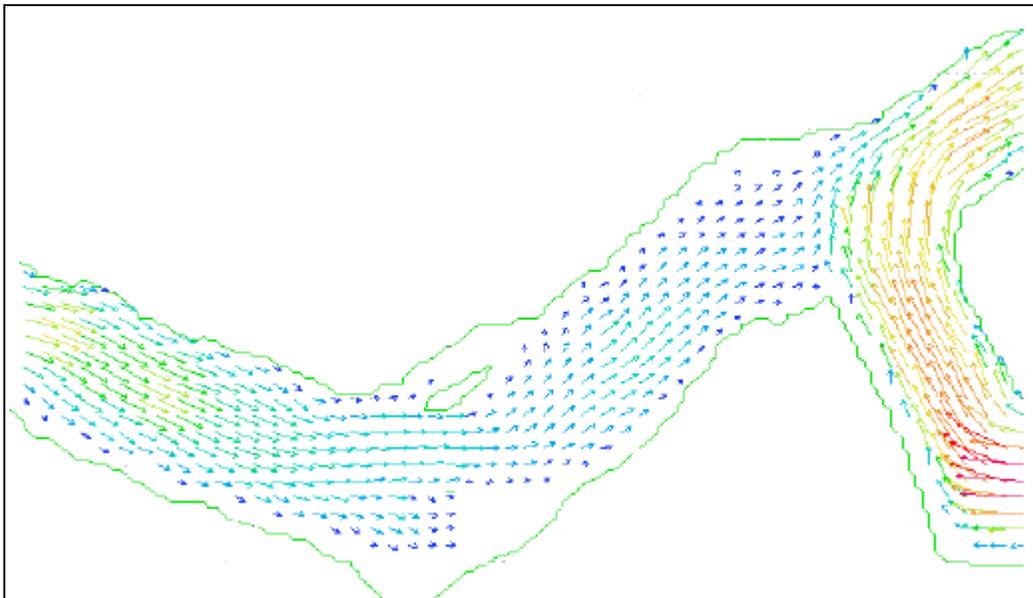


Figura 6.8: Campo de velocidade da Figura 6.8, apresentado pelo grupo LAMMA

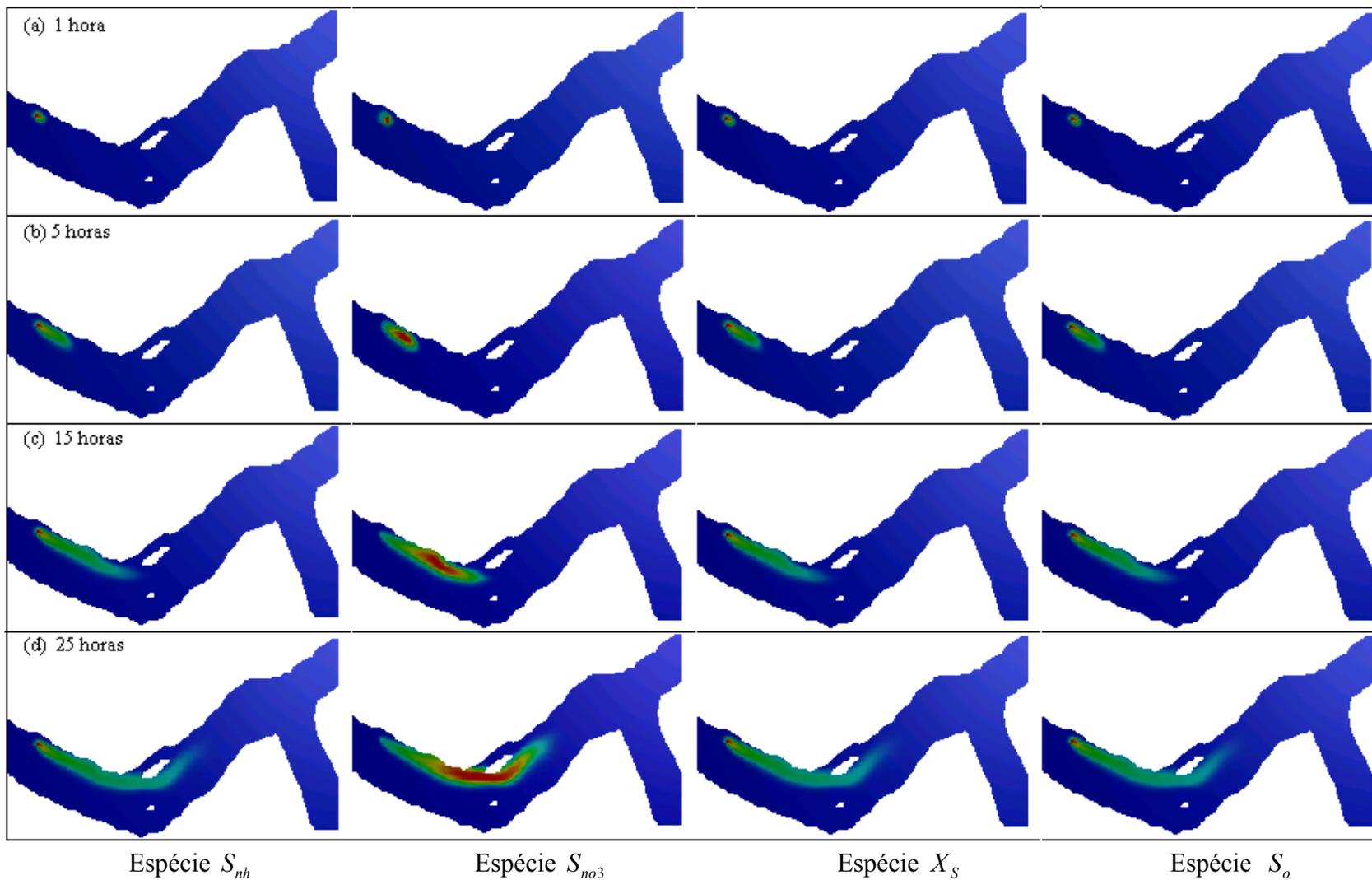
Assim, nesta tese, utiliza-se como dados de entrada as medidas de velocidade média na vertical fornecidas pelo laboratório LAMMA, para analisar os parâmetros da qualidade da água da amônia (S_{nh}), nitrito + nitrato (S_{no3}), demanda bioquímica de oxigênio (X_s) e o oxigênio dissolvido (S_o), a jusante do ponto de lançamento de um efluente do emissário da Estação de Peneiramento de Educandos no Rio Negro. O modelo 2DH de transporte de poluentes com reações linearizadas envolvendo estas quatro espécies reativas, encontra-se representado em (6.28). Os valores dos parâmetros de K e τ , obtidos usando o *software* Maple, encontram-se no Apêndice C, sendo

$$\begin{aligned} K_1 &= 0.2320094118, K_2 = 0.1119642857 \times 10^{-2}, K_4 = 0.2915820793 \times 10^{-4}, \\ K_5 &= 0.3978120708, K_6 = 1.256960821, K_7 = 0.1144426298 \times 10^{-2}, \\ K_8 &= 0.1144426298 \times 10^{-2}, \tau_1 = 0.9498738273 \times 10^{-2}, \tau_2 = -0.9498738273 \times 10^{-2} \\ \tau_5 &= 0.2420131258 \times 10^{-3}, \tau_6 = 10.43277482. \end{aligned}$$

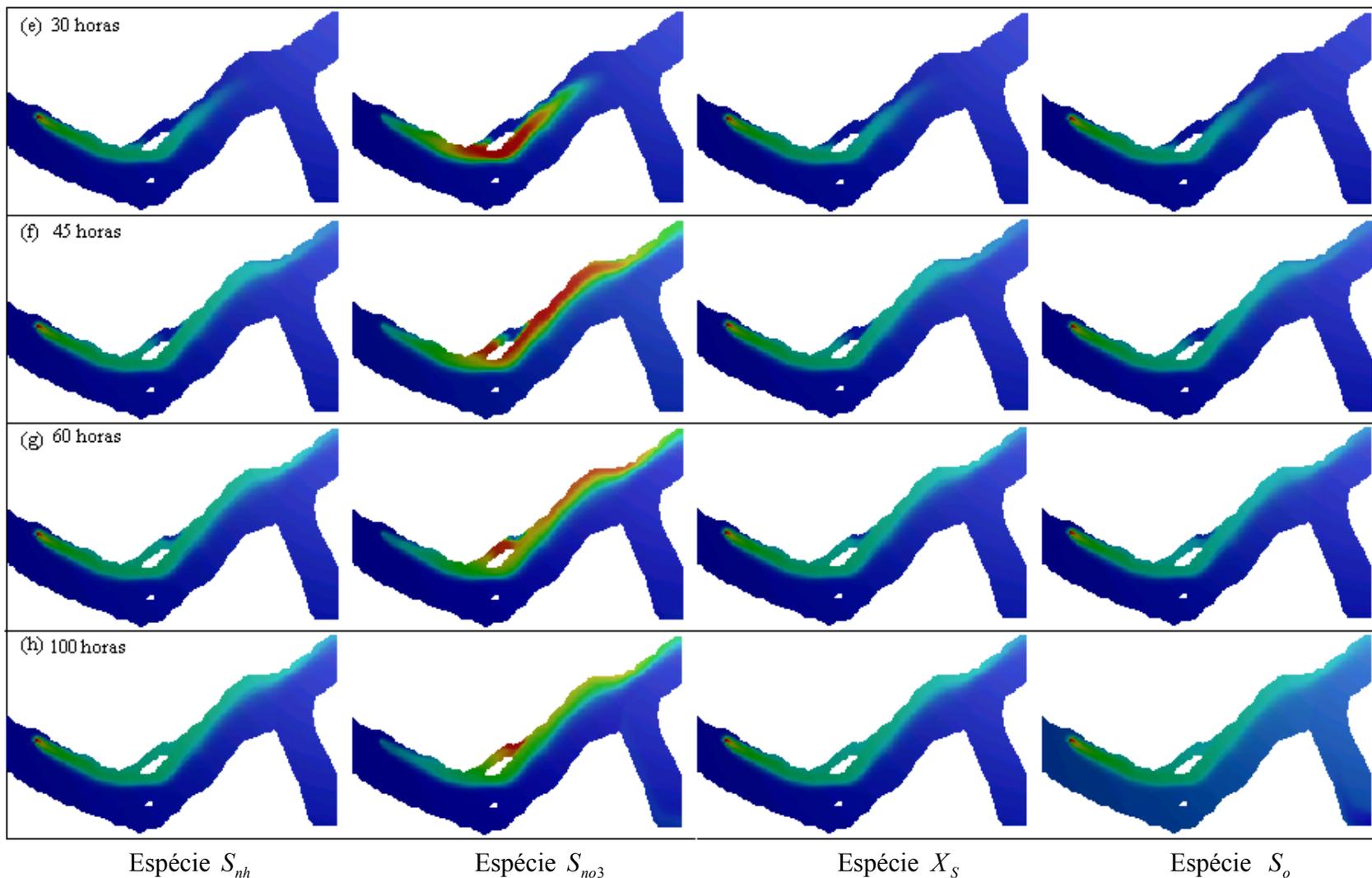
Para avaliar e verificar o modelo numérico 2DH de transporte de poluentes com reações, simula-se o mesmo exemplo apresentado na sub-seção 6.3.1.1 referente ao 1º Teste. As condições iniciais e de fronteiras para os testes a serem simulados encontram-se descritas na equações (6.29) e (6.30). O modelo numérico é resolvido usando métodos de elementos finitos estabilizados. Considerou-se uma malha com 11590 elementos triangulares e 5949 nós, $\Delta x_i = 0.0009$ e $tol = 10^{-8}$.

Considerando o campo de velocidades fornecido pelo laboratório LAMMA, uma difusão pequena, equivalente a $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$, à saída do emissário localizada na latitude de $3^\circ 09' 10''$ S e longitude $60^\circ 00' 45''$ W, $H = 1$, obtém-se os resultados apresentados nas Figuras 6.9a-6.9h. O tempo de simulação encontra-se especificado nos itens (a)-(h).

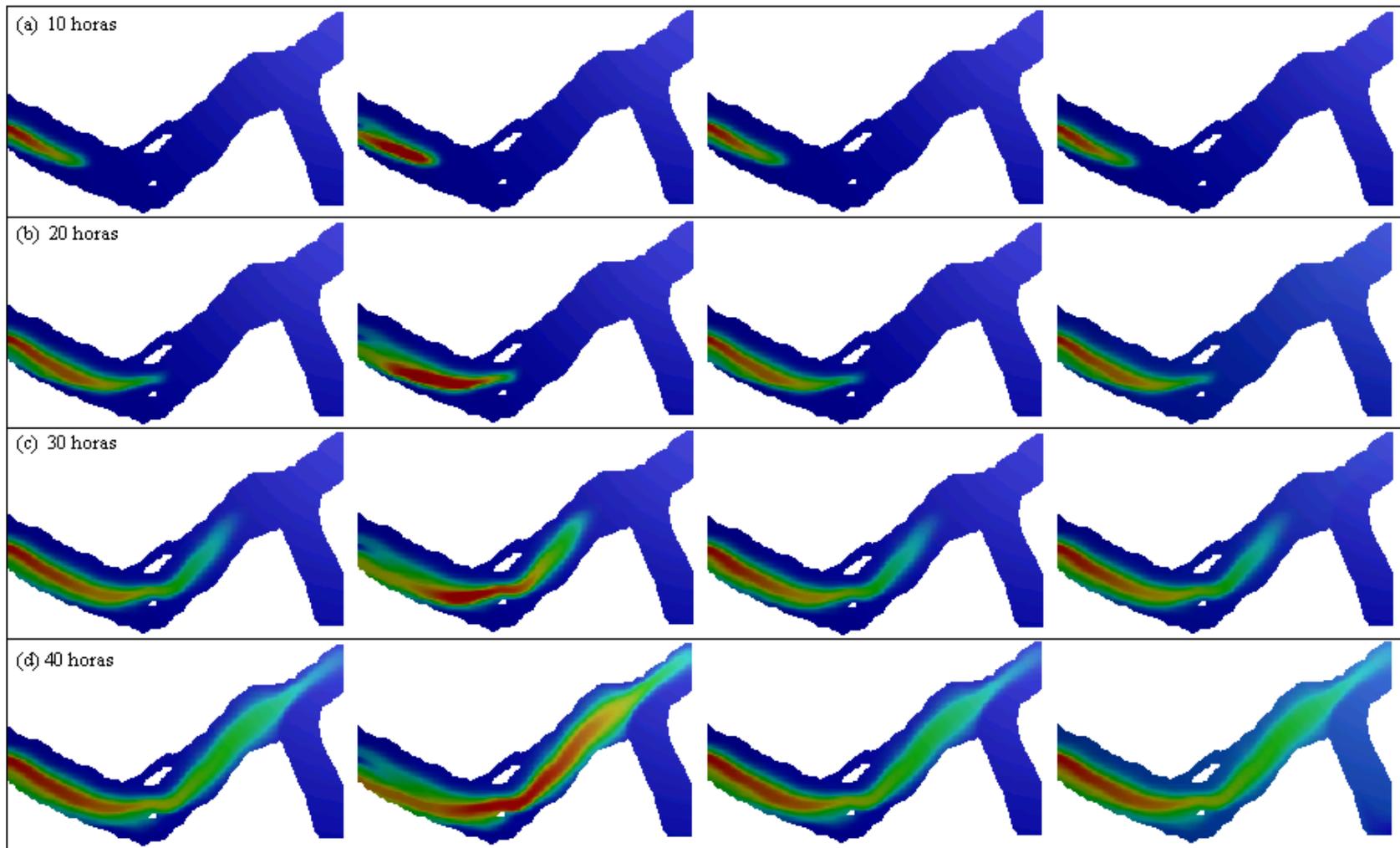
Apenas como ilustração e uma outra maneira de avaliar as condições do Rio Negro, apresenta-se uma simulação utilizando os mesmos dados, mas alterando o ponto de saída de lançamento do emissário, variando alguns graus na latitude de $3^\circ 09'$ S e fixando a longitude $60^\circ 01' 37''$ W. Com isto, também aumenta-se a carga lançada. Os resultados encontram-se nas Figuras 6.11a-6.10d, e o tempo de simulação especificado nos itens (a)-(d).



Figuras 6.9a-6.9h: Evolução temporal e espacial das quatro espécies considerando o ponto de lançamento o emissário



Cont. das Figuras 6.9a-6.9h: Evolução temporal e espacial das quatro espécies considerando o ponto de lançamento o emissário



Figuras 6.10a-6.10d: Evolução temporal e espacial das quatro espécies mudando o ponto de lançamento para uma fronteira aberta

6.4.1 Comentários sobre as Simulações no Rio Negro

A partir dos dados fornecidos pelo modelo hidrodinâmico e considerando as a área analisada, de aproximadamente 16000 metros rio abaixo, pode-se observar a evolução no tempo das concentrações das quatro espécies, a partir do ponto de lançamento do emissário, conforme os resultados apresentados nas Figuras 6.9a-6.9f.

Apresenta-se na Tabela 6.2, a variação das concentrações das quatro espécies a partir do ponto de lançamento do emissário.

Tabela 6.2: Variação das concentrações das espécies ponto a partir do ponto lançamento do emissário

Espécies→	(1)	(2)	(3)	(4)
Horas↓	S_{nh}	S_{no3}	X_s	S_o
1 hora	1.74 – 0.406128	0.0 – 0.001013	5.05 – 1.178230	8.3 – 2.005180
25 horas	1.74 – 0.417086	0.0 – 0.016925	5.05 – 1.197339	8.3 – 3.535475
40 horas	1.74 – 0.418856	0.0 – 0.028066	5.05 – 1.197379	8.3 – 4.282175
45 horas	1.74 – 0.419410	0.0 – 0.030747	5.05 – 1.197390	8.3 – 4.50200
60 horas	1.74 – 0.420821	0.0 – 0.043051	5.05 – 1.197419	8.3 – 5.08910
100 horas	1.74 – 0.423260	0.0 – 0.059395	5.05 – 1.197471	8.3 – 6.040475

Primeiramente, observa-se que devido a decomposição da DBO carbonácia, o processo de nitrificação causa uma queda concentração do OD no rio, caindo para pouco mais do que 2 mgL^{-1} , na primeira hora de lançamento contínuo. Após 30 horas de lançamento, aproximadamente 13000 metros após a saída do emissário, Figura 6.10e, o rio começa a apresentar características desejadas para pesca assim como para preservar as comunidades aquáticas elevando a concentração do OD para 4.5 mgL^{-1} . Já, as condições adequadas para abastecimento doméstico e à recreação de contato primário, estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, apresentada na Tabela 2.3, são obtidas após 100 horas de lançamento, quase no final da área definida para a análise, onde a concentração do OD é superior a 6 mgL^{-1} . A concentração da DBO, devido a pouca carga lançada, atinge os padrões permitido pela legislação, iniciando com uma

concentração de 5.05 mgL^{-1} e depois 100 horas de lançamento, após a saída do emissário, tem uma concentração inferior a 2 mgL^{-1} . Observa também uma queda na concentração da amônia S_{nh} . Como a Resolução COANAMA 20/86, não apresenta valor para este parâmetro, toma-se como base a Tabela 2.4, onde o valor não deve ser superior a 0.1 mgL^{-1} . Quanto ao nitrato S_{no3} , os valores encontram-se sempre abaixo dos permitidos pela legislação. Observa-se que depois de aproximadamente 14000 metros da saída do emissário, Figura 6.9f, o nitrato atinge os maiores valores próximo a uma das bases do rio.

Para poder avaliar a análise feita no emissário da Estação de Peneiramento de Educandos no Rio Negro, utilizou-se os mesmos dados alterando apenas o ponto de lançamento, passando a ser em uma das fronteiras abertas da região delimitada para a análise. Observa-se que a concentração do OD é inferior a 4 mgL^{-1} , após 40 horas de lançamento, o mesmo não ocorreu no primeiro caso que após 40 horas de lançamento atingiu o valor de 4.282 mgL^{-1} , deve-se alertar que a extensão do ponto de lançamento é maior que a primeira situação, conseqüentemente a carga lançada também é maior. Quanto as demais parâmetros, pode-se observar por meio das Tabelas 6.2 e 6.3, que não houve uma mudança muito significativa.

Tabela 6.3: Variação das concentrações das espécies ponto de lançamento na fronteira

Espécies→	(1)	(2)	(3)	(4)
Horas↓	S_{nh}	S_{no3}	X_s	S_o
1 hora	1.74 – 0.429263	0.0 – 0.001280	5.05 – 1.124569	8.3 – 2.093941
10 horas	1.74 – 0.435324	0.0 – 0.016951	5.05 – 1.261894	8.3 – 2.685800
20 horas	1.74 – 0.435398	0.0 – 0.034654	5.05 – 1.260996	8.3 – 3.119225
30 horas	1.74 – 0.435405	0.0 – 0.051398	5.05 – 1.261740	8.3 – 3.757700
40 horas	1.74 – 0.435414	0.0 – 0.063685	5.05 – 1.261269	8.3 – 3.924350

Observando as Figuras 6.9 e 6.19, pode-se concluir que se for lançado uma carga maior na saída do emissário, da Estação de Peneiramento de Educandos no Rio Negro pode-se resultar em sérios problemas tanto para a população humana quanto para a aquática, pois devido ao campo de velocidade do rio o lançamento atinge rapidamente a margem esquerda do rio, Figuras 6.9b-6.9h. Já no caso do lançamento na fronteira aberta, observa que a pluma atinge a margem direita do rio, porém as concentrações maiores dos poluentes ficam a uma distância razoável, de tal forma a não prejudicar totalmente a qualidade da água nesta margem.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

A tese proposta teve como enfoque principal desenvolver uma fundamentação teórica de tal forma a fornecer subsídios para o desenvolvimento de diferentes modelos de qualidade de água, que simulam o transporte de poluentes em sistemas sujeitos a lançamentos de dejetos. Também, fornecer uma ferramenta numérica utilizando métodos de elementos finitos estabilizados, que apresente resultados confiáveis e rápidos do ponto de vista de avaliação do impacto ambiental, do transporte de poluentes lançados em corpos d'água.

Dentro do modelo de qualidade de água o modelo de transporte de poluentes com reações envolvendo n espécies reativas resulta em sistemas acoplados, por meio dos processos das reações cinéticas, de equações diferenciais parciais lineares ou não lineares.

Sabe-se que o acoplamento e a não linearidade do sistema de equações dificultam e geram custos adicionais em relação à modelagem computacional. Para contornar as dificuldades na implementação numérica apresentou-se duas formas de desacoplamento considerando, inicialmente, apenas sistemas de processos de reações lineares nos modelos de transporte de poluentes com reações. A primeira forma consiste em separar o modelo de transporte do modelo biogeoquímico, onde a solução do modelo de transporte entra como condição inicial para resolver o modelo biogeoquímico. Observou-se que os resultados usando esta forma são válidos sob certas restrições quanto aos coeficientes de advecção e difusão. Devido a estas restrições, apresentou-se a

segunda forma de desacoplamento que consiste em diagonalizar a matriz \mathbf{K} resultante do sistema de equações cinéticas do modelo biogeoquímico, gerando desta forma o desacoplamento entre as equações do sistema de equações diferenciais parciais.

As simulações realizadas nesta tese permitem concluir que modelos cujos processos cinéticos encontram-se em esquemas irreversíveis o desacoplamento é simples. Quando envolve reações reversíveis o desacoplamento obtido utilizando o *software* Maple, resulta em aproximações da matriz diagonal $\hat{\mathbf{K}}$. Mas isto não alterou os resultados simulados, a única restrição encontrada em relação ao desacoplamento refere-se aos modelos 2DH que simulam o transporte de poluentes envolvendo n espécies reativas cujo campo de velocidades é não uniforme. Neste caso, os resultados comparados entre os modelos acoplados e desacoplados apresentam algumas variações em relação ao valor da concentração, onde esta se perde no início do transporte ao usar o modelo desacoplado. Observou-se ainda que quando o campo de velocidades começa a ficar mais uniforme os resultados entre os dois modelos tendem a se aproximarem.

Para o caso de sistemas de equações cujos processos cinéticos não são lineares, o desacoplamento só é permitido mediante uma linearização nos termos. Desta forma, mostrou-se duas técnicas de linearização e observou-se que a técnica usando a expansão em série de Taylor, apesar de gerar um número maior de termos linearizados assim como termos fontes de ordem zero, é uma técnica simples e eficiente. Os resultados analíticos e numéricos dos modelos linearizados comparados com os resultados numéricos do modelo não linear apresentaram-se similares.

Na literatura apresentam-se uma infinidade de soluções tanto numéricas, como analíticas, ou semi-analíticas para resolver o problema de transporte de poluentes. No entanto não se encontrou nestas a modelagem numérica que revelasse a particularidade de modelos com reações cinéticas não lineares. Neste sentido, a inclusão de reações múltiplas nos modelos de qualidade de água, gerando processos cinéticos não lineares, e a técnica de linearização utilizada nos termos destes processos podem ser consideradas como importantes e inovadoras contribuições auxiliando e diminuindo custos computacionais em muitos modelos a serem formulados, pois a simulação numérica de modelos cujos processos cinéticos são lineares gera uma implementação mais simples e

custos menores na modelagem computacional. Assim, os resultados apresentados na presente tese mostram que o modelo matemático da qualidade da água envolvendo processos cinéticos não lineares e processos cinéticos linearizados podem ser resolvidos eficientemente com métodos de elementos finitos estabilizados.

Outras conclusões, menos destacadas ao longo do desenvolvimento desta tese, mas não menos importantes que as demais podem ser condideradas:

- O desacoplamento dos sistemas de equações e a utilização de uma solução analítica generalizada, para o caso de transporte de poluentes envolvendo n espécies reativas, possibilitou testes numéricos implantando-se modelos acoplados e desacoplados em uma dimensão;

- Resultados de algumas das simulações apresentadas possibilitaram análises mais detalhada, tendo como base a Resolução CONAMA 20/86 e classificando os locais como próprios ou impróprios para determinadas atividades como o abastecimento doméstico, a recreação de contato primário etc, em toda a extensão do rio desde o ponto de saída do lançamento.

- Ainda, para uma análise mais precisa sobre os efeitos causados no corpo d'água, em alguns dos testes, usou-se diferentes condições de fronteiras para a amônia e a DBO. Observou-se que ao lançar cargas maiores, considerando a mesma distância a partir do ponto de lançamento, o nível de OD ficou abaixo dos permitidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA.

- Simulou-se o transporte de poluentes envolvendo quatro espécies reativas no Rio Negro localizado em Manaus, Amazonas; Brasil. As simulações neste rio tiveram como objetivo avaliar a qualidade da água tendo como saída dois locais distintos. O primeiro analisou o impacto da descarga do emissário da Estação de Peneiramento de Educandos no Rio Negro, e o segundo realizou a mesma análise, mas utilizou uma carga maior, tendo como ponto de saída uma das fronteiras abertas do rio. Concluiu-se que se for lançada uma carga maior na saída do emissário da Estação de Peneiramento de Educandos no Rio Negro, esta poderia resultar em sérios problemas tanto para a população humana, quanto para a aquática, pois devido ao campo de velocidades do rio, o lançamento atinge rapidamente a margem esquerda do mesmo. Já no caso do

lançamento na fronteira aberta, observa-se que a pluma atinge a margem direita do rio, porém as concentrações maiores dos poluentes ficam a uma distância razoável, de tal forma a não prejudicar totalmente a qualidade da água nesta margem.

De acordo com todos os testes apresentados e simulados nesta tese, assim como as técnicas de linearização e formas de desacoplamentos apresentadas e algumas implementadas, pretende-se em trabalhos futuros:

- Considerar ciclos mais complexos a fim de poder avaliar melhor os efeitos e condições dos corpos d'água após o lançamento de dejetos, aumentando o número de espécies nos modelos de transporte de poluentes com reações já implementados;
- Considerar modelos envolvendo lançamentos de esgotos industriais, como grupos de poluentes envolvendo compostos tóxicos;
- Avaliar e analisar mais detalhadamente o porque das restrições observadas no modelo 2DH de transporte de poluentes desacoplado;
- Incluir nos programas os cálculos realizados usando o *software* Maple, ou seja as matrizes \mathbf{S} , \mathbf{S}^{-1} , \mathbf{K} e $\hat{\mathbf{K}}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIESP, 1980, *Glossário de termos usuais em ecologia*. Secretaria de Industria, Comércio, Ciência e Tecnologia, São Paulo, SP, Brasil.

ALMEIDA, R.C., GALEÃO, A.C, 1996. “An Adaptive Petrov-Galerkin Formulation for the Compressible Euler and Navier-Stokes Equations”. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, v. 129, pp. 157-176.

ALMEIDA, R.C., GALEÃO, A.C., 1993, “The Generalized CAU Operator for the Compressible Euler and Navier-Stokes Equations”. *8th International Conference on Numerical Methods in Laminar and Turbulent Flows*, Swansea, 18-23 July.

AMBROSE JR, R.B., WOOL, T.A., 1988, CONNOLLY, J.P., SCHANZ, R.W., “A Hydrodynamic and Water Quality Model: Model Theory, User’s Manual and Programmer’s Guide”. *WASP4*, EPA/600/3-87/039, U.S. EPA Athens, GA, 297 .

AMBROSE, R. B., WOOL, T. A., MARTIN, J. L., 2001, “The Water Analysis Simulation Program, *WASP5 - Part A: Model Documentation*”, Environmental Research Laboratory Athens, Georgia - Hydraulic & Water Resources Engineers, Inc. Waltham, Massachusetts.

BAI, M., SHU, Z., CAO, J., et al., 1999, “A semi-analytical solution for a two-dimensional capacitance model in solute transport”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, pp. 275-295.

- BLUMBERG, A.F., JI, Z.G., ZIEGLER, C.K., 1996, "Modeling outfall plume behavior using far field circulation model", *Journal Hydraul. Eng.*, v. 122, n. 11, pp. 610-615.
- BOVA, S.W., CAREY, G.F., 1996, "An entropy variable formulation and applications for the two dimension shallow water equations". *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 23, pp. 29-46.
- BROOKS, A.N., HUGHES, T.J.R., 1982, "Streamline Upwind Petrov-Galerkin Formulation for Convection-Dominated Flows with Particular Emphasis on the Incompressible Navier-Stokes Equations", *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, v. 32, pp. 199-259.
- BROW L.C., BARNWELL, T.O., 1987, "The enhanced stream water quality model QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: Documentation and User Manual". *Report EPA/600/3-87/007*, U.S. EPA, Athens, GA, USA.
- CARMO, E.G.D., GALEÃO, A.C., 1986, "Uma formulação consistente do método de elementos finitos para problemas de transporte difusivo-convectivo", *Revista Brasileira de Ciências Mecânicas*, v. 4, pp. 309-340.
- CASTRO, R.G.S., 1999, "Análise numérica do elemento finito espaço-tempo para escoamentos miscíveis", *Tese de Doutorado*, COPPE/UFRJ, Programa de Engenharia Civil.
- CHAPRA, S.C., 1997, *Surface Water Quality Modeling*. McGraw-Hill International.
- CHEN, C.W., 1970, "Concepts and utilities of ecological models", *Journal San. Engr. Div.*, ASCE, v. 96, pp. 1085-1086.
- CHEN, Y.M., ABRIOLO, L.M., ALVAREZ, P.J.P., et al., 1992, "Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer comparisons with experimental measurements", *Water Resour. Res.*, v. 28, n. 7, pp. 1833-1847.
- CIOFFI, F., GALLERANO, F., 2001 "Management strategies for the control of eutrophication processes in Fogliano lagoon Italy: a long-term analysis using a mathematical model", *Applied Mathematical Modelling*, v. 25, pp. 385-426.

CLEMENT, T.P., 2001, "Generalized solution to multispecies transport equations coupled with a first-order reaction network", *Water Resources*, v. 37, n. 1, pp. 157-163.

CONAMA, 1995, *Resolução nº 20, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de 18/06/86, Legislação Federal de Controle da Poluição Ambiental*. Série Documentos ISSN 0103-264X, CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, SP, Brasil.

COSTA, H., 1998. "Uma Avaliação da Qualidade das Águas costeiras do Estado do Rio de Janeiro." *Cooperação Técnica Brasil-Alemanha, Projeto PLANAGUA-SEMA/GTZ*, Rio de Janeiro.

CROUCHER, A.E., O'SULLIVAN, M.J., 1998, "Numerical methods for contaminant transport in river and estuaries", *Computers & Fluids*, v. 27, n. 8, pp. 861-878.

DAHL, M., WILSON, D., 2001, *Modelling of Water Quality*. Karlstad University. Sweden: Karlstad University. Disponível em: http://www.ee.kau.se/forskning/ModSim/mod_waterq.pdf. Acesso em: 03 abril de 2002.

DERÍSIO, J.C., 1992, *Introdução ao Controle de Poluição Ambiental*. CETESB, São Paulo, SP, Brasil.

DI TORO, D.M., THOMAS, N.A., HERDENDORFF, C.E., et al, 1987, "A post audit of a lake eire eutrophication model", *Journal Great Lakes Research*, v. 13, pp. 801-825.

DONIGIAN JR, A.S., CRAWFORD, N.H., 1976, *Modeling Pesticides and Nutrients on Agricultural Lands*. In: Report EPA 600/2-7-76-043, Environmental Research Laboratory, Athens, G.A..

ESSAID, H.I., BEKINS, B.A., GODSY, E.M., et al., 1995, "Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site", *Water Resour. Res.*, v. 31, n. 12, pp. 3309-3327.

FALCONER, R.A., LIN, B., 1997, "Three-dimensional modelling of water quality in the Humber estuary", *Water Res.*, v. 31, n. 5, pp. 1092-1102.

FARRELL, D.A., WOODBURY, A.D., 1998, "Numerical modelling of mass transport in hydrogeologic environments: performance comparison of Laplace Transform

Galerkin and Arnoldi modal reduction schemes”, *Advances in Water Resources*, v. 21, pp. 217-235.

FISCHER, H.B., LIST, E.J., KOH, *et al.*, 1979, “Mixing in Inland and Coastal Waters”. *Academic*, New York.

GALEÃO, A.C., ALMEIDA, R.C., MALTA, S.M.C, LOULA, A.F.D., “Finite element analysis of convection dominated reaction-diffusion problems”, *Applied Numerical Mathematics (to appear)*.

GALEÃO, A.C., CARMO, E.G., 1988, “A consistent approximate upwind Petrov-Galerkin method for convection-dominated problems”, *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, v. 32, pp. 199-259.

GENUCHTEN, M.T.V., 1985, “Convective-dispersive transport of solutes involved in sequential first-order decay reactions”, *Computers & Geosciences*, v. 11, n. 2, pp. 219-147.

GONÇALVES, A., SOUZA, R.M.L., 1977, *Introdução à Álgebra Linear*. São Paulo, SP, Brasil, Ed. Edigard Blücher Ltda.

GORE, J.A., PETTS, G.E., 1989, “Alternatives in Regulated Rivers Management”, *CRC Press*, Boca Raton, FL.

GUJER, W., LARSEN, T.A., 1995, “The Implementation of Biokinetics and Conservation Principles in ASIM”, *Wat. Sci. Tech.*, v. 31, n. 2, pp 257-266.

HAMILTON, D. P., SCHLADOW, S.G., 1997, “Prediction of water quality in lakes reservoirs. Part I – Model description”, *Ecological Modelling*, v. 96, pp. 91-110.

HAUKE, G. 1998, “A symmetric formulation for computing transient shallow water flows”, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, v. 163, pp. 111-122.

HEINRICH, J. C., HUYAKORN, P. S., ZIENCKIEWICZ, O. C., MITCHEL, A.R., 1977 "An upwind finite element scheme for two-dimensional convective transport equation", *J. Numer. Methds. Engrg.*, v. 11, pp. 131-143.

HENZE M., GRADY, C.P.L., GUJER, *et al.*, 1987 “Activated Sludge Model, nº 1”. IAWQ, London.

HENZE, M., GUJER, W., TAKASHI, M., *et al.*, 2000. “Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2D, and ASM3”. *Scientific and Technical Report N^o 9*, IAW Publishing, London.

HINKELMANN, R., ZIELKE, W., 1996, “Parallel three-dimensional Lagrangian-Eulerian model for the shallow water and transport equations”, *Proceedings for the 11th International Conference on Computational Methods in Water Resources*, CMWR 96, v. 2, pp. 71-78.

HUGHES, T.J.R, MALLET, M., 1986b, “A New Finite Element Formulation for Computational Fluid Dynamics: III. The Generalized Streamline Operator for Multidimensional Advective-Diffusive Systems”, *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, v. 58, pp. 305-328.

HUGHES, T.J.R., FRANCA, L.P., MALLET, M., 1986a, “A New Finite Element Formulation for Computational Fluid Dynamics: I. Symmetric Forms of the Compressible Euler and Navier-Stokes Equations and the Second Law of Thermodynamics”, *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, v. 54, pp. 223-234

JORDÃO, E.P., 1995, “Tratamento de Esgotos Domésticos.” *Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES*, Rio de Janeiro.

JORGENSEN, S.E., 1976 . “A eutrophication model of a lake”, *Ecological Modelling*, v. 2, pp.147-165.

JORGENSEN, S.E., 1980 , “Lake Management”, *Pergamon Press*, Oxford.

JORGENSEN, S.E., HALLING-SORENSEN, B., NIELSEN S.N., 1996. “Handbook of Environmental and Ecological Modeling”, *CRC Press*.

KALUARACHCHI, J.J., MORSHED, J. 1995, “Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: 1. First-order reaction”, *Advances in Water Resources*, V. 18, n. 2, pg 89 - 100.

KOZYCO, K. C., Ltd. TOKYO, 1994, *This Study on Recuperation of the Guanabara Bay Ecosystem*. JICA - Japan International Cooperation Agency, v. 2., Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

KONCSOS, L., 1998, *Water Quality Policy Model of Guanabara Bay (REWARD-Bay)*. In: User's Manual BRA/90/010, Background Report, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

KUO, A.Y., NEILSON, B.J., "A modified tidal prism model for water quality in small coastal embayments". *Wat. Sci. Technol.*, v. 20 (6/7), 133-142, (1988).

LEVENSPIEL, O., 1972, *Chemical Reaction Engineering*. 5th ed. Wiley, New York.

LIJLEMA, L., TYSON, J.M., LESOUF, A., 1993, "Interactions between sewers, treatment plants and receiving water in urban areas: a summary over the Interurban", 92 *Workshop conclusions, Wat. Sci.Tech.*, v. 27, n. 12, pp. 1-29.

LUNN, M., LUNN, R.J., MACKAY, R., 1996, "Determining analytical solutions of multiple species contaminant transport, with sorption and decay", *Journal of Hydrology*, v. 180, pp. 195-210.

MACQUARRIE, K.T.B., SUDICKY, E.A., 2001, "Multicomponent simulation of wastewater-derived nitrogen and carbon in shallow unconfined aquifers. I. Model formulation and performance", *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 47, pp 53-84.

MARQUES, R.T., BOAVIDA, M.J., 1997, "Monitoring water quality in the portuguese reservoirs of the River Tejo watershed", *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, v. 26, pp. 740-744.

MASLIEV, I., SOMLYÓDY, L., KONCSOS L., 1995, "On reconciliation of traditional water quality model and activated sludge models", *Working paper WP-95-18*, IIASA, Luxemburg, Austria.

McEIDOWNEY, S., HARDMAN D.J., WHITE, S., 1993, "Pollution: Ecology and Biotreatment". Longman, pp. 322.

METCALF & EDDY, 1991, *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal*. 3rd ed. McGraw Hill, New York, Reuse, Inc.

MORTIMER, C.H., 1981, "The oxygen content of air-saturated fresh-waters over ranges of temperature and atmospheric pressure of limnological interest". *Mitt. Int. Verein. Limnol.*, v. 21, pp. 1-23.

MOTA, S., 1997, *Introdução à Engenharia Ambiental*. ABES, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MUHAMMETOGLU, A., B., SOYUPAK, S., 2000, "A three-dimensional water quality-macrophyte interaction model for shallow lakes", *Ecological Modelling*, v. 133, pp. 161-180.

NIHOUL, J.C., ADAM, C., BRASSEUR, P., et al., 1992, "Three-Dimensional General Circulation Model of the N. Bering Sea's Summer Ecohydrodynamics, Continental Shelf Research", *Special ISHTAR*, , issue n. 14.

OKSIYUK, O.P., STOLBERG, F.V., 1986, "Water Quality Management in Canals", *Naukova Dumka Press*, Kiev.

ORLOB, G.T. editor, 1983. *Mathematical Modelling of Water Quality: Streams, lakes, and Reservoirs*, John Wiley and Sons.

ORS, H., 1997, "Contaminant transport model for the phosphorus Strait", *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, v. 32, n. 3, pp. 699-714.

PARK, K., KUO, A.Y., 1996, "Multi-step computation scheme: decoupling kinetic from physical transport in water quality models", *Water Research*, v. 30, n. 10, pp. 2255-2264.

PAULSEN, S.C., OWEN, R.M., 1996, "Quantitative model of sediment dispersion and heavy mineral distribution in North Cardigan Bay", *Marine Geosciences and Geotechnology*, Irish Sea, v. 14, n. 2, pp.143-159.

PETTS, G., 1984, *Impounded Rivers. Perspectives of Management*. Wiley, Chichester.

RAJAR, R., CETINA, M., 1997, "Hydrodynamic and water quality modelling: An experience", *Ecological Modelling*, v. 101, pp. 195-207.

RECKHOW, K.H., CHAPRA, S.C., 1999, "Modeling excessive nutrient loading in the environment", *Environmental Pollution*, v. 100, pp. 197-207.

REICHERT, P., BORCHARDT, D., HENZE, M., et al., 2000, "River Water Quality Model, nº 1 RWQM1: II Biochemical process equations". *Water Science and Technology*, (to appear).

RIBEIRO, F.L.B., CASTRO, R.G.S., GALEÃO, A.C., et al., 1998. "A space-time finite element formulation for shallow water equations with shock capturing operator". IV World Congress, Argentina.

RIBEIRO, F.L.B., CASTRO, R.G.S., GALEÃO, A.C., LANDAU, L., 2000. "Finite Elements for Shallow Water Equations: Stabilized Formulations and Computational Aspects". *Advances in Fluid Mechanics III*, pp. 167-179, Computational Mechanics Publications.

RIBEIRO, F.L.B., GALEÃO, A.C., LANDAU, L., 2001. "Edge-based Finite Element Method for Shallow Water Equations". *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, vol. 36, no. 6, pp. 659-685.

RIBEIRO, F.L.B., GALEÃO, A.C., ROMEIRO, N. M. L., LANDAU, L., 2001. "Finite Element Techniques for Water Quality Models". *Proceedings of the Coastal Engineering V*, pp. 255-264, Rodhes, Greece, September.

ROMEIRO, N.M.L., 2000, "Desenvolvimento de um Modelo de Qualidade de Água baseado na Formulação Semi-Discreta do Método de Elementos Finitos", Exame de Qualificação, Programa de Engenharia Civil - COPPE/UFRJ/RJ, Rio de Janeiro.

ROMEIRO, N.M.L., CASTRO, R.G.S., LANDAU, L., 2002, "Análise comparativa de modelos de transporte de poluentes com reações cinéticas linear, linearizadas e não linear", 56^o *Seminário Brasileira de Análise (SBA)*, Niterói/RJ.

ROMEIRO, N.M.L., RIBEIRO, F.L.B., LANDAU, L., 2000, "A Finite Element Formulation for Shallow Water flow and Reactive Pollutant Transport", 21st *Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering – CILAMCE 2000*, CD-ROM, IMPA/PUC - Rio de Janeiro, Brasil, pg 231.

ROSMAN, P.C.C., ALMEIDA, A.B., EIGER, S., 1997, “Métodos numéricos em recursos hídricos”, *Associação Brasileira de Recursos Hídricos*, Rio de Janeiro/RJ.

SALERI, F., 1995. “Some stabilization technique in computational fluids dynamics” . *Proceedings of the 9th international conference on finite elements in fluids, Venezia*.

SAWYER, C.H., 1947, “Fertilization of lakes by agricultural and urban drainage”, *New Engl. Water Works Assoc.*, v. 61, pp.109-127.

SCHÄFER, D., SCHÄFER, W, KINZELBACH, W., 1998, “Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers. 1. Structure of three-dimensional reactive transport model”, *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 31, pp. 167-186.

SCHILLING et al., 1997 "Receiving Water Objectives - scientific arguments versus urban wastewater management practice", In: *Proc. 27.IAHR Congress Water for a Changing Community*, San Francisco, USA, v. 1, 10-15 (August), pp. 510-515.

SHAKIB, F., 1988. “Finite Element Analysis of the Compressible Euler and Navier-Stokes Equations”. *Ph.D. Thesis*, Stanford University.

SHANHAN P., HARLEMAN, R.F., 1984, “Transport in Lake Water Quality Modeling”, *ASCE Journal Environ. Eng.*, v. 110, pp. 42-57.

SHENG, Y.P., CHEN, X., YASSUDA, E.A., 1995a, “Wave-induced sediment resuspension and mixing in shallow waters”. *Proceedings of the 24th International Conference on Coastal Engineering*, Part 3 of 3, pp. 3281-3294.

SHENG, Y.P., YASSUDA, E.A., YANG, C., 1995b, “Modeling the effect of reduced nitrogen loading on water quality”. *Proceedings of the 4th International Conference of Estuarine and Coastal Modeling*, pp. 644-658.

SOMLYÓDY, L., KONCSOS, L., SZLÁGYI, F., 1990, *Guanabara Bay Water Quality Policy Model and its Applications*. In: Report Synthesis Bra/90/010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOMLYÓDY, L., van STRATEN D., 1986, “Modeling and Managing Shallow Lake Eutrophication. with Application to Lake Balaton”, *Springer Verlag*, Heidelberg, pp. 386.

SOMMIJER, B.P., KOK, J., 1996, "Splitting methods for three-dimensional biochemical transport", *Applied Numerical Mathematics*, v. 21, n. 3, pp. 303-320.

SPAULDING, M.L., MENDELSON, D.L., SWANSON, J.C., 1999, "WQMAP: An integrated three-dimensional hydrodynamic and water quality model system for estuarine and coastal applications", *Marine Technology Society*.

SPITALERI, R.M., CORINALDESI, L., 1997, "Multigrid semi-implicit finite difference method for two-dimensional shallow water equations", *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 25, n. 11, pp. 1229-1240.

STREETER, W.H., PHELPS, E.B., 1925, "A study of the pollution and natural purification of the Ohio River", *Public Health Bull*, v. 146, U.S. Public health Service, Washington D.C.

SUN, Y., PETERSEN, J.N., CLEMENT, T.P., 1999, "Analytical solutions for multiple species reactive transport in multiple dimensions", *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 35, pp. 429-440.

SUN, Y., PETERSEN, J.N., CLEMENT, T.P., et al., 1999, "Development of analytical solutions for multispecies transport with serial and parallel reactions", *Water Resources Research*, v. 35, n. 1, pp. 185-190.

TAPPI (ed.), 1988, *Principles of Water Quality Modeling Using the QUAL2E Model Seminar*. Tappi Notes.

THOMANN, R. V. and MULLER, J. A., 1987, *Principle of Surface Water Quality Modeling and Control.*, Harper and Row, New York.

THOMANN, R.V., DI TORO, D.M., WINFIELD, R.P., et al., 1975, *Mathematical modeling of phytoplankton in Lake Ontario*. In: Report EPA/600/3-75-005, U.S. Environmental Protection Agency, Corvallis, OR 97330.

THOMANN, R.V., MUELLER J.V., 1987, *Principles of Surface Water Quality Modeling and Control*. Harper and Row, Publishers, New York, pp. 644, 1987.

TUCCI, C.E.M, 1998, “Modelos de qualidade da água”. In: Tucci, C.E.M., Modelos Hidrológicos, 1. ed, Capítulo 11, Porto Alegre, RGS, Brasil, Ed. Universidade/UFRGS/Associação Brasileira de Recursos Hídricos.

TUFFORD, D.L., MXKELLAR, H.N., 1999, “Spatial and temporal hydrodynamic and water quality modeling analysis of a large reservoir on the South Caroline USA coastal plain”, *Ecological Modelling*, v. 114, pp.137-173.

UTTORMARK, P.D., CHAPIN, J.D., 1974, GREEN, K.M., *Estimating nutrient loading of lakes from non-point source*. In: Report EPA/600/3-74-020, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

VALOCCHI, A.J., MALMSTEAD, M., 1992, “Accuracy of operator splitting for advection-difusion-reaction problems”. *Wat. Resour. Res.*,v. 28 (5), pp.1471-1476.

VAN GENUCHTEN, M., 1981, “Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay”. *Journal of Hydrology*, v. 49, pp. 213-233.

VANROLLEGHEM, P., BORCHARDT, D., HENZE, M., *et al.*, 2000, “River Water Quality Model, nº 1 (RWQM1): III Biochemical submodel selection”. *Water Science and Technology*.

VASCONCELOS, V.M.O., 1995, *Toxicologia de Cianobactérias*. Tese de D.Sc, Universidade do Porto, pp. 136,.

VOLLENWEIDER, R.A., 1968, *The scientific basis of lake and stream eutrophication, with particular reference to phosphorus and nitrogen as eutrophication factors*. Technical Report DAS/DSI/68.27, Organization for economic Cooperation and Development, Paris, France.

VOLLENWEIDER, R.A., 1975, “Input-output models with special reference to the phosphorus loading concept in limnology”, *Schweiz, Z., Hydrol.*, v. 37, pp. 53-84.

WETZEL, R.G., 1993, *Limnologia*. Fundação Calouste Gulbenkian, pp. 1011.

WOOD, T.M., BAPTISTA, A.M., 1992, “Modelling the pathways of nonconservative substances in estuaries”, *Proceedings of the 2nd International Conference on estuarine and Coastal Modeling*, pp. 280-291.

ZHENG, C., BENNETT, G.D., 1995, “Applied Contaminant Transport Modeling-Theory and Practice”. *A Division of International Thomson Publishing Inc.*

ZIMMERMANN, S. KOUMOUTSAKOS, P. and KINZELBACH, W. 2001, “Simulation of Pollutant Transport Using a Particle Method”, *Journal of Computational Physics*, v. 173, pp. 322–347.

APÊNDICE A – RQWM1

Tabela A.1: Variáveis de Estado usadas no Modelo RWQM1

Símbolo	Descrição da Variável
S_s	Substrato rapidamente biodegradável
X_I	Matéria orgânica inerte particulado
X_S	Substrato lentamente biodegradável
S_I	Matéria orgânica inerte solúvel
X_{II}	Matéria inorgânica particulada
S_{nh3} e S_{nh4}	Amônia
S_{no2} e S_{no3}	Nitrogênio solúvel oxidado
S_{co2} , S_{Hco3} , S_{co3} , S_H e S_{oH}	Alcalinidade total
S_{ca}	Ions dissolvido de C_a^{2+}
X_{n1}^i e X_{n2}^{ii}	Biomassa autotrófica
S_o	Oxigênio dissolvido
X_{BH}	Biomassa heterotrófica
X_{alg}	Biomassa de Algas
X_{con}	Consumidores
X_p	Fósforo inorgânico absorvido pelas partículas
S_{hpo4} e S_{h2po4}	Fósforo inorgânico solúvel

Na Tabela A.1, as variáveis S_{co2} , S_{Hco3} , S_{co3} , S_H e S_{oH} , envolvem o equilíbrio no bicarbonato, referente ao ciclo do carbono.

ⁱ X_{n1} é um organismo que oxida amônia a nitrato.

ⁱⁱ X_{n2} é um organismo que oxida nitrato a nitrito.

Tabela A.2: Matriz de *Peterson* completa do Modelo de Qualidade de Água do Modelo RWQM1

Variáveis (i) →		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	
(j) ↓	Processos	S_s	S_I	S_{nh4}	S_{nh3}	S_{no2}	S_{no3}	S_{hpo4}	S_{h2po4}	S_o	S_{co2}	S_{hco3}	S_{co3}	S_h	S_{oh}	S_{Ca}	X_H	X_{n1}	X_{n2}	X_{Ba}	X_{con}	X_s	X_I	X_p	X_{II}	
(1a)	Cres. aer. de H por NH ₄	-		?				?		-	+			?			1									
(1b)	Cres. anaer. de H por NH ₄	-					-	?		-	+			?			1									
(2)	Resp. aer. de H			+				+		-	+			-			-1							+		
(3a)	Cres. de H por NO ₃	-				+	-	?			+			?			1									
(3b)	Crescim. de H por NO ₂	-				-		?			+			?			1							+		
(4)	Resp. anaer. de H			+			-	+			+			-			-1									
(5)	Cres. do 1º estágio de nitrif.			-		+		-		-	-			+				1						+		
(6)	Resp. aer. do 1º est. de nitrif.			+				+		-	+			-				-1								
(7)	Cres. do 2º estágio de nitrif.					-	+	-		-	-			-					1					+		
(8)	Resp. aer. do 2º est. de nitrif.			+				+		-	+			-					-1							
(9a)	Crescim. da alga por NH ₄			-				-		+	-			-						1						
(9b)	Cres. da alga por NH ₃						-	-		+	-			-						1				+		
(10)	Resp. aeróbia da alga			+				+		-	+			-						-1				+		
(11)	Morte da alga			(+)				(+)		(+)	?			?						-1			+			
(12a)	Cres. de consum. em X_{Ba}			(+)				(+)		-	?			?						-	1		+			
(12b)	Cres. de consum. em X_s			(+)				(+)		-	?			?							1		-			
(12c)	Cres. de consum. em X_H			(+)				(+)		-	?			?			-				1					
(12d)	Cres. de consum. em X_{n1}			(+)				(+)		-	?			?				-			1					
(12e)	Cres. de consum. em X_{n2}			(+)				(+)		-	?			?					-		1					
(13)	Resp. aer. de consumidores			+				+		-	+			-							-1			+		
(14)	Morte de consumidores			(+)				(+)		(+)	?			?							-1		+	+		
(15)	Hidrólise	+		(+)				(+)		(+)	?			?									-1			
(16)	Eq. CO ₂ - HCO ₃ ⁻										-1	1		+												
(17)	Eq. HCO ₃ ⁻ - CO ₃ ²⁻											-1	1	+												
(18)	Eq. H ⁺ - OH ⁻													1	1											
(19)	Eq. NH ₄ ⁺ - NH ₃			-1	1									+												
(20)	Eq. H ₂ PO ₄ ⁻ - HPO ₄ ²⁻							1	-1					+												
(21)	Eq. C _a ²⁺ - CO ₃ ²⁻												+				1									
(22)	Adsorption de PO ₄							-1																	1	
(23)	Desorption de PO ₄							1																		-1

APÊNDICE B – DEMONSTRAÇÃO

O sistema de equações de transporte bidimensional na horizontal que descreve o transporte de n espécies reativas pode ser representado por um sistema de equações de transporte acoplado por um conjunto de reações de lineares, equação (2.19), como dado em (B.1)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_1}{\partial t} + U_i \frac{\partial C_1}{\partial x_i} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(HD_{ii} \frac{\partial C_1}{\partial x_i} \right) = -k_1 C_1 + y_{12} k_2 C_2 + \dots + y_{1n} k_n C_n + \tau_1 + \frac{R_1}{V} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} + U_i \frac{\partial C_2}{\partial x_i} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(HD_{ii} \frac{\partial C_2}{\partial x_i} \right) = y_{21} k_1 C_1 - k_2 C_2 + \dots + y_{2n} k_n C_n + \tau_2 + \frac{R_2}{V} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} + U_i \frac{\partial C_n}{\partial x_i} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(HD_{ii} \frac{\partial C_n}{\partial x_i} \right) = y_{n1} k_1 C_1 + y_{n2} k_2 C_2 + \dots - k_n C_n + \tau_n + \frac{R_n}{V} \end{array} \right. \quad (\text{B.1})$$

Escrevendo (B.1) na forma matricial, obtém-se

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} U_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & U_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & U_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} U_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & U_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & U_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_2} \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{bmatrix} HD_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_2} \begin{bmatrix} HD_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\
& = - \begin{bmatrix} k_1 & -y_{12}k_2 & \cdots & -y_{1n}k_n \\ -y_{21}k_1 & k_2 & \cdots & -y_{2n}k_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -y_{n1}k_1 & -y_{n2}k_2 & \cdots & k_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \vdots \\ \tau_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{R_1}{V} \\ \frac{R_2}{V} \\ \vdots \\ \frac{R_n}{V} \end{bmatrix} \quad (B.2)
\end{aligned}$$

ou na forma mais compacta

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} + \mathbf{U}_1 \mathbf{C}_{,1} + \mathbf{U}_2 \mathbf{C}_{,2} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{HD}_{11} \mathbf{C}_{,1}) - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_2} (\mathbf{HD}_{22} \mathbf{C}_{,2}) = -\mathbf{K} \mathbf{C} + \boldsymbol{\tau} + \mathbf{R}, \quad (B.3) \\
& \quad (I) \quad (II) \quad (III) \quad (IV) \quad (V) \quad (VI) \quad (VII)
\end{aligned}$$

Sendo \mathbf{K} em (B.3) uma matriz quadrada, pode-se encontrar os autovalores e os seus respectivos autovetores de tal forma a obter uma matriz \mathbf{S} . Obtida a matriz \mathbf{S} define-se o conjunto de equações auxiliares da forma

$$\mathbf{B} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{C} \quad (B.4)$$

onde \mathbf{S}^{-1} é a matriz inversa dos autovetores de \mathbf{K} .

De (B.4) obtém-se

$$\mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{B} \quad (B.5)$$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix}; \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_n \end{bmatrix},$$

ou ainda

$$\begin{aligned}
 C_1 &= s_{11}B_1 + s_{12}B_2 + \cdots + s_{1n}B_n \\
 C_2 &= s_{21}B_1 + s_{22}B_2 + \cdots + s_{2n}B_n \\
 &\vdots \\
 C_n &= s_{n1}B_1 + s_{n2}B_2 + \cdots + s_{nn}B_n
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

Substituindo (B.6) em (I) da equação (B.3), têm-se

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} &= \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial t} (s_{11}B_1 + s_{12}B_2 + \cdots + s_{1n}B_n) \\ \frac{\partial}{\partial t} (s_{21}B_1 + s_{22}B_2 + \cdots + s_{2n}B_n) \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial t} (s_{n1}B_1 + s_{n2}B_2 + \cdots + s_{nn}B_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} \frac{\partial B_1}{\partial t} + s_{12} \frac{\partial B_2}{\partial t} + \cdots + s_{1n} \frac{\partial B_n}{\partial t} \\ s_{21} \frac{\partial B_1}{\partial t} + s_{22} \frac{\partial B_2}{\partial t} + \cdots + s_{2n} \frac{\partial B_n}{\partial t} \\ \vdots \\ s_{n1} \frac{\partial B_1}{\partial t} + s_{n2} \frac{\partial B_2}{\partial t} + \cdots + s_{nn} \frac{\partial B_n}{\partial t} \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial t} \\ \frac{\partial B_2}{\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial t} \end{bmatrix} = \mathbf{S} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{B.7}$$

Substituindo (B.6) em (II) da equação (B.3), têm-se

$$\begin{aligned}
 \mathbf{U}_1 \mathbf{C}_{,1} &= \begin{bmatrix} U_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & U_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & U_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} U_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & U_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & U_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} (s_{11}B_1 + s_{12}B_2 + \cdots + s_{1n}B_n) \\ \frac{\partial}{\partial x_1} (s_{21}B_1 + s_{22}B_2 + \cdots + s_{2n}B_n) \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_1} (s_{n1}B_1 + s_{n2}B_2 + \cdots + s_{nn}B_n) \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{bmatrix} U_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & U_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & U_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} U_1 s_{11} & U_1 s_{12} & \cdots & U_1 s_{1n} \\ U_1 s_{21} & U_1 s_{22} & \cdots & U_1 s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_1 s_{n1} & U_1 s_{n2} & \cdots & U_1 s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & U_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & U_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} = \mathbf{S} \mathbf{U}_1 \mathbf{B}_{,1} \quad (\text{B.8})
\end{aligned}$$

Substituindo (B.6) em (III) da equação (B.3), têm-se

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}_2 \mathbf{C}_{,2} &= \begin{bmatrix} U_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & U_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & U_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} U_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & U_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & U_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_2} (s_{11} B_1 + s_{12} B_2 + \cdots + s_{1n} B_n) \\ \frac{\partial}{\partial x_2} (s_{21} B_1 + s_{22} B_2 + \cdots + s_{2n} B_n) \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_2} (s_{n1} B_1 + s_{n2} B_2 + \cdots + s_{nn} B_n) \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{bmatrix} U_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & U_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & U_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} U_2 s_{11} & U_2 s_{12} & \cdots & U_2 s_{1n} \\ U_2 s_{21} & U_2 s_{22} & \cdots & U_2 s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_2 s_{n1} & U_2 s_{n2} & \cdots & U_2 s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & U_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & U_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} = \mathbf{S} \mathbf{U}_2 \mathbf{B}_{,2} \quad (\text{B.9})
\end{aligned}$$

Substituindo (B.6) em (IV) da equação (B.3), têm-se

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{11} \mathbf{C}_{,1}) &= \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{bmatrix} HD_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} \\
&= \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{bmatrix} HD_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} (s_{11} B_1 + s_{12} B_2 + \cdots + s_{1n} B_n) \\ \frac{\partial}{\partial x_1} (s_{21} B_1 + s_{22} B_2 + \cdots + s_{2n} B_n) \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_1} (s_{n1} B_1 + s_{n2} B_2 + \cdots + s_{nn} B_n) \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{bmatrix} HD_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_1} \end{bmatrix}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{bmatrix} HD_{11}s_{11} & HD_{11}s_{12} & \cdots & HD_{11}s_{1n} \\ HD_{11}s_{21} & HD_{11}s_{22} & \cdots & HD_{11}s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ HD_{11}s_{n1} & HD_{11}s_{n2} & \cdots & HD_{11}s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_1} \end{bmatrix}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} HD_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_1} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} s_{11} \frac{\partial}{\partial x_1} & s_{12} \frac{\partial}{\partial x_1} & \cdots & s_{1n} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ s_{21} \frac{\partial}{\partial x_1} & s_{22} \frac{\partial}{\partial x_1} & \cdots & s_{2n} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} \frac{\partial}{\partial x_1} & s_{n2} \frac{\partial}{\partial x_1} & \cdots & s_{nn} \frac{\partial}{\partial x_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} HD_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_1} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \begin{bmatrix} HD_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_1} \end{bmatrix}$$

$$= \mathbf{S} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{HD}_{11} \mathbf{B}_{\cdot 1}) \tag{B.10}$$

Substituindo (B.6) em (V) da equação (B.3), têm-se

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x_2} (HD_{22} C_{,2}) &= \frac{\partial}{\partial x_2} \begin{bmatrix} HD_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\
&= \frac{\partial}{\partial x_2} \begin{bmatrix} HD_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_2} (s_{11} B_1 + s_{12} B_2 + \cdots + s_{1n} B_n) \\ \frac{\partial}{\partial x_2} (s_{21} B_1 + s_{22} B_2 + \cdots + s_{2n} B_n) \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_2} (s_{n1} B_1 + s_{n2} B_2 + \cdots + s_{nn} B_n) \end{bmatrix} \\
&= \frac{\partial}{\partial x_2} \begin{bmatrix} HD_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\
&= \frac{\partial}{\partial x_2} \begin{bmatrix} HD_{22} s_{11} & HD_{22} s_{12} & \cdots & HD_{22} s_{1n} \\ HD_{22} s_{21} & HD_{22} s_{22} & \cdots & HD_{22} s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ HD_{22} s_{n1} & HD_{22} s_{n2} & \cdots & HD_{22} s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\
&= \frac{\partial}{\partial x_2} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} HD_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_2} \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{bmatrix} s_{11} \frac{\partial}{\partial x_2} & s_{12} \frac{\partial}{\partial x_2} & \cdots & s_{1n} \frac{\partial}{\partial x_2} \\ s_{21} \frac{\partial}{\partial x_2} & s_{22} \frac{\partial}{\partial x_2} & \cdots & s_{2n} \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} \frac{\partial}{\partial x_2} & s_{n2} \frac{\partial}{\partial x_2} & \cdots & s_{nn} \frac{\partial}{\partial x_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} HD_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_2} \begin{bmatrix} HD_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & HD_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & HD_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_2} \end{bmatrix} \\
&= \mathbf{S} \frac{\partial}{\partial x_2} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{22} \mathbf{B}_{,2}) \tag{B.11}
\end{aligned}$$

Substituindo (B.6) em (VI) da equação (B.3), têm-se

$$\begin{aligned}
-\mathbf{KC} &= - \begin{bmatrix} k_1 & -y_{12}k_2 & \cdots & -y_{1n}k_n \\ -y_{21}k_1 & K_2 & \cdots & -y_{2n}k_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -y_{n1}k_1 & -y_{n2}k_2 & \cdots & k_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix} \\
&= - \begin{bmatrix} k_1 & -y_{12}k_2 & \cdots & -y_{1n}k_n \\ -y_{21}k_1 & K_2 & \cdots & -y_{2n}k_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -y_{n1}k_1 & -y_{n2}k_2 & \cdots & k_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{11}B_1 + s_{12}B_2 + \cdots + s_{1n}B_n \\ s_{21}B_1 + s_{22}B_2 + \cdots + s_{2n}B_n \\ \vdots \\ s_{n1}B_1 + s_{n2}B_2 + \cdots + s_{nn}B_n \end{bmatrix} \\
&= - \begin{bmatrix} k_1 & -y_{12}k_2 & \cdots & -y_{1n}k_n \\ -y_{21}k_1 & K_2 & \cdots & -y_{2n}k_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -y_{n1}k_1 & -y_{n2}k_2 & \cdots & k_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_n \end{bmatrix} = -\mathbf{KSB} \tag{B.12}
\end{aligned}$$

Agora, substituindo (B.7)-(B.12) em (B.3), obtém-se

$$\begin{aligned} & \mathbf{S} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \mathbf{S} \mathbf{U}_1 \mathbf{B}_{,1} + \mathbf{S} \mathbf{U}_2 \mathbf{B}_{,2} - \mathbf{S} \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{11} \mathbf{B}_{,1}) - \mathbf{S} \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_2} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{22} \mathbf{B}_{,2}) = \\ & = -\mathbf{K} \mathbf{S} \mathbf{B} + \boldsymbol{\tau} + \mathbf{R} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Multiplicando (B.13) por \mathbf{S}^{-1} , têm-se

$$\begin{aligned} & \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{U}_1 \mathbf{B}_{,1} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{U}_2 \mathbf{B}_{,2} - \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S} \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{11} \mathbf{B}_{,1}) - \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S} \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_2} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{22} \mathbf{B}_{,2}) = \\ & = -\mathbf{S}^{-1} \mathbf{K} \mathbf{S} \mathbf{B} + \mathbf{S}^{-1} \boldsymbol{\tau} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{R} \end{aligned}$$

ou

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \mathbf{U}_1 \mathbf{B}_{,1} + \mathbf{U}_2 \mathbf{B}_{,2} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{11} \mathbf{B}_{,1}) - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_2} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{22} \mathbf{B}_{,2}) = -\mathbf{S}^{-1} \mathbf{K} \mathbf{S} \mathbf{B} + \mathbf{S}^{-1} \boldsymbol{\tau} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{R} \quad (\text{B.14})$$

onde $\mathbf{S} \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{I}$.

Da Álgebra Linear, pode-se concluir que

$$\mathbf{S}^{-1} \mathbf{K} \mathbf{S} = \hat{\mathbf{K}}, \quad (\text{B.15})$$

onde $\hat{\mathbf{K}}$ é uma matriz diagonal.

Multiplicando à direita de (B.15) por \mathbf{S}^{-1} , obtém-se $\mathbf{S}^{-1} \mathbf{K} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1} = \hat{\mathbf{K}} \mathbf{S}^{-1}$, ou

$$\mathbf{S}^{-1} \mathbf{K} = \hat{\mathbf{K}} \mathbf{S}^{-1}. \quad (\text{B.16})$$

Substituindo (B.16) em (B.14), obtém-se

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \mathbf{U}_1 \mathbf{B}_{,1} + \mathbf{U}_2 \mathbf{B}_{,2} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{11} \mathbf{B}_{,1}) - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_2} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{22} \mathbf{B}_{,2}) = -\hat{\mathbf{K}} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{B} + \mathbf{S}^{-1} \boldsymbol{\tau} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{R}$$

ou

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \mathbf{U}_1 \mathbf{B}_{,1} + \mathbf{U}_2 \mathbf{B}_{,2} - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{11} \mathbf{B}_{,1}) - \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_2} (\mathbf{H} \mathbf{D}_{22} \mathbf{B}_{,2}) = -\hat{\mathbf{K}} \mathbf{B} + \mathbf{S}^{-1} \boldsymbol{\tau} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{R} \quad (\text{B.17})$$

Sabe-se de (4.37) que

$$\mathbf{U}_i \mathbf{B}_{,i} = \mathbf{U}_1 \mathbf{B}_{,1} + \mathbf{U}_2 \mathbf{B}_{,2} = \bar{\mathbf{U}}^T \nabla \mathbf{B} = \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{B}, \quad (\text{B.18})$$

$$\text{onde } \mathbf{U}^T = [U_1 \quad U_2], \quad \mathbf{A}_{,i} = \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial x_i} \\ \frac{\partial B_2}{\partial x_i} \\ \vdots \\ \frac{\partial B_n}{\partial x_i} \end{bmatrix}, \quad \bar{\mathbf{U}}^T = \begin{bmatrix} \mathbf{U}^T & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}^T & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{U}^T \end{bmatrix}, \quad \nabla \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_{,1} \\ \mathbf{B}_{,2} \\ \vdots \\ \mathbf{B}_{,n} \end{bmatrix}.$$

De (4.38) pode-se concluir que

$$\begin{aligned} -\frac{1}{H} \left[\frac{\partial}{\partial x_1} (H \mathbf{D}_{11} \mathbf{B}_{,1}) + \frac{\partial}{\partial x_2} (H \mathbf{D}_{22} \mathbf{B}_{,2}) \right] &= -\frac{1}{H} [(H \mathbf{D}_{11} \mathbf{B}_{,1})_{,1} + (H \mathbf{D}_{22} \mathbf{B}_{,2})_{,2}] \\ -\frac{1}{H} \operatorname{div}(H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{B}) &= -\frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{B}) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

$$\text{onde } \bar{\mathbf{D}} = [\mathbf{D}_{11} \quad \mathbf{D}_{22}].$$

Substituindo (B.18) e (B.19) em (B.17), obtém-se um sistema de equações desacoplado para o modelo de transporte 2DH de poluentes com reações cinéticas de n espécies reativas, como em (B.20)

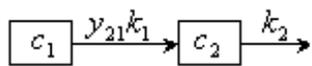
$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla \mathbf{B} - \frac{1}{H} \nabla \cdot (H \bar{\mathbf{D}} \nabla \mathbf{B}) = -\hat{\mathbf{K}} \mathbf{B} + \mathbf{S}^{-1} \boldsymbol{\tau} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{R}. \quad (\text{B.20})$$

APÊNDICE C – MAPLE

Exemplo 1: Caso Irreversível com 2 Poluentes

restart:with(linalg):

Warning, the protected names norm and trace have been redefined and unprotected



$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1c_1$$

$$\frac{dc_2}{dt} = y_{21}k_1c_1 - k_2c_2$$

K:= matrix([[k1, 0], [-y21*k1, k2]]);

$$K := \begin{bmatrix} k1 & 0 \\ -y21 k1 & k2 \end{bmatrix}$$

e:= eigenvalues(K);

$$e := k1, k2$$

v:= [eigenvectors(K)]:

$$v := \left[\left[\left[k1, 1, \left\{ 1, -\frac{y21 k1}{k1 - k2} \right\} \right], [k2, 1, \{[0, 1]\}] \right] \right]$$

s11:=1: s21:=-1/(k1-k2)*y21*k1:

s12:=0: s22:= 1:

S:=matrix([[s11, s12], [s21, s22]]);

$$S := \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{y21 k1}{k1 - k2} & 1 \end{bmatrix}$$

S1:=inverse(S);

$$S1 := \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{y21 k1}{k1 - k2} & 1 \end{bmatrix}$$

KS:=multiply(K,S);

$$KS := \begin{bmatrix} k1 & 0 \\ -y21 k1 - \frac{k2 y21 k1}{k1 - k2} & k2 \end{bmatrix}$$

S1KS:=multiply(S1,KS);

$$S1KS := \begin{bmatrix} k1 & 0 \\ \frac{y21 k1^2}{k1 - k2} - y21 k1 - \frac{k2 y21 k1}{k1 - k2} & k2 \end{bmatrix}$$

m21:=1/(-k2+k1)*y21*k1^2-y21*k1-k2/(-k2+k1)*y21*k1:

M11:=k1: M12:=0:

M21:=factor(m21): M22:=k2:

Kchap:=matrix([[M11, M12], [M21, M22]]);

$$Kchap := \begin{bmatrix} k1 & 0 \\ 0 & k2 \end{bmatrix}$$

C:= Vector([c1o, c2o],readonly=true):

B:= Vector([B1, B2],readonly=true):

S1C:=multiply(S1,C);

$$SIC := \left[c1o, \frac{y21 k1 c1o}{k1 - k2} + c2o \right]$$

b1o:=c1o; b2o:=1/(k1-k2)*y21*k1*c1o+c2o;

$$b1o := c1o$$

$$b2o := \frac{y21 k1 c1o}{k1 - k2} + c2o$$

SB:=multiply(S,B);

$$SB := \left[B1, -\frac{y21 k1 B1}{k1 - k2} + B2 \right]$$

C1:=B1; C2:= -1/(k1-k2)*y21*k1*B1+B2;

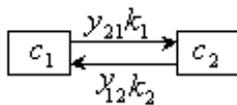
$$C1 := B1$$

$$C2 := -\frac{y21 k1 B1}{k1 - k2} + B2$$

Exemplo 2: Caso Reversível com 2 Poluentes

restart:with(linalg):

Warning, the protected names norm and trace have been redefined and unprotected



$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1 + y_{12} k_2 c_2$$

$$\frac{dc_2}{dt} = y_{21} k_1 c_1 - k_2 c_2$$

y12:=1; y21:=1:

K:= matrix([[k1, -y12*k2], [-y21*k1, k2]]);

$$K := \begin{bmatrix} k1 & -k2 \\ -k1 & k2 \end{bmatrix}$$

e:= eigenvalues(K);

v:= [eigenvectors(K)];

$$e := 0, k1 + k2$$

$$v := \left[\left[k1, 1, \left\{ 1, -\frac{y21 k1}{k1 - k2} \right\} \right], [k2, 1, \{[0, 1]\}] \right]$$

s11:=1: s21:= 1/k2*k1:

s12:=-1: s22:= 1:

S:=matrix([[s11, s12], [s21, s22]]);

$$S := \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ \frac{k1}{k2} & 1 \end{bmatrix}$$

S1:=inverse(S);

$$S1 := \begin{bmatrix} \frac{k2}{k1 + k2} & \frac{k2}{k1 + k2} \\ -\frac{k1}{k1 + k2} & \frac{k2}{k1 + k2} \end{bmatrix}$$

KS:=multiply(K,S);

$$KS := \begin{bmatrix} 0 & -k1 - k2 \\ 0 & k1 + k2 \end{bmatrix}$$

S1KS:=multiply(S1,KS);

$$S1KS := \begin{bmatrix} 0 & \frac{k2 (-k1 - k2)}{k1 + k2} + k2 \\ 0 & -\frac{k1 (-k1 - k2)}{k1 + k2} + k2 \end{bmatrix}$$

m12:=1/(k1+k2)*k2*(-k1-k2)+k2:

m22:=-k1/(k1+k2)*(-k1-k2)+k2:

M11:=0: M12:=factor(m12):

M21:=0: M22:=factor(m22):

Kchap:=matrix([[M11, M12], [M21, M22]]);

$$Kchap := \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & k1 + k2 \end{bmatrix}$$

C:= Vector([c1o, c2o],readonly=true);

B:= Vector([B1, B2],readonly=true);

S1C:=multiply(S1,C);

$$S1C := \left[\frac{k2 c1o}{k1 + k2} + \frac{k2 c2o}{k1 + k2}, -\frac{k1 c1o}{k1 + k2} + \frac{k2 c2o}{k1 + k2} \right]$$

b1o:=1/(k1+k2)*k2*c1o+1/(k1+k2)*k2*c2o;

b2o:= -k1/(k1+k2)*c1o+1/(k1+k2)*k2*c2o;

$$b1o := \frac{k2 c1o}{k1 + k2} + \frac{k2 c2o}{k1 + k2}$$

$$b2o := -\frac{k1 c1o}{k1 + k2} + \frac{k2 c2o}{k1 + k2}$$

SB:=multiply(S,B);

$$SB := \left[B1 - B2, \frac{k1 B1}{k2} + B2 \right]$$

C1:=B1-B2; C2:=1/k2*k1*B1+B2;

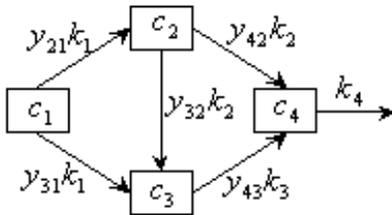
$$C1 := B1 - B2$$

$$C2 := \frac{k1 B1}{k2} + B2$$

Exemplo 3: Caso Irreversível com 4 Poluentes (reações em série e em paralelo)

restart:with(linalg):

Warning, the protected names norm and trace have been redefined and unprotected



$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1$$

$$\frac{dc_2}{dt} = y_{21} k_1 c_1 - k_2 c_2$$

$$\frac{dc_3}{dt} = y_{31} k_1 c_1 + y_{32} k_2 c_2 - k_3 c_3$$

$$\frac{dc_4}{dt} = y_{42} k_2 c_2 + y_{43} k_3 c_3 - k_4 c_4$$

A := matrix(4, 4, [-lambda-k1, 0, 0, 0, y21*k1, -lambda-k2, 0, 0, y31*k1, y32*k2, -lambda-k3, 0, 0, y42*k2, y43*k3, -lambda-k4]);

$$A := \begin{bmatrix} -\lambda - k_1 & 0 & 0 & 0 \\ y_{21} k_1 & -\lambda - k_2 & 0 & 0 \\ y_{31} k_1 & y_{32} k_2 & -\lambda - k_3 & 0 \\ 0 & y_{42} k_2 & y_{43} k_3 & -\lambda - k_4 \end{bmatrix}$$

det(A);

$$(-\lambda - k_1) (-\lambda - k_2) (-\lambda - k_3) (-\lambda - k_4)$$

K:= matrix(4, 4,[-k1, 0, 0, 0, y21*k1, -k2, 0, 0, y31*k1, y32*k2, -k3, 0, 0, y42*k2, y43*k3, -k4]);

$$K := \begin{bmatrix} -k1 & 0 & 0 & 0 \\ y21 k1 & -k2 & 0 & 0 \\ y31 k1 & y32 k2 & -k3 & 0 \\ 0 & y42 k2 & y43 k3 & -k4 \end{bmatrix}$$

e:= eigenvalues(K);

v:= [eigenvectors(K)];

$$e := -k1, -k2, -k3, -k4$$

$$v := \left[\begin{array}{l} [-k4, 1, \{ [0, 0, 0, 1] \}], \left[-k1, 1, \left\{ 1, -\frac{y21 k1}{k1 - k2}, \right. \right. \\ \left. \left. -\frac{k1 (y31 k1 - y31 k2 - y32 k2 y21)}{k1^2 - k1 k2 - k3 k1 + k3 k2}, k1 (\right. \right. \\ \left. \left. y42 k2 y21 k1 - y42 k2 y21 k3 + y43 k3 y31 k1 - y43 k3 y31 k2 - y43 k3 y32 k2 y21 \right. \right. \\ \left. \left. \right) / (k1^3 - k1^2 k3 - k1^2 k2 + k1 k2 k3 - k4 k1^2 + k4 k1 k3 + k4 k2 k1 - k4 k2 k3) \right\} \right], \\ \left[-k2, 1, \left\{ 0, -\frac{k2 - k3}{y32 k2}, 1, \frac{-y32 y43 k3 + y42 k2 - y42 k3}{y32 (-k4 + k2)} \right\} \right], \\ \left[-k3, 1, \left\{ 0, 0, -\frac{-k4 + k3}{y43 k3}, 1 \right\} \right] \end{array} \right]$$

Para lambda = -k1, lambda = -k2, lambda = -k3 e lambda = -k4

K1 := matrix(4, 4,[k1-k1, 0, 0, 0, y21*k1, k1-k2, 0, 0, y31*k1, y32*k2, k1-k3, 0, 0, y42*k2, y43*k3, k1-k4]);

$$K1 := \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ y21 k1 & k1 - k2 & 0 & 0 \\ y31 k1 & y32 k2 & k1 - k3 & 0 \\ 0 & y42 k2 & y43 k3 & -k4 + k1 \end{bmatrix}$$

K2 := matrix(4, 4,[k2-k1, 0, 0, 0, y21*k1, k2-k2, 0, 0, y31*k1, y32*k2, k2-k3, 0, 0, y42*k2, y43*k3, k2-k4]);

$$K2 := \begin{bmatrix} -k1 + k2 & 0 & 0 & 0 \\ y21 k1 & 0 & 0 & 0 \\ y31 k1 & y32 k2 & k2 - k3 & 0 \\ 0 & y42 k2 & y43 k3 & -k4 + k2 \end{bmatrix}$$

K3 := matrix(4, 4,[k3-k1, 0, 0, 0, y21*k1, k3-k2, 0, 0, y31*k1, y32*k2, k3-k3, 0, 0, y42*k2,y43*k3, k3-k4]);

$$K3 := \begin{bmatrix} -k1 + k3 & 0 & 0 & 0 \\ y21 k1 & -k2 + k3 & 0 & 0 \\ y31 k1 & y32 k2 & 0 & 0 \\ 0 & y42 k2 & y43 k3 & -k4 + k3 \end{bmatrix}$$

K4 := matrix(4, 4,[k4-k1, 0, 0, 0, y21*k1, k4-k2, 0, 0, y31*k1, y32*k2, k4-k3, 0, 0, y42*k2, y43*k3, k4-k4]);

$$K4 := \begin{bmatrix} -k1 + k4 & 0 & 0 & 0 \\ y21 k1 & k4 - k2 & 0 & 0 \\ y31 k1 & y32 k2 & k4 - k3 & 0 \\ 0 & y42 k2 & y43 k3 & 0 \end{bmatrix}$$

si1:=matrix(4, 1,[1, s21, s31, s41]);

si2:=matrix(4, 1,[0, 1, s32, s42]);

si3:=matrix(4, 1,[0, 0, 1, s43]);

si4:=matrix(4, 1,[0, 0, 0, 1]);

$$si1 := \begin{bmatrix} 1 \\ s21 \\ s31 \\ s41 \end{bmatrix} \quad si2 := \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ s32 \\ s42 \end{bmatrix} \quad si3 := \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ s43 \end{bmatrix} \quad si4 := \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Si1:=multiply(K1,si1); Si2:=multiply(K2,si2);

Si3:=multiply(K3,si3); Si4:=multiply(K4,si4);

$$Si1 := \begin{bmatrix} 0 \\ y21 k1 + (k1 - k2) s21 \\ y31 k1 + y32 k2 s21 + (k1 - k3) s31 \\ y42 k2 s21 + y43 k3 s31 + (-k4 + k1) s41 \end{bmatrix}$$

$$Si2 := \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ y32 k2 + (k2 - k3) s32 \\ y42 k2 + y43 k3 s32 + (-k4 + k2) s42 \end{bmatrix}$$

$$Si3 := \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ y43 k3 + (-k4 + k3) s43 \end{bmatrix} \quad Si4 := \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{eqn1} := y21 * k1 + (k1 - k2) * s21 = 0:$$

$$\text{eqn2} := y31 * k1 + y32 * k2 * s21 + (k1 - k3) * s31 = 0:$$

$$\text{eqn3} := y42 * k2 * s21 + y43 * k3 * s31 + (k1 - k4) * s41 = 0:$$

$$\text{eqn4} := y32 * k2 + (k2 - k3) * s32 = 0:$$

$$\text{eqn5} := y42 * k2 + y43 * k3 * s32 + (k2 - k4) * s42 = 0:$$

$$\text{eqn6} := y43 * k3 + (k3 - k4) * s43 = 0:$$

$$\text{solve}(\{\text{eqn1}, \text{eqn2}, \text{eqn3}, \text{eqn4}, \text{eqn5}, \text{eqn6}\}, \{s21, s31, s41, s32, s42, s43\});$$

$$\left\{ s42 = -\frac{k2 (-y32 y43 k3 + y42 k2 - y42 k3)}{-k4 k2 + k3 k4 + k2^2 - k3 k2}, \right.$$

$$s31 = -\frac{k1 (y31 k1 - y31 k2 - y32 k2 y21)}{k1^2 - k1 k2 - k3 k1 + k3 k2}, s43 = -\frac{y43 k3}{-k4 + k3}, s41 = k1 \left(\right.$$

$$y42 k2 y21 k1 - y42 k2 y21 k3 + y43 k3 y31 k1 - y43 k3 y31 k2 - y43 k3 y32 k2 y21$$

$$\left. \right) / (k1^3 - k1^2 k3 - k1^2 k2 + k1 k2 k3 - k4 k1^2 + k4 k1 k3 + k4 k2 k1 - k4 k2 k3),$$

$$s21 = -\frac{y21 k1}{k1 - k2}, s32 = -\frac{y32 k2}{k2 - k3} \left. \right\}$$

$$s41 := k1 * (y42 * k2 * y21 * k1 - y42 * k2 * y21 * k3 - y21 * y32 * k2 * y43 * k3 + y31 * k1 * y43 * k3 -$$

$$y31 * k2 * y43 * k3) / (-k4 * k1^2 + k4 * k1 * k3 + k4 * k2 * k1 - k4 * k2 * k3 + k1^3 - k1^2 * k3 -$$

$$k1^2 * k2 + k1 * k2 * k3):$$

$$s32 := -1/(k2-k3)*y32*k2:$$

$$s21 := -1/(k1-k2)*y21*k1:$$

$$s42 := -k2*(-y32*y43*k3+y42*k2-k3*y42)/(k2^2-k3*k2-k4*k2+k3*k4):$$

$$s43 := -1/(k3-k4)*y43*k3:$$

$$s31 := -k1*(-y21*y32*k2+y31*k1-y31*k2)/(k1^2-k1*k2-k3*k1+k3*k2):$$

A matriz S obtido pelos autovalores e autovetores é:

$$S := \text{matrix}([[1, 0, 0, 0], [s21, 1, 0, 0], [s31, s32, 1, 0], [s41, s42, s43, 1]]):$$

$$S :=$$

$$\begin{bmatrix} 1, 0, 0, 0 \\ -\frac{y21 k1}{k1 - k2}, 1, 0, 0 \\ -\frac{k1 (y31 k1 - y31 k2 - y32 k2 y21)}{k1^2 - k1 k2 - k3 k1 + k3 k2}, -\frac{y32 k2}{k2 - k3}, 1, 0 \\ k1 \left(\frac{y42 k2 y21 k1 - y42 k2 y21 k3 + y43 k3 y31 k1 - y43 k3 y31 k2 - y43 k3 y32 k2 y21}{(k1^3 - k1^2 k3 - k1^2 k2 + k1 k2 k3 - k4 k1^2 + k4 k1 k3 + k4 k2 k1 - k4 k2 k3)}, -\frac{k2 (-y32 y43 k3 + y42 k2 - y42 k3)}{-k4 k2 + k3 k4 + k2^2 - k3 k2}, -\frac{y43 k3}{-k4 + k3}, 1 \right) \end{bmatrix}$$

$$S1 := \text{inverse}(S);$$

$$S1 :=$$

$$\begin{bmatrix} 1, 0, 0, 0 \\ \frac{y21 k1}{k1 - k2}, 1, 0, 0 \\ \frac{k1 (y32 k2 y21 + y31 k2 - y31 k3)}{(k1 - k3) (k2 - k3)}, \frac{y32 k2}{k2 - k3}, 1, 0 \\ \left(\frac{y42 k2 y21 k3 + y43 k3 y31 k2 + y43 k3 y32 k2 y21 - y43 k3 y31 k4 - y21 k2 y42 k4}{(-k4 + k1) (-k4 + k2) (-k4 + k3)}, \frac{(y32 y43 k3 - y42 k4 + y42 k3) k2}{(-k4 + k2) (-k4 + k3)}, \frac{y43 k3}{-k4 + k3}, 1 \right) \end{bmatrix}$$

S1K:=multiply(S1,K):

S1KS:=multiply(S1K,S):

S1KS :=

$$\begin{aligned}
 & [-k1, 0, 0, 0] \\
 & \left[-\frac{y21 k1^2}{k1 - k2} + y21 k1 + \frac{k2 y21 k1}{k1 - k2}, -k2, 0, 0 \right] \\
 & \left[-\frac{k1^2 (y32 k2 y21 + y31 k2 - y31 k3)}{(k1 - k3)(k2 - k3)} + \frac{y32 k2 y21 k1}{k2 - k3} + y31 k1 \right. \\
 & \quad \left. - \frac{\left(-\frac{y32 k2^2}{k2 - k3} + y32 k2 \right) y21 k1}{k1 - k2} + \frac{k3 k1 (y31 k1 - y31 k2 - y32 k2 y21)}{k1^2 - k1 k2 - k3 k1 + k3 k2}, \right. \\
 & \quad \left. -\frac{y32 k2^2}{k2 - k3} + y32 k2 + \frac{k3 y32 k2}{k2 - k3}, -k3, 0 \right] \\
 & \left[- \left(\right. \right. \\
 & \quad y42 k2 y21 k3 + y43 k3 y31 k2 + y43 k3 y32 k2 y21 - y43 k3 y31 k4 - y21 k2 y42 k4 \\
 & \quad \left. \right) k1^2 / ((-k4 + k1)(-k4 + k2)(-k4 + k3)) \\
 & \quad + \frac{(y32 y43 k3 - y42 k4 + y42 k3) k2 y21 k1}{(-k4 + k2)(-k4 + k3)} + \frac{y43 k3 y31 k1}{-k4 + k3} \\
 & \quad \left. - \frac{\left(-\frac{(y32 y43 k3 - y42 k4 + y42 k3) k2^2}{(-k4 + k2)(-k4 + k3)} + \frac{y43 k3 y32 k2}{-k4 + k3} + y42 k2 \right) y21 k1}{k1 - k2} \right. \\
 & \quad \left. - \frac{\left(-\frac{y43 k3^2}{-k4 + k3} + y43 k3 \right) k1 (y31 k1 - y31 k2 - y32 k2 y21)}{k1^2 - k1 k2 - k3 k1 + k3 k2} - k4 k1 \left(\right. \right. \\
 & \quad y42 k2 y21 k1 - y42 k2 y21 k3 + y43 k3 y31 k1 - y43 k3 y31 k2 - y43 k3 y32 k2 y21 \\
 & \quad \left. \right) / (k1^3 - k1^2 k3 - k1^2 k2 + k1 k2 k3 - k4 k1^2 + k4 k1 k3 + k4 k2 k1 - k4 k2 k3), \\
 & \quad - \frac{(y32 y43 k3 - y42 k4 + y42 k3) k2^2}{(-k4 + k2)(-k4 + k3)} + \frac{y43 k3 y32 k2}{-k4 + k3} + y42 k2 \\
 & \quad - \frac{\left(-\frac{y43 k3^2}{-k4 + k3} + y43 k3 \right) y32 k2}{k2 - k3} + \frac{k4 k2 (-y32 y43 k3 + y42 k2 - y42 k3)}{-k4 k2 + k3 k4 + k2^2 - k3 k2}, \\
 & \quad \left. -\frac{y43 k3^2}{-k4 + k3} + y43 k3 + \frac{k4 y43 k3}{-k4 + k3}, -k4 \right]
 \end{aligned}$$

```

t11:=-k1: t12:= 0: t13:= 0: t14:= 0: t21:=-1/(-k2+k1)*y21*k1^2+y21*k1+k2/(-
k2+k1)*y21*k1: t22:= -k2: t23:= 0: t24:= 0: t31:=-((y21*y32*k2+y31*k2-
y31*k3)*k1^2/(-k3+k1)/(k2-k3)+1/(k2-k3)*y32*k2*y21*k1+y31*k1-(-1/(k2-
k3)*y32*k2^2+y32*k2)/(-k2+k1)*y21*k1+k3*k1*(-y31*k2+y31*k1-
y21*y32*k2)/(k2*k3-k3*k1-k1*k2+k1^2): t32:= -1/(k2-k3)*y32*k2^2+y32*k2+k3/(k2-
k3)*y32*k2: t33:= -k3: t34:= 0: t41:=(y21*y32*k2*y43*k3-y21*k2*y42*k4-
y43*k3*y31*k4+y31*k2*y43*k3+y42*k2*y21*k3)*k1^2/(-k1+k4)/(-k2+k4)/(-
k3+k4)+(y32*y43*k3+y42*k3-y42*k4)*k2/(-k2+k4)/(-k3+k4)*y21*k1-y43*k3/(-
k3+k4)*y31*k1-((y32*y43*k3+y42*k3-y42*k4)*k2^2/(-k2+k4)/(-k3+k4)-y43*k3/(-
k3+k4)*y32*k2+y42*k2)/(-k2+k1)*y21*k1-(y43*k3^2/(-k3+k4)+y43*k3)*k1*(-
y31*k2+y31*k1-y21*y32*k2)/(k2*k3-k3*k1-k1*k2+k1^2)-k4*k1*(y42*k2*y21*k1-
y42*k2*y21*k3-y21*y32*k2*y43*k3+y31*k1*y43*k3-y31*k2*y43*k3)/(k1*k2*k3-
k1^2*k2-k1^2*k3+k1^3-k4*k2*k3+k4*k2*k1+k4*k1*k3-k4*k1^2):
t42:=-((y32*y43*k3+y42*k3-y42*k4)*k2^2/(-k2+k4)/(-k3+k4)-y43*k3/(-
k3+k4)*y32*k2+y42*k2-(y43*k3^2/(-k3+k4)+y43*k3)/(k2-
k3)*y32*k2+k4*k2*(y42*k2-y42*k3-y32*y43*k3)/(k2^2-k2*k3-k4*k2+k4*k3): t43:=
y43*k3^2/(-k3+k4)+y43*k3+k4/(k3-k4)*y43*k3: t44:= -k4:

```

```
T11:=factor(t11): T12:=factor(t12): T13:=factor(t13): T14:=factor(t14):
```

```
T21:=factor(t21): T22:=factor(t22): T23:=factor(t23): T24:=factor(t24):
```

```
T31:=factor(t31): T32:=factor(t32): T33:=factor(t33): T34:=factor(t34):
```

```
T41:=factor(t41): T42:=factor(t42): T43:=factor(t43): T44:=factor(t44):
```

```

Kchap:=matrix([[ T11, T12, T13, T14], [ T21, T22, T23, T24], [ T31, T32, T33, T34], [
T41, T42, T43, T44]]);

```

$$Kchap := \begin{bmatrix} -k1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -k4 \end{bmatrix}$$

```
C:= Vector([c1o, c2o, c3o, c4o],readonly=true):
```

```
B:= Vector([B1, B2, B3, B4],readonly=true):
```

$$B = S1C, \quad C = SB$$

SB:=multiply(S,B);

$$SB := \left[B1, -\frac{y21 \ k1 \ B1}{k1 - k2} + B2, \right. \\ \left. -\frac{k1 (y31 \ k1 - y31 \ k2 - y32 \ k2 \ y21) \ B1}{k1^2 - k1 \ k2 - k3 \ k1 + k3 \ k2} - \frac{y32 \ k2 \ B2}{k2 - k3} + B3, k1 (\right. \\ y42 \ k2 \ y21 \ k1 - y42 \ k2 \ y21 \ k3 + y43 \ k3 \ y31 \ k1 - y43 \ k3 \ y31 \ k2 - y43 \ k3 \ y32 \ k2 \ y21 \\ \left.) \ B1 / (k1^3 - k1^2 \ k3 - k1^2 \ k2 + k1 \ k2 \ k3 - k4 \ k1^2 + k4 \ k1 \ k3 + k4 \ k2 \ k1 - k4 \ k2 \ k3) \right. \\ \left. - \frac{k2 (-y32 \ y43 \ k3 + y42 \ k2 - y42 \ k3) \ B2}{-k4 \ k2 + k3 \ k4 + k2^2 - k3 \ k2} - \frac{y43 \ k3 \ B3}{-k4 + k3} + B4 \right]$$

S1C:=multiply(S1,C);

$$S1C := \left[c1o, \frac{y21 \ k1 \ c1o}{k1 - k2} + c2o, \right. \\ \left. \frac{k1 (y32 \ k2 \ y21 + y31 \ k2 - y31 \ k3) \ c1o}{(k1 - k3) (k2 - k3)} + \frac{y32 \ k2 \ c2o}{k2 - k3} + c3o, (\right. \\ y42 \ k2 \ y21 \ k3 + y43 \ k3 \ y31 \ k2 + y43 \ k3 \ y32 \ k2 \ y21 - y43 \ k3 \ y31 \ k4 - y21 \ k2 \ y42 \ k4 \\ \left.) \ k1 \ c1o / ((-k4 + k1) (-k4 + k2) (-k4 + k3)) \right. \\ \left. + \frac{(y32 \ y43 \ k3 - y42 \ k4 + y42 \ k3) \ k2 \ c2o}{(-k4 + k2) (-k4 + k3)} + \frac{y43 \ k3 \ c3o}{-k4 + k3} + c4o \right]$$

condições iniciais para os b's

b1o:= c1o;

b2o:= 1/(k1-k2)*y21*k1*c1o+c2o;

b3o:=(y21*y32*k2+y31*k2-y31*k3)*k1/(k1-k3)/(k2-k3)*c1o+1/(k2-k3)*y32*k2*c2o+c3o;

b4o:=(-y21*k2*y42*k4+y31*k2*y43*k3+y21*y32*k2*y43*k3+y42*k2*y21*k3-y43*k3*y31*k4)*k1/(k4-k1)/(-k2+k4)/(-k3+k4)*c1o+(y32*y43*k3+k3*y42-y42*k4)*k2/(-k2+k4)/(-k3+k4)*c2o-y43*k3/(-k3+k4)*c3o+c4o;

$$b1o := c1o$$

$$b2o := \frac{y21 \ k1 \ c1o}{k1 - k2} + c2o$$

$$b_{3o} := \frac{k_1 (y_{32} k_2 y_{21} + y_{31} k_2 - y_{31} k_3) c_{1o}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} + \frac{y_{32} k_2 c_{2o}}{k_2 - k_3} + c_{3o}$$

$$b_{4o} := - \left(\frac{y_{42} k_2 y_{21} k_3 + y_{43} k_3 y_{31} k_2 + y_{43} k_3 y_{32} k_2 y_{21} - y_{43} k_3 y_{31} k_4 - y_{21} k_2 y_{42} k_4}{k_1 c_{1o} / ((-k_1 + k_4)(k_4 - k_2)(k_4 - k_3))} + \frac{(y_{32} y_{43} k_3 - y_{42} k_4 + y_{42} k_3) k_2 c_{2o}}{(k_4 - k_2)(k_4 - k_3)} - \frac{y_{43} k_3 c_{3o}}{k_4 - k_3} + c_{4o} \right)$$

Obtidos os valores de B1 e B2 calcula-se os valores de C1 e C2, cujas soluções são dadas por:

$$C1 := B1$$

$$C2 := -y_{21} * k_1 / (k_1 - k_2) * B1 + B2;$$

$$C3 := -k_1 * (y_{31} * k_1 - y_{31} * k_2 - y_{32} * k_2 * y_{21}) / (k_1^2 - k_1 * k_2 - k_3 * k_1 + k_2 * k_3) * B1 - 1 / (k_2 - k_3) * y_{32} * k_2 * B2 + B3;$$

$$C4 := k_1 * (y_{42} * k_2 * y_{21} * k_1 - y_{42} * k_2 * y_{21} * k_3 - y_{43} * k_3 * y_{32} * k_2 * y_{21} + y_{43} * k_3 * y_{31} * k_1 - y_{43} * k_3 * y_{31} * k_2) / (k_1^3 - k_1^2 * k_3 - k_1^2 * k_2 + k_1 * k_2 * k_3 - k_4 * k_1^2 + k_4 * k_1 * k_3 + k_4 * k_2 * k_1 - k_4 * k_2 * k_3) * B1 - k_2 * (y_{42} * k_2 - y_{42} * k_3 - y_{32} * y_{43} * k_3) / (k_2^2 - k_2 * k_3 - k_4 * k_2 + k_3 * k_4) * B2 - 1 / (k_3 - k_4) * y_{43} * k_3 * B3 + B4;$$

$$C1 := B1$$

$$C2 := - \frac{y_{21} k_1 B1}{-k_2 + k_1} + B2$$

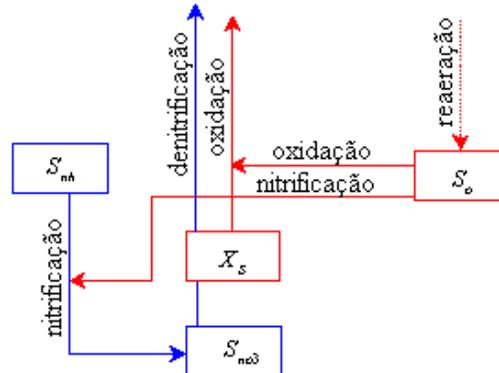
$$C3 := - \frac{k_1 (y_{31} k_1 - y_{21} y_{32} k_2 - y_{31} k_2) B1}{-k_1 k_2 + k_1^2 + k_2 k_3 - k_1 k_3} - \frac{y_{32} k_2 B2}{k_2 - k_3} + B3$$

$$C4 := k_1 \left(\frac{y_{42} k_2 y_{21} k_1 - y_{42} k_2 y_{21} k_3 - y_{31} k_2 y_{43} k_3 + y_{31} k_1 y_{43} k_3 - y_{21} y_{32} k_2 y_{43} k_3}{k_1^3 - k_1^2 * k_3 - k_1^2 * k_2 + k_1 * k_2 * k_3 - k_4 * k_1^2 + k_4 * k_1 * k_3 + k_4 * k_2 * k_1 - k_4 * k_2 * k_3} B1 - \frac{k_2 (y_{42} k_2 - y_{42} k_3 - y_{32} y_{43} k_3) B2}{k_2^2 - k_2 k_3 - k_2 k_4 + k_3 k_4} - \frac{y_{43} k_3 B3}{k_3 - k_4} + B4 \right)$$

Modelo Teste: Caso Linearizado com 4 Poluentes

restart:with(linalg):

Warning, the protected names norm and trace have been redefined and unprotected



TNL significa termo não linear

TL significa termo linearizado

TFL significa termo linear fatorado

Snh = amônia Snhb = amônia barra

Sno3 = nitrato+nitrato Sno3b = nitrato+nitrato barra

Xs = DBO Xsb = DBO barra

So = OD Sob = OD barra

T1:= Sob*Snh/(knit+Sob)+(Snhb*knit/(knit+Sob)^2)*So -(Snhb*knit/(knit+Sob)^2)*Sob;

T2:=kno*Sno3/(kno+Sob)-

(kno*Sno3b/((kno+Sob)^2))*So+(kno*Sno3b/((kno+Sob)^2))*Sob;

T3:=Sob*Xs/(kdbo+Sob)+(kdbo*Xsb/(kdbo+Sob)^2)*So-(kdbo*Xsb/(kdbo+Sob)^2)*Sob;

$$T1 := \frac{Sob \cdot Snh}{knit + Sob} + \frac{Snhb \cdot knit \cdot So}{(knit + Sob)^2} - \frac{Snhb \cdot knit \cdot Sob}{(knit + Sob)^2}$$

$$T2 := \frac{kno \cdot Sno3}{kno + Sob} - \frac{kno \cdot Sno3b \cdot So}{(kno + Sob)^2} + \frac{kno \cdot Sno3b \cdot Sob}{(kno + Sob)^2}$$

$$T3 := \frac{Sob \cdot Xs}{kdbo + Sob} + \frac{kdbo \cdot Xsb \cdot So}{(kdbo + Sob)^2} - \frac{kdbo \cdot Xsb \cdot Sob}{(kdbo + Sob)^2}$$

dSnh:=-k12*(teta12^(T-20))*T1;

dSno3:=k12*teta12^(T-20)*T1-k2D*teta2D^(T-20)*T2;

dXs:=-kD*tetaD^(T-20)*T3-((5*32)/(4*14))*k2D*teta2D^(T-20)*T2;

dSo:=ka*tetaa^(T-20)*(Csat-So)-kD*tetaD^(T-20)*T3-(64/14)*k12*teta12^(T-20)*T1;

$$\begin{aligned}
dSnh &:= -k12 \text{teta}12^{(T-20)} \left(\frac{Sob \text{Snh}}{\text{kmit} + Sob} + \frac{\text{Snhb kmit So}}{(\text{kmit} + Sob)^2} - \frac{\text{Snhb kmit Sob}}{(\text{kmit} + Sob)^2} \right) \\
dSno3 &:= k12 \text{teta}12^{(T-20)} \left(\frac{Sob \text{Snh}}{\text{kmit} + Sob} + \frac{\text{Snhb kmit So}}{(\text{kmit} + Sob)^2} - \frac{\text{Snhb kmit Sob}}{(\text{kmit} + Sob)^2} \right) \\
&\quad - k2D \text{teta}2D^{(T-20)} \left(\frac{\text{kno Sno3}}{\text{kno} + Sob} - \frac{\text{kno Sno3b So}}{(\text{kno} + Sob)^2} + \frac{\text{kno Sno3b Sob}}{(\text{kno} + Sob)^2} \right) \\
dXs &:= -kD \text{teta}D^{(T-20)} \left(\frac{Sob Xs}{\text{kdbo} + Sob} + \frac{\text{kdbo Xsb So}}{(\text{kdbo} + Sob)^2} - \frac{\text{kdbo Xsb Sob}}{(\text{kdbo} + Sob)^2} \right) \\
&\quad - \frac{20}{7} k2D \text{teta}2D^{(T-20)} \left(\frac{\text{kno Sno3}}{\text{kno} + Sob} - \frac{\text{kno Sno3b So}}{(\text{kno} + Sob)^2} + \frac{\text{kno Sno3b Sob}}{(\text{kno} + Sob)^2} \right) \\
dSo &:= ka \text{tetaa}^{(T-20)} (Csat - So) \\
&\quad - kD \text{teta}D^{(T-20)} \left(\frac{Sob Xs}{\text{kdbo} + Sob} + \frac{\text{kdbo Xsb So}}{(\text{kdbo} + Sob)^2} - \frac{\text{kdbo Xsb Sob}}{(\text{kdbo} + Sob)^2} \right) \\
&\quad - \frac{32}{7} k12 \text{teta}12^{(T-20)} \left(\frac{Sob \text{Snh}}{\text{kmit} + Sob} + \frac{\text{Snhb kmit So}}{(\text{kmit} + Sob)^2} - \frac{\text{Snhb kmit Sob}}{(\text{kmit} + Sob)^2} \right)
\end{aligned}$$

$$K1:=k12*\text{teta}12*(Sob/(\text{kmit}+Sob));$$

$$K2:=k2D*\text{teta}2D*(\text{kno}/(\text{kno}+Sob));$$

$$K3:=kD*\text{teta}D*\text{kdbo}*Xsb/(\text{kdbo}+Sob)^2+(32/7)*k12*\text{teta}12*\text{kmit}*Snhb/(\text{kmit}+Sob)^2;$$

$$K4:=kD*\text{teta}D*\text{kdbo}*Xsb/(\text{kdbo}+Sob)^2-$$

$$((5*32)/(4*14))*k2D*\text{teta}2D*\text{kno}*Sno3b/(\text{kno}+Sob)^2; K5:=kD*\text{teta}D*(Sob/(\text{kdbo}+Sob));$$

$$K6:=ka+(kD*\text{teta}D*Xsb*\text{kdbo}/(\text{kdbo}+Sob)^2+(32/7)*k12*\text{teta}12*\text{kmit}*Snhb/(\text{kmit}+Sob)^2);$$

$$K7:=k12*\text{teta}12*Snhb*\text{kmit}/(\text{kmit}+Sob)^2;$$

$$K8:=k12*\text{teta}12*Snhb*\text{kmit}/(\text{kmit}+Sob)^2+k2D*\text{teta}2D*(\text{kno}*Sno3b/(\text{kno}+Sob)^2);$$

$$K9:=ka*Csat;$$

$$K1 := \frac{k12 \text{teta}12 \text{ Sob}}{\text{kmit} + Sob}$$

$$K2 := \frac{k2D \text{teta}2D \text{ kno}}{\text{kno} + Sob}$$

$$K3 := \frac{kD \text{teta}D \text{ kdbo Xsb}}{(\text{kdbo} + Sob)^2} + \frac{\frac{32}{7} k12 \text{teta}12 \text{ kmit Snhb}}{(\text{kmit} + Sob)^2}$$

$$K4 := \frac{kD \text{teta}D \text{ kdbo Xsb}}{(\text{kdbo} + Sob)^2} - \frac{20}{7} \frac{k2D \text{teta}2D \text{ kno Sno3b}}{(\text{kno} + Sob)^2}$$

$$K5 := \frac{kD \text{teta}D \text{ Sob}}{\text{kdbo} + Sob}$$

$$K6 := ka + \frac{kD \text{ teta}D \text{ kdbo} Xsb}{(kdbo + Sob)^2} + \frac{\frac{32}{7} k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb}{(knit + Sob)^2}$$

$$K7 := \frac{k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb}{(knit + Sob)^2}$$

$$K8 := \frac{k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb}{(knit + Sob)^2} + \frac{k2D \text{ teta}2D \text{ kno} Sno3b}{(kno + Sob)^2}$$

$$K9 := ka \text{ Csat}$$

$$\text{gama1} := K7 * Sob; \text{gama2} := K8 * Sob; \text{gama5} := K4 * Sob; \text{gama6} := K3 * Sob + K9;$$

$$\text{gama1} := \frac{k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb \text{ Sob}}{(knit + Sob)^2}$$

$$\text{gama2} := \left(\frac{k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb}{(knit + Sob)^2} + \frac{k2D \text{ teta}2D \text{ kno} Sno3b}{(kno + Sob)^2} \right) Sob$$

$$\text{gama5} := \left(\frac{kD \text{ teta}D \text{ kdbo} Xsb}{(kdbo + Sob)^2} - \frac{20}{7} \frac{k2D \text{ teta}2D \text{ kno} Sno3b}{(kno + Sob)^2} \right) Sob$$

$$\text{gama6} := \left(\frac{kD \text{ teta}D \text{ kdbo} Xsb}{(kdbo + Sob)^2} + \frac{\frac{32}{7} k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb}{(knit + Sob)^2} \right) Sob + ka \text{ Csat}$$

$$dFSnh := -K1 * Snh - K7 * So + \text{gama1};$$

$$dFSno3 := -K2 * Sno3 + K1 * Snh + K8 * So - \text{gama2};$$

$$dFXs := -K5 * Xs - K4 * So - ((5 * 32) / (4 * 14)) * K2 * Sno3 + \text{gama5};$$

$$dFSo := -K6 * So - K5 * Xs - 64 * K1 * Snh / 14 + \text{gama6};$$

$$dFSnh := - \frac{k12 \text{ teta}12 \text{ Sob} Snh}{knit + Sob} - \frac{k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb \text{ So}}{(knit + Sob)^2} + \frac{k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb \text{ Sob}}{(knit + Sob)^2}$$

$$dFSno3 := - \frac{k2D \text{ teta}2D \text{ kno} Sno3}{kno + Sob} + \frac{k12 \text{ teta}12 \text{ Sob} Snh}{knit + Sob} \\ + \left(\frac{k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb}{(knit + Sob)^2} + \frac{k2D \text{ teta}2D \text{ kno} Sno3b}{(kno + Sob)^2} \right) So \\ - \left(\frac{k12 \text{ teta}12 \text{ knit} Snhb}{(knit + Sob)^2} + \frac{k2D \text{ teta}2D \text{ kno} Sno3b}{(kno + Sob)^2} \right) Sob$$

$$\begin{aligned}
dFXs &:= -\frac{kD \text{ tetaD } Sob \text{ Xs}}{kdbo + Sob} - \left(\frac{kD \text{ tetaD } kdbo \text{ Xsb}}{(kdbo + Sob)^2} - \frac{20}{7} \frac{k2D \text{ teta2D } kno \text{ Sno3b}}{(kno + Sob)^2} \right) So \\
&\quad - \frac{20}{7} \frac{k2D \text{ teta2D } kno \text{ Sno3}}{kno + Sob} \\
&\quad + \left(\frac{kD \text{ tetaD } kdbo \text{ Xsb}}{(kdbo + Sob)^2} - \frac{20}{7} \frac{k2D \text{ teta2D } kno \text{ Sno3b}}{(kno + Sob)^2} \right) Sob \\
dFSO &:= - \left(ka + \frac{kD \text{ tetaD } kdbo \text{ Xsb}}{(kdbo + Sob)^2} + \frac{\frac{32}{7} k12 \text{ teta12 } knit \text{ Snhb}}{(knit + Sob)^2} \right) So - \frac{kD \text{ tetaD } Sob \text{ Xs}}{kdbo + Sob} \\
&\quad - \frac{32}{7} \frac{k12 \text{ teta12 } Sob \text{ Snh}}{knit + Sob} + \left(\frac{kD \text{ tetaD } kdbo \text{ Xsb}}{(kdbo + Sob)^2} + \frac{\frac{32}{7} k12 \text{ teta12 } knit \text{ Snhb}}{(knit + Sob)^2} \right) Sob \\
&\quad + ka \text{ Csat}
\end{aligned}$$

kD:= 0.38: kdbo:= 0.001: tetaD:= 1.047: teta2D:= 1.045: teta12:= 1.08: k2D:= 0.09:
kno:= 0.1: ka:= 1.2517: k12:= 0.22: knit:= 0.2:
Snhb:= 1.74: Sno3b:= 0.0: Xsb:= 5.05: Sob:= 8.3: Csat:=8.3:

Snho:= 1.74: Sno3o:= 0.0: Xso:= 5.05: Soo:= 8.3:

dFSnh:= -K1*Snh-K7*So+gama1;

dFSno3:= -K2*Sno3+K1*Snh+K8*So-gama2;

dFXs:= -K5*Xs-K4*So-((5*32)/(4*14))*K2*Sno3+gama5;

dFSO:= -K6*So-K5*Xs-64*K1*Snh/14+gama6;

K := matrix([[-K1, 0, 0, -K7],[K1, -K2, 0, K8],[0, -((5*32)/(4*14))*K2, -K5, -K4],[-
(32/7)*K1, 0,-K5, -K6]]);

$$K := \begin{bmatrix}
-.2320094118 & 0 & 0 & -.001144426298 \\
.2320094118 & -.001119642857 & 0 & .001144426298 \\
0 & -.003198979591 & -.3978120708 & -.00002915820793 \\
-1.060614454 & 0 & -.3978120708 & -1.256960821
\end{bmatrix}$$

e:= eigenvalues(K);

v:= [eigenvectors(K)];

e := -1.258155520, -.2308179193, -.001119657093, -.3978088501

```
v := [[-.3978088502, 1,
      {[-.0003174320045, .00031832791, .1001665989, -.04598814937] }], [
      -.2308179195, 1,
      { [.01004470146, -.01009366350, .0001951826093, -.01045780416] }], [
      -1.258155520, 1,
      { [-.001083327164, .001084292228, -.00002888909068, -.9713617597] }], [
      -.0011196570, 1,
      { [.00001299416119, -1.021956156, .008241381001, -.0026215915] }]]
```

```
v11:=-.3174320045e-3: v21:= .31832791e-3: v31:= .1001665989:
```

```
v41:= -.4598814937e-1:
```

```
v12:=-.1083327164e-2: v22:= .1084292228e-2: v32:= -.2888909068e-4:
```

```
v42:= -.9713617597: v13:=.1299416119e-4: v23:= -1.021956156: v33:= .8241381001e-2:
```

```
v43:= -.26215915e-2:
```

```
v14:=.1004470146e-1: v24:= -.1009366350e-1: v34:=.1951826093e-3:
```

```
v44:= -.1045780416e-1:
```

```
S:=matrix([[ v11, v12, v13, v14], [ v21, v22, v23, v24],[ v31, v32, v33, v34],[ v41, v42,
v43, v44]]);
```

$$S := \begin{bmatrix} -.0003174320045 & -.001083327164 & .00001299416119 & .01004470146 \\ .00031832791 & .001084292228 & -1.021956156 & -.01009366350 \\ .1001665989 & -.00002888909068 & .008241381001 & .0001951826093 \\ -.04598814937 & -.9713617597 & -.0026215915 & -.01045780416 \end{bmatrix}$$

```
S1:=inverse(S);
```

$$S1 := \begin{bmatrix} -.1131673092 & .08050258215 & 9.982716247 & -.00008082061062 \\ -1.062551354 & -.001209994304 & -.4754660325 & -1.028284752 \\ -.9832932552 & -.9785281090 & -.4355189179 \cdot 10^{-5} & .4342352410 \cdot 10^{-5} \\ 99.43807367 & .003679395394 & .2641938566 & -.1109036958 \end{bmatrix}$$

```
KS:=multiply(K,S);
```

$$KS := \begin{bmatrix} .0001262772602 & .001362994041 & -.14549440 \cdot 10^{-7} & -.002318497091 \\ -.0001266336738 & -.001364208061 & .001144240460 & .002329798389 \\ -.03984715952 & .00003634696844 & -.9227515090 \cdot 10^{-5} & -.00004505164363 \\ .01829449283 & 1.222124160 & .2935167 \cdot 10^{-5} & .00241384855 \end{bmatrix}$$

S1KS:=multiply(S1,KS);

$$S1KS := \begin{bmatrix} -0.3978088501 & .1194 \cdot 10^{-10} & .561180108 \cdot 10^{-10} & -.1138 \cdot 10^{-12} \\ -.3 \cdot 10^{-10} & -1.258155521 & .117607 \cdot 10^{-9} & .48 \cdot 10^{-10} \\ .1425303 \cdot 10^{-10} & -.177507 \cdot 10^{-9} & -.001119657095 & .1798950 \cdot 10^{-10} \\ -.58 \cdot 10^{-10} & -.11 \cdot 10^{-8} & -.288751 \cdot 10^{-10} & -.2308179194 \end{bmatrix}$$

M11:=-0.3978088501: M12:=0: M13:=0: M14:=0:

M21:=0: M22:=-1.258155521: M23:=0: M24:=0:

M31:=0: M32:=0: M33:=-0.1119657095e-2: M34:=0:

M41:=0: M42:=0: M43:=0: M44:=-0.2308179194:

Kchap:=matrix([[M11, M12, M13, M14], [M21, M22, M23, M24],[M31, M32, M33, M34],[M41, M42, M43, M44]]);

$$Kchap := \begin{bmatrix} -0.3978088501 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1.258155521 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -.001119657095 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -.2308179194 \end{bmatrix}$$

C:= Vector([Snho, Sno3o, Xso, Soo],readonly=true);

B:= Vector([B1, B2, B5, B6],readonly=true);

gama:=Vector([gama1, -gama2, gama5, gama6],readonly=true);

B = S1C, C = SB

Gamma:=multiply(S1,gama);

$$\Gamma := [-.0002668544774, -10.73805974, .3885387 \cdot 10^{-7}, -.2124680600]$$

Gamma1:=-0.2668544774e-3: Gamma2:= -10.73805974: Gamma5:= 0.3885387e-7:

Gamma6:= -0.2124680600:

modelo Linearizado

dB1:= M11*B1+Gamma1;

dB2:= M22*B2+Gamma2;

dB5:= M33*B5+Gamma5;

dB6:= M44*B6+Gamma6;

$$dB1 := -.3978088501 B1 - .0002668544774$$

$$dB2 := -1.258155521 B2 - 10.73805974$$

$$dB5 := -.001119657095 B5 + .3885387 10^{-7}$$

$$dB6 := -.2308179194 B6 - .2124680600$$

$$dB1 := -0.3978088501*B1-0.2668544774e-3:$$

$$dB2 := -1.258155521*B2-10.73805974:$$

$$dB5 := -0.1119657095e-2*B5+0.3885387e-7:$$

$$dB6 := -0.2308179194*B6-0.2124680600:$$

$$\text{onde K1:= -.3978088501}$$

$$\text{K2:= -1.258155521}$$

$$\text{K5:= -.1119657095e-2}$$

$$\text{K6:= -.2308179194}$$

e os termos de fontes linearizados

$$\text{tal1:= -.2668544774e-3}$$

$$\text{tal2:= -10.73805974}$$

$$\text{tal3:= .3885387e-7}$$

$$\text{tal4:= -.2124680600}$$

$$S1C:=\text{multiply}(S1,C);$$

$$S1C := [-.1131673092 Snho + .08050258215 Sno3o + 9.982716247 Xso \\ - .00008082061062 Soo, -1.062551354 Snho - .001209994304 Sno3o \\ - .4754660325 Xso - 1.028284752 Soo, -.9832932552 Snho - .9785281090 Sno3o \\ - .4355189179 10^{-5} Xso + .4342352410 10^{-5} Soo, \\ 99.43807367 Snho + .003679395394 Sno3o + .2641938566 Xso - .1109036958 Soo]$$

$$b1o:=-0.1131673092*Snho+0.8050258215e-1*Sno3o+9.982716247*Xso-0.8082061062e-4*c6o;$$

$$b2o:=-1.062551354*Snho-0.1209994304e-2*Sno3o-0.4754660325*Xso-1.028284752*c6o;$$

$$b5o:=-0.9832932552*Snho-0.9785281090*Sno3o-0.4355189179e-5*Xso+0.4342352410e-5*c6o;$$

$$b6o:=99.43807367*Snho+0.3679395394e-2*Sno3o+0.2641938566*Xso-0.1109036958*c6o;$$

$$b1o := -.1131673092 \text{ Snho} + .08050258215 \text{ Sno3o} + 9.982716247 \text{ Xso} \\ - .00008082061062 \text{ c6o}$$

$$b2o :=$$

$$-1.062551354 \text{ Snho} - .001209994304 \text{ Sno3o} - .4754660325 \text{ Xso} - 1.028284752 \text{ c6o}$$

$$b5o := -.9832932552 \text{ Snho} - .9785281090 \text{ Sno3o} - .4355189179 \cdot 10^{-5} \text{ Xso} \\ + .4342352410 \cdot 10^{-5} \text{ c6o}$$

$$b6o :=$$

$$99.43807367 \text{ Snho} + .003679395394 \text{ Sno3o} + .2641938566 \text{ Xso} - .1109036958 \text{ c6o}$$

SB:=multiply(S,B);

$$SB := [-.0003174320045 \text{ B1} - .001083327164 \text{ B2} + .00001299416119 \text{ B5} \\ + .01004470146 \text{ B6}, \\ .00031832791 \text{ B1} + .001084292228 \text{ B2} - 1.021956156 \text{ B5} - .01009366350 \text{ B6}, \\ .1001665989 \text{ B1} - .00002888909068 \text{ B2} + .008241381001 \text{ B5} + .0001951826093 \text{ B6} \\ , -.04598814937 \text{ B1} - .9713617597 \text{ B2} - .0026215915 \text{ B5} - .01045780416 \text{ B6}]$$

$$\text{Snh} := -.3174320045 \cdot 10^{-3} \cdot \text{B1} - .1083327164 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B2} + .1299416119 \cdot 10^{-4} \cdot \text{B5} + .1004470146 \cdot 10^{-1} \cdot \text{B6};$$

$$\text{Sno3} := .31832791 \cdot 10^{-3} \cdot \text{B1} + .1084292228 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B2} - 1.021956156 \cdot \text{B5} - .1009366350 \cdot 10^{-1} \cdot \text{B6};$$

$$\text{Xs} := .1001665989 \cdot \text{B1} - .2888909068 \cdot 10^{-4} \cdot \text{B2} + .8241381001 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B5} + .1951826093 \cdot 10^{-3} \cdot \text{B6};$$

$$\text{So} := -.4598814937 \cdot 10^{-1} \cdot \text{B1} - .9713617597 \cdot \text{B2} - .26215915 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B5} - .1045780416 \cdot 10^{-1} \cdot \text{B6};$$

$$\text{Snh} := -.0003174320045 \text{ B1} - .001083327164 \text{ B2} + .00001299416119 \text{ B5} \\ + .01004470146 \text{ B6}$$

$$\text{Sno3} := .00031832791 \text{ B1} + .001084292228 \text{ B2} - 1.021956156 \text{ B5} - .01009366350 \text{ B6}$$

$$\text{Xs} :=$$

$$.1001665989 \text{ B1} - .00002888909068 \text{ B2} + .008241381001 \text{ B5} + .0001951826093 \text{ B6}$$

$$\text{So} := -.04598814937 \text{ B1} - .9713617597 \text{ B2} - .0026215915 \text{ B5} - .01045780416 \text{ B6}$$