

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES
LÍQUIDOS MULTICOMPONENTES EM RIOS**

HELOISA DE LIMA BRANDÃO

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1998

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES
LÍQUIDOS MULTICOMPONENTES EM RIOS**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA DO CENTRO TECNOLÓGICO DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM ENGENHARIA QUÍMICA

HELOISA DE LIMA BRANDÃO

ORIENTADORA: PROF^a SELENE M. A. GUELLI ULSON DE SOUZA

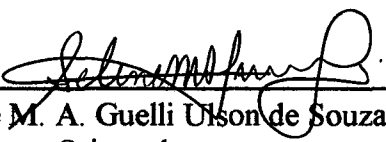
CO-ORIENTADORA: PROF^a REGINA DE FÁTIMA P. M. MOREIRA

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1998

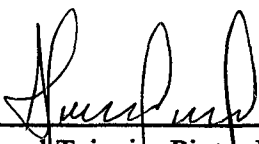
**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES
LÍQUIDOS MULTICOMPONENTES EM RIOS**

HELOISA DE LIMA BRANDÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do
Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

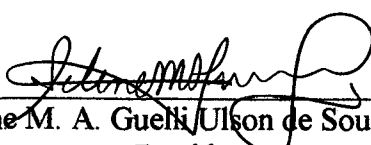


Prof.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, Dr. Eng.
Orientadora

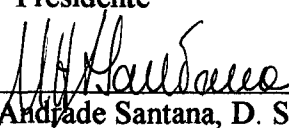


Prof. Leonel Teixeira Pinto, D. Sc.
Coordenador do CPGENQ

BANCA EXAMINADORA:



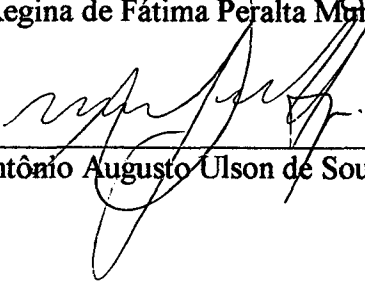
Prof.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, Dr. Eng.
Presidente



Prof.ª Maria Helena Andrade Santana, D. Sc.



Prof.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D. Sc.



Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr. Eng.

AGRADECIMENTOS

Ao Paulo, ao Paulo de Tarso e ao Ricardo Augusto, pelo apoio, compreensão, estímulo e por acreditarem...

Ao meu pai por ter sido o autor maior do sonho e à minha mãe por ter ajudado a acalentá-lo e realizá-lo plenamente.

À Professora Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza que, mais que orientadora, emprestou durante todo o tempo sua amizade e seu conhecimento.

À Professora Regina de Fátima M. Moreira, pela valiosa cooperação.

Ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, por ter dispensado momentos preciosos para debater sobre o tema objeto do trabalho.

Aos Professores do Curso de Pós-Graduação, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas Adriano, José Alexandre e Jaime, do LABSIN, por terem sido interlocutores importantes durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, em especial ao Edevilson, Secretário do CPGENQ, pelo atendimento e simpatia durante o convívio.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos os amigos que, embora não citados, foram importante durante todo o trajeto percorrido.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
SIMBOLOGIA.....	xiv
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	6
2.1.1 Gomas.....	9
2.1.2 Surfactantes.....	12
2.1.3 Corantes.....	17
2.2 CINÉTICAS DE BIODEGRADAÇÃO.....	20
2.2.1 Testes de biodegradabilidade.....	21
2.2.2 Modelos cinéticos de biodegradação.....	27
2.3 ESQUEMAS NUMÉRICOS.....	35
CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO NUMÉRICO.....	50
3.1 EQUAÇÕES GOVERNANTES.....	50

3.2 TRANSFORMAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO PARA O SISTEMA DE COORDENADAS GENERALIZADAS.....	53
3.3 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES.....	60
3.4 TRATAMENTO DO ACOPLAMENTO PRESSÃO-VELOCIDADE....	68
3.5 AVALIAÇÃO DOS FLUXOS MÁSSICOS.....	76
3.6 CONDIÇÃO DE CONTORNO.....	79
3.7 CRITÉRIO DE CONVERGÊNCIA.....	82
3.8 MODELOS CINÉTICOS DE BIODEGRADAÇÃO.....	83
3.9 ESPECIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS.....	86
CAPÍTULO IV – ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	88
4.1 DESCARGA DE EFLUENTE LÍQUIDO NO RIO PARAÍBA DO SUL, BRASIL.....	88
4.2 DESCARGA DE UM EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL, MULTICOMPONENTE EM UM RIO	93
4.2.1 Descrição do problema.....	93
4.2.2 Resultados obtidos para descarga de efluente bruto.....	97
4.2.3 Resultados obtidos para descarga de efluente tratado.....	131
4.3 RESULTADOS OBTIDOS COM A DESCARGA DE DOIS EFLUENTES.....	138
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	142
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos despejos do processamento do algodão.....	8
Tabela 2 – Biodegradabilidade de produto da engomagem.....	12
Tabela 3 – Aplicação dos corantes às diferentes fibras.....	18
Tabela 4 – Sequência e hierarquia dos testes de biodegradabilidade.....	25
Tabela 5– Definição dos valores ϕ , I^ϕ , P^ϕ e S^ϕ para cada uma das equações governantes do problema.....	53
Tabela 6 – Parâmetros adotados na simulação do efluente têxtil.....	95
Tabela 7– Biodegradabilidade das espécies químicas para diferentes vazões de corrente líquida.....	127
Tabela 8 – Biodegradabilidade das espécies químicas – efluente bruto e tratado – para comprimento de 4.000m, para diferentes cinéticas e misturas rio/efluente.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico da velocidade de reação, r , como função da concentração de substrato, S	28
Figura 2 – Arranjo de variáveis desencontradas.....	38
Figura 3 – Arranjo de variáveis co-localizadas.....	39
Figura 4 – Perfil quadrático utilizado no esquema QUICK	43
Figura 5 – Representação do volume de controle no plano $\xi - \eta$	60
Figura 6 – Pontos vizinhos à face leste do volume de controle centrado em P.....	78
Figura 7 – Uso de volumes fictícios para a concentração e componentes da velocidade.....	80
Figura 8 – Extrapolação linear para a pressão na fronteira leste do volume de controle	82
Figura 9 – Malha 20x10 igualmente espaçada utilizada na simulação	90
Figura 10 – Condições de contorno utilizadas na simulação numérica	90
Figura 11 – Perfil da concentração do poluente ao longo do rio, obtido pelo método analítico e pelo Método de Volumes Finitos, para malhas 20x10, 40x20, 60x30 e 80x30.....	91
Figura 12 – Perfil da concentração do poluente ao longo do rio, obtido pelo método analítico, pelos métodos numéricos : QUAL2E, QUICKEST e Volumes Finitos, com malha 60x30	91

- Figura 13 – Desvio relativo máximo com relação à solução analítica, obtido com a utilização dos métodos QUAL2E, QUICKEST e Volumes Finitos, com malhas 20x10, 40x20, 60x30 e 80x30..... 92
- Figura 14a – Esquema do domínio físico com condições de contorno para região de mistura rio/efluente de 100%..... 96
- Figura 14b – Esquema do domínio físico com condições de contorno para região de mistura rio/efluente de 50%..... 96
- Figura 14c – Esquema do domínio físico com condições de contorno para região de mistura rio/efluente de 25%..... 97
- Figura 15 – Perfil da componente do vetor velocidade adimensionalizada, u/u_{in} , para mistura rio/efluente 25%..... 98
- Figura 16 – Perfil da componente do vetor velocidade adimensionalizada, u/u_{in} , para mistura rio/efluente 50%..... 98
- Figura 17 – Perfil da componente do vetor velocidade adimensionalizada, u/u_{in} , para mistura rio/efluente 100% 99
- Figura 18 – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão 16.000m³/h, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas..... 100
- Figura 19 – Perfil de vazão mássica do OADA - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão 16.000m³/h, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas..... 100
- Figura 20 – Perfil de vazão mássica do CATA - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão 16.000m³/h, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas..... 101
- Figura 21 – Perfil de vazão mássica do LAS - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão 16.000m³/h, para diferentes misturas rio/efluente e cinéticas de primeira ordem..... 101
- Figura 22 – Perfil de vazão mássica da anilina - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão 16.000m³/h, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas..... 102
- Figura 23 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio 104

- Figura 24 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio..... 105
- Figura 25 – Perfil de concentração de CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, para cinética de Monod para diferentes seções do rio..... 105
- Figura 26 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio..... 106
- Figura 27 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio..... 107
- Figura 28 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio..... 107
- Figura 29 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio..... 108
- Figura 30 – Perfil de concentração do LAS - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio..... 108
- Figura 31 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio..... 109
- Figura 32 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 110
- Figura 33 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 111
- Figura 34 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 111
- Figura 35 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 112

- Figura 36 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 112
- Figura 37 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 113
- Figura 38 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 113
- Figura 39 – Perfil de concentração do LAS - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 114
- Figura 40 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 114
- Figura 41 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m 116
- Figura 42 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m 116
- Figura 43 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m 117
- Figura 44 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m 117
- Figura 45 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m 118
- Figura 46 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m 118
- Figura 47 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m 119

- Figura 48 – Perfil de concentração do LAS - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m 119
- Figura 49 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m 120
- Figura 50a – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente bruto - com cinética de Monod para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida 122
- Figura 50b – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida..... 122
- Figura 51a – Perfil de vazão mássica do OADA - efluente bruto - com cinética de Monod para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida 123
- Figura 51b - Perfil de vazão mássica do OADA - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida..... 123
- Figura 52a – Perfil da vazão mássica do CATA - efluente bruto - com cinética de Monod para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida 124
- Figura 52b – Perfil da vazão mássica do CATA - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida..... 124
- Figura 53 – Perfil da vazão mássica do LAS - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida..... 125
- Figura 54a – Perfil da vazão mássica da anilina - efluente bruto - com cinética de Monod para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida 126
- Figura 54b – Perfil da vazão mássica da anilina - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida..... 126
- Figura 55 – Perfil da vazão mássica para glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com diferentes cinéticas para comprimento do rio de 15.000m 128

- Figura 56 – Perfil da vazão mássica do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com diferentes cinéticas para comprimento do rio de 15.000m 128
- Figura 57 – Perfil da vazão mássica do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com diferentes cinéticas para comprimento do rio de 15.000m 129
- Figura 58 – Perfil da vazão mássica do LAS - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para comprimento do rio de 15.000m..... 129
- Figura 59 – Perfil da vazão mássica da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com diferentes cinéticas para comprimento do rio de 15.000m 130
- Figura 60 – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas..... 131
- Figura 61 – Perfil de vazão mássica do OADA - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas..... 132
- Figura 62 – Perfil de vazão mássica do CATA - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas..... 132
- Figura 63 – Perfil de vazão mássica do LAS - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas..... 133
- Figura 64 – Perfil de vazão mássica da anilina - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas..... 133
- Figura 65 – Perfil de concentração da glicose - efluente tratado - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 135
- Figura 66 – Perfil de concentração do OADA - efluente tratado - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 135
- Figura 67 – Perfil de concentração do CATA - efluente tratado - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 136

- Figura 68 – Perfil de concentração da anilina - efluente tratado - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m 136
- Figura 69 – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente bruto - para um e dois despejos..... 139
- Figura 70 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para um e dois despejos..... 140
- Figura 71 – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente tratado- para um e dois despejos..... 141
- Figura 72 – Perfil de concentração da glicose - efluente tratado - para um e dois despejos..... 142

SIMBOLOGIA

- a_i - coeficientes da equação discretizada onde $i = P, E, W, S, N$, etc.
- b^ϕ - termo fonte da equação discretizada
- C_1 - variável definida pela Equação (41)
- C_2 - variável definida pela Equação (42)
- C_3 - variável definida pela Equação (43)
- D_{IM} - difusividade da espécie química I na mistura M , $[L^2/t]$
- d_P^ϕ - variável definida pela Equação (94)
- g_x - componente da força do campo por unidade de massa, na direção x , $[L/t^2]$
- g_y - componente da força do campo por unidade de massa, na direção y , $[L/t^2]$
- H - largura do rio $[L]$
- J - jacobiano da transformação
- K_a^* - constante de aeração, $[t^{-1}]$
- k_d - coeficiente específico de decaimento, $[t^{-1}]$
- k_I - constante da taxa de reação bioquímica para espécie química I , $[t^{-1}]$
- K_I - constante de meia saturação da espécie química I , $[M/L^3]$
- K_i - constante de inibição pelo substrato, $[M/L^3]$
- k_m - coeficiente específico de manutenção, $[t^{-1}]$

- K_{\max} - velocidade máxima de biodegradação do substrato, $[M/L^3t]$
- K_O - constante de meia saturação do oxigênio, $[M/L^3]$
- K_P - constante de inibição pelo produto, $[M/L^3]$
- k_r - coeficiente específico de excreção de produto para o meio, $[t^{-1}]$
- K_S - constante de meia saturação do substrato, $[M/L^3]$
- L - comprimento do rio, $[L]$
- $L[]$ - aproximação numérica da expressão no interior dos colchetes
- \dot{m}_{fi} - vazão mássica do fluido na face i , $[M/t]$
- \vec{n} - coordenada ao longo da direção normal à face do volume de controle, $[L]$
- P - pressão do sistema, $[M/(Lt^2)]$
- P^ϕ - representa o gradiente de pressão na Equação (25), $[M/(L^2t^2)]$
- \hat{P}^ϕ - variável definida pela Equação (39), $[M/(L^2t^2)]$
- $Pe_{\Delta x}$ - número de Peclet da malha, $Pe_{\Delta x} = \frac{\rho u \Delta x}{\Gamma^\phi}$
- O - concentração do oxigênio, $[M/L^3]$
- O^S - concentração de saturação do oxigênio, $[M/L^3]$
- r - velocidade de reação
- R_{\max} - velocidade máxima de reação
- r_I'''' - taxa mássica de reação bioquímica da espécie química I , por unidade de volume, $[M/(L^3t)]$
- S - concentração de substrato, $[M/L^3]$
- S_I - concentração da espécie química I , $[M/L^3]$
- S^ϕ - termo fonte das equações de conservação, $[M\phi/(L^3t)]$

- \widehat{S}^ϕ - variável definida pela Equação (40), $[M\phi/(L^3t)]$
- t - tempo, $[t]$
- T - temperatura (K)
- u - componente da velocidade, na direção x , no sistema cartesiano, $[L/t]$
- U - componente contravariante da velocidade, sem normalização métrica, $[L/t]$
- v - componente da velocidade, na direção y , no sistema cartesiano, $[L/t]$
- V - componente contravariante da velocidade, sem normalização métrica, $[L/t]$
- V_i - volume molar, $[L^3/mol]$
- w_I - fração mássica da espécie química I
- x - coordenada do sistema cartesiano, $[L]$
- X - concentração de microorganismo
- y - coordenada do sistema cartesiano, $[L]$
- $Y_{X/S}$ - coeficiente de conversão de substrato em célula.

LETRAS GREGAS

- α - componente do tensor métrico da transformação, dada pela Equação (44)
- β - componente do tensor métrico da transformação, dada pela Equação (45)
- γ - componente do tensor métrico da transformação, dada pela Equação (46)
- $\bar{\alpha}$ - parâmetro definido pela Equação (18)
- $\bar{\beta}$ - parâmetro definido pela Equação (19)
- Γ^ϕ - difusividade relativa à variável ϕ multiplicada pela massa específica do fluido,
 $[M/(Lt)]$
- η - coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, $[L]$

- μ - viscosidade dinâmica do fluido, [M/(Lt)]
- μ^* - velocidade específica de crescimento, [t⁻¹]
- μ_{max}^* - velocidade específica de crescimento máxima, [t⁻¹]
- ξ - coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, [L]
- ρ - massa específica do fluido, [M/t³]
- ϕ - campo escalar geral

ÍNDICES SUPERIORES

- ‘ - correção da variável
- * - estimativa da variável
- P - valores relativos à equação da pressão
- u - valores relativos à equação de conservação da quantidade da movimento na direção x
- v - valores relativos à equação de conservação da quantidade da movimento na direção y

ÍNDICES INFERIORES

- e, n, s, w, se, sw, ne, nw - valores relativos às faces leste, norte, sul, oeste, sudeste, sudoeste, nordeste e noroeste, respectivamente, do volume de controle centrado em P
- E, N, S, W, SE, SW, NE, NW - valores relativos aos volumes de controle vizinhos ao volume de controle centrado em P

NB	- pontos vizinhos ao ponto <i>P</i> , como <i>E</i> , <i>W</i> , <i>S</i> , <i>N</i> , etc.
A	- valores relativos à anilina
B	- valores relativos à água
DBO	- valores relativos à carga orgânica
CATA	- valores relativos ao cloreto de alquil-trimetilamina
G	- valores relativos à glicose
LAS	- valores relativos à alquilbenzeno sulfônico linear
O	- valores relativos ao oxigênio
OADA	- valores relativos ao óxido-alquil-dimetilamina.

RESUMO

Vários são os fatores que têm determinado, na atualidade, que os problemas ambientais sejam objetos de estudo dos mais diversos ramos científicos.

Reduzir e controlar a poluição tem sido um desafio para a Engenharia, especialmente porque o impacto ambiental e os acidentes ecológicos são dois fatores ainda não totalmente dominados, sendo ambos assuntos de interesse neste trabalho.

Uma importante ferramenta para prever o efeito destes dois elementos e, com isto, ter a possibilidade de tomar as providências devidas e/ou reduzir os danos, é a simulação.

O presente trabalho objetiva estudar e demonstrar a importância da simulação para tal finalidade, e o faz utilizando como exemplo o impacto ambiental causado pelo despejo de um efluente da indústria têxtil multicomponente em rio.

Parte do estudo da necessidade de conhecer, inicialmente, as características do efluente, o modelo matemático capaz de prever o seu processo de autodepuração e sua propagação no ambiente devido aos efeitos da transferência de massa.

A partir da determinação de tais elementos, neste trabalho é desenvolvido e implementado um algoritmo numérico capaz de simular a descarga de poluentes

solúveis em um rio, tomando por base sua hidrodinâmica, a composição do efluente e a cinética de biodegradação.

Neste trabalho são escolhidas três situações diferentes de despejo de efluentes em rios: a descarga de efluente líquido no Rio Paraíba do Sul; a descarga de um efluente da indústria têxtil, multicomponente em um rio; e a descarga de dois efluentes. Também são avaliadas a influência de diferentes regiões de mistura rio/efluente e as diferentes cinéticas de biodegradação para os efluentes bruto e tratado, no perfil de concentração.

ABSTRACT

The environmental problems have been studied by several researchers of the different fields of the science.

To reduce and to control the pollution has been a challenge for the Engineering, especially because the environmental impact and the ecological accidents are still not totally previsible.

The numerical simulation is an important tool to predict the effect of these two elements and, with this, to have the possibility to take the appropriated providences and/or to reduce the damages.

The present work objectifies to study and to demonstrate the importance of the simulation and, for such purpose, it is solved the environmental impact caused by the multicomponent liquid effluent discharge of the textile industry in rivers.

This study leads to the need of knowing, initially, the characteristics of the effluent, the mathematical models capable to predict the biodegradation process and its propagation in the environment due to the effects of the mass transfer.

In this work it is developed and implemented a numeric algorithm capable to simulate the discharge of soluble pollutants in rivers, considering the hydrodynamic, the effluent composition and biodegradation kinetics effects.

Three different problems about the discharge of pollutants in rivers are solved: a) the discharge of liquid effluent in Paraíba do Sul River; b) the discharge of textile industry multicomponent effluent in river; c) the discharge of two effluents. It is evaluated the influence of several parameters in the concentration profile, such as, mixture regions effluent/ river, biodegradation kinetics models.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm sido objeto de pesquisa em várias áreas do conhecimento humano. Na engenharia, muito se tem trabalhado no sentido de reduzir e controlar a poluição. Este controle se impõe por exigências de normas jurídicas cada vez mais rígidas, por questões econômicas e, ainda, por uma verdadeira consciência de que o ser humano faz parte de um ecossistema que deve ser mantido em equilíbrio.

Dois importantes aspectos estão fortemente ligados à redução e controle da poluição: o impacto ambiental e os acidentes ecológicos.

O impacto ambiental é um conceito eminentemente normativo, estabelecido nas chamadas normas de controle de poluição ambiental. Para estas, considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetem: I - a saúde, a segurança e o bem-estar da população; II - as atividades sociais e econômicas; III - a biota; IV - as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; V - a qualidade dos recursos ambientais.

Este sistema normativo, no entanto, na atual realidade brasileira, tem um caráter restrito, uma vez que não há uma preocupação global com o ambiente, mas com parcelas do ecossistema, como um determinado rio, uma determinada floresta, uma determinada reserva. Isto pode ser visto, na resolução CONAMA N. 20, de 18 de junho de 1986, que classifica as águas doces, salobres e salinas do Território Nacional em nove classes, segundo seus usos preponderantes, e estabelece os limites de qualidade para cada classe e para os padrões de lançamento de qualquer fonte poluidora.

As restrições normativas, quanto ao estabelecimento de índices máximos permitidos para despejos de poluentes em rios, podem não garantir o padrão de qualidade do manancial hídrico, quando várias fontes poluidoras estão presentes no mesmo corpo receptor. Diversas interações entre as substâncias poluidoras podem ocorrer, gerando uma diminuição do padrão de qualidade do manancial hídrico. Este problema pode ser agravado pelo efeito aditivo do teor de contaminantes despejados por várias fontes poluidoras no mesmo corpo receptor.

Os acidentes ecológicos consistem em fatos naturais e imponderáveis, submetidos, em grande parte das vezes, a leis de ordem natural e naqueles que, tendo a interferência humana, decorrem de uma ação que não o objetiva mas que se efetiva por um desvio indesejável de atuação.

Para que se possa fazer o estudo do impacto ambiental causado por uma atividade humana ou conhecer o impacto causado por um acidente, – e, com isto, ter a possibilidade de tomar providências para reduzir os danos –, uma ferramenta indispensável é a simulação.

No âmbito desta dissertação utiliza-se, de forma exemplificativa como objeto de estudo, a simulação do impacto ambiental causado pela descarga de um efluente da indústria têxtil em rio. A escolha do efluente da indústria têxtil justifica-se pela grande tradição industrial do Estado de Santa Catarina nesta área, que representou, em 1995, 13,6% de suas exportações. O complexo industrial têxtil está localizado principalmente no Vale do Itajaí, o que gera grande preocupação regional em resolver os problemas de poluição dos efluentes. Na bacia hidrográfica do rio Itajaí-Açú encontram-se setenta e cinco indústrias. Destas, trinta e seis são têxteis e correspondem a uma carga contaminante de 207.621 equivalente populacional. Deste mesmo total de trinta e seis, oito não têm sistema de tratamento de efluentes ou eles ainda estão em fase de implantação (FATMA, 1995).

Para a verdadeira compreensão e predição do efeito de um problema ambiental, devido às descargas de poluentes em rios, é fundamental que se conheça: as características do efluente – sua composição, biodegradabilidade e toxicidade; o modelo matemático capaz de prever o processo de autodepuração do efluente – que inclui a diluição, a sedimentação e a estabilidade biológica; e sua propagação no ambiente devido aos efeitos de transferência de massa – processo convectivo e difusivo.

Devido à complexidade da modelagem matemática da descarga de poluentes industriais - que trata de um problema de escoamento de fluidos com transferência de massa multicomponente - torna-se necessária a consideração de algumas hipóteses simplificativas. Admite-se que o efluente é representado por algumas das espécies que

o compõem e a taxa de reação de biodegradação é função apenas da concentração destas espécies.

A obtenção da solução deste problema, envolvendo escoamento de fluido, com transferência de massa e reação química, requer a solução de um conjunto de equações diferenciais parciais, não lineares, acopladas, que expressam a conservação da massa, quantidade de movimento e espécie química para cada um dos componentes.

Tendo em vista a não linearidade e o forte acoplamento existente entre as equações, torna-se necessária, na maioria das vezes, a utilização de métodos numéricos.

O método numérico utilizado é o Método de Volumes Finitos (Maliska, 1981; Patankar, 1980; e Roache, 1976), pois este ao obter as equações discretizadas realiza um balanço de conservação da propriedade no volume elementar. Este procedimento garante a conservação das grandezas envolvidas, tanto no nível elementar como no global, tornando-o atrativo para ser aplicado quando o modelo envolve escoamento de fluido com transferência de massa.

No intuito de desenvolver um algoritmo com maior flexibilidade, é escolhido o sistema de coordenadas generalizadas as quais se adaptam às fronteiras do domínio. E, com objetivo de torná-lo de fácil implementação, é utilizada malha estruturada fixa e, para a disposição das variáveis na malha computacional, utiliza-se o arranjo de variáveis co-localizadas.

O objetivo deste trabalho se constitui em desenvolver e implementar um algoritmo numérico capaz de simular a descarga de poluentes solúveis em um rio,

tomando-se por base a hidrodinâmica do rio, a composição do efluente e a cinética de biodegradação.

A presente dissertação é composta de cinco capítulos. Os demais capítulos estão estruturados da seguinte forma:

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - Neste capítulo são apresentadas as características químicas do efluente, uma discussão a respeito dos modelos cinéticos de biodegradação e algumas considerações sobre a metodologia numérica empregada.

CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO NUMÉRICO - São apresentadas as equações governantes do problema e a transformação das equações para o sistema de coordenadas generalizadas. Também é apresentada a metodologia empregada para obter as equações discretizadas pelo Método de Volumes Finitos, o método de tratamento do acoplamento pressão-velocidade e as condições de contorno adotadas.

CAPÍTULO IV – ANÁLISE DOS RESULTADOS - Os resultados obtidos na experimentação numérica são apresentados e discutidos neste capítulo. Em um primeiro momento são comparados os resultados obtidos pela formulação proposta com os encontrados na literatura. Em uma segunda fase são apresentados os resultados obtidos na solução do problema de despejo contínuo de efluentes líquidos da indústria têxtil em rios.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES - As principais conclusões obtidas e as sugestões para futuros trabalhos nesta área são apresentadas neste capítulo.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para que se possa realizar o estudo do impacto ambiental causado por um efluente da indústria têxtil é necessário conhecer-se as suas características, as cinéticas de biodegradação e dispor de uma ferramenta numérica adequada. Estes itens são analisados no presente capítulo.

2.1 EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil possui inúmeros processos a seco e a úmido. Os processos úmidos são a maior causa de poluição de águas, pois estas operações demandam um consumo de grande volume de água e produtos químicos.

A carga poluidora na indústria têxtil é proveniente de impurezas naturais das fibras e dos produtos químicos utilizados no processamento destas.

Os efluentes da indústria têxtil apresentam características bastante variáveis quanto à quantidade e qualidade. Estas são basicamente funções: a) do tipo de fibra a

ser processada; b) das operações unitárias que compõem o processo; c) dos produtos químicos utilizados; d) do processo de conservação a ser praticado (EPA , 1978).

Os efluentes líquidos são gerados em operações específicas dentro do processo mas, em regra geral, podem ser separados em quatro categorias: lavagem ou pré-tratamento; alvejamento; tingimento ou estamparia; e, acabamento especial (EPA, 1978).

A composição média de um efluente da indústria têxtil pode ser dada por: a) teor de sólidos totais : de 1000 e 1600 mg/l; b) DBO: de 200 a 600 mg/l; c) alcalinidade total: de 300 a 900 mg/l; d) teor de sólidos em suspensão: de 30 a 50 mg/ (Braile e Cavalcanti, 1979). No entanto, enunciar-se estes conteúdos tem apenas o objetivo de apresentar a ordem de grandeza das características do efluente total - que resulta da mistura dos despejos das várias operações -, isto porque estes valores diferem muito de uma instalação industrial para outra.

A composição dos efluentes da indústria têxtil é reportada por Braile e Cavalcanti (1979), que apresentam dados das características e cargas dos despejo do processamento do algodão. Longo (1987) estuda algumas características médias de águas residuais, resultado de um estudo feito entre sessenta indústrias têxteis em que foram analisados os processos de industrialização e as águas residuais. Correia *et al.* (1994) expõem tabelas de carga poluidora das operações têxteis a úmido, de carga poluidora da degomagem, de lista de poluentes dos processos têxteis com suas biodegradabilidades, de características do despejo da tinturaria e metais contidos em despejos de tinturaria. EPA (1978) oferece tabelas com características de despejos para os diferentes tipos de fibras.

Os processos básicos do processamento do algodão que geram despejos líquidos e suas características básicas são apresentados na Tabela 1. Estes dados foram obtidos a partir de informações fornecidas na EPA (1978).

Tabela 1– Características dos despejos do processamento do algodão.

PROCESSO	FINALIDADE	COMPOSIÇÃO	DBO mg/l	%DBO	ST mg/l	PH	ÁGUA USADA l/kg processado
ENGOMAGEM	preparar o fio para tecelagem	Amidos naturais, PVA e CMC.	620 a 2500	5	8500 a 22600	7 a 9	0,5 a 7,8
DEGOMAGEM	remover as gomas	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel.	200 a 5200	45	3200 a 3800	6 a 8	2,5 a 20,8
COZIMENTO	remover as impurezas	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos e graxa, detergente e soda cáustica	100 a 2900	16	2200 a 17400	10 a 13	2,5 a 42,6
MERCERIZAÇÃO	aumentar: resistência, brilho, afinidade por corantes	Soda cáustica	50 a 800		320 a 1800	5.5 a 14	16,7 a 309,0
ALVEJAMENTO	remover a cor natural das fibras	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio	100 a 1700	Pouco	840 a 14400	8.5 a 12	2,5 a 124,5
TINGIMENTO E ESTAMPARIA	Aplicar cor	Corantes e auxiliares de tingimento	60 a 600	18	600 a 5400	6 a 12	41,8 a 250,6
ACABAMENTO	anti-rugas, anti-encolhimento, maciez, etc..	Amidos, resinas, Surfactantes, etc.	20 a 500		40 a 2340	6 a 8	12,5

Sanin (1997) ressalta que, juntamente com os principais contaminantes, hoje há interesse por traços de substâncias que apresentam riscos para a saúde. Dentre eles se encontram :

- halogênios orgânicos absorvíveis (AOX), isto porque certos produtos que tem halogênios em suas moléculas podem ser geradores potenciais de AOX, como corantes e hipocloritos. Estes são perigosos devido ao prolongado tempo de vida e por serem acumulativos.
- metais pesados aparecem como íons ligados a corantes (Cu, Cr, Co e Ni), como parte constitutiva dos produtos ou como impurezas.
- hidrocarbonetos voláteis estão presentes especialmente em espessantes sintéticos. Estes apresentam efeitos carcinogênicos e produzem mutações genéticas.
- alquilfenóis etoxilados-APEO (surfactantes não-iônicos), ainda que biodegradáveis, quando da sua decomposição formam produtos metabólicos tóxicos para peixes.

Como já ficou dito anteriormente, os efluentes da indústria têxtil são compostos de várias espécies químicas. No entanto, algumas espécies químicas sempre estão presentes na sua composição. Neste trabalho, três são as espécies que serão objeto de estudo e serão apresentadas nos itens que se seguem: gomas, surfactantes e corantes.

2.1.1 Gomas

Os produtos da engomagem, denominados de gomas, como foi visto anteriormente, representam a maior carga poluidora da indústria têxtil.

A goma é aplicada sobre os fios para que estes suportem melhor o processo da transformação em tecido. Os fios são submetidos durante o processo de tecelagem a um intenso esforço de esticamento e de fricção. Como eles são relativamente frágeis, não suportam esta tensão e abrasão sem a proteção da goma. A goma cola as pontas das fibras soltas da superfície junto ao corpo do fio, formando uma manta protetora em volta deste. Sem esta proteção, o fio desfiaria durante o tecelagem e se formariam acúmulos de fibras e, em seguida, a ruptura dos fios. A engomagem, portanto, é indispensável para a tecelagem e sua importância cresce a medida que são usados teares mais produtivos, ou seja, mais velozes (Collier, 1970).

As gomas são obtidas a partir de produtos naturais e/ou sintéticos. Os produtos naturais são amidos de mandioca, milho e batata que podem, ou não, ser modificados com o objetivo de torná-los diretamente solúveis em água como, por exemplo, amido hidroxipropílico, fosfático e carboximetílico. Os sintéticos são produzidos à base de carboximetilcelulose, da galatomanano, poliacrilato, álcool polivinílico (PVA), poliéster disperso em água e copolímero de vinil acetato (Schlüter, 1994).

O Brasil consome cerca de 35.000 a 40.000 toneladas/ano de goma. A quantidade de goma seca aplicada por peso de fio seco é de 4 a 20%, conforme o tipo de tecido, do tear e da eficiência do produto de engomagem.

No tecido pronto, a goma perde sua função, tornando-se necessária sua remoção antes dos processos de acabamento, pois ela pode dificultar a penetração uniforme dos produtos químicos de acabamento. Isto é feito por processo de lavagem e, quando são usadas gomas naturais não modificadas, há a necessidade da utilização de ácidos e/ou enzimas para solubilização da goma em água (EPA, 1978).

As gomas sintéticas apresentam algumas vantagens sobre as gomas naturais: são mais eficientes para teares de alta produção, ou para a produção de tecidos mais finos ou densos; são diretamente solúveis em água. Mas, apresentam a grande desvantagem de não serem biodegradáveis em estações de tratamento ou somente o são em condições muito especiais.

Schlüter (1994) apresenta dados sobre a biodegradabilidade dos produtos de engomagem mais utilizados. Na Tabela 2, observa-se que a biodegradabilidade das gomas derivadas de amido é influenciada pelas modificações químicas mas, mesmo assim, em regra geral, as gomas derivadas do amidos são biodegradáveis. Os produtos sintéticos são pouco biodegradáveis ou necessitam de longos períodos para a sua biodegradação completa.

Com relação à biodegradabilidade do PVA, Schlüter (1994) demonstra que este, efetivamente, é biodegradado, desde que o microorganismo seja previamente adaptado a este substrato.

Tabela 2 – Biodegradabilidade de produto da engomagem (adaptada de Schlüter, 1994)

Tipo de goma	DQO mgO ₂ /g	Teste GF			Teste de Zahn-Wellens	Unidades Acopladas de Teste
		Análise em frasco fechado				
		DBO ₃₀ MgO ₂ /g	degrada- bilidade %	biodegra- dabilidade	degradabilidade %	Degradabilidade %
Amido hidroxipropílico	980	930	95	Sim	-	-
Amido fosfático	880	750	85	Sim	100	-
Amido carboximetílico	890	670	75	Sim	-	-
CMC	900	225	25	Não	40	23±3
Derivado da Galatomanano	1150	290	25	Não	80	52±7
Poliacrilato (referente a substância seca)	1300	130	10	Não	10 -> 80	-

Normalmente o que se utiliza na indústria têxtil são misturas de gomas. Nemerow (1978) apresenta resultados da biodegradação de amidos misturados com CMC.

2.1.2 Surfactantes

Os agentes tensoativos de superfície, ou, mais correntemente, surfactantes, são compostos que tendem a concentrar-se nas superfícies e nas interfaces de soluções aquosas, mesmo que em pequenas quantidades, e causam alterações significativas nas propriedades superficiais, conforme Swisher (1987).

É comum fazer-se confusão entre surfactantes e detergentes. Detergente é a designação dada a produtos ou formulações destinadas a limpeza. O que ocorre é que

modernos detergentes contém aproximadamente 10 a 30 % de surfactantes que se combinam com outras substâncias.

Os surfactantes são essenciais nos processamentos têxteis devido às suas propriedades funcionais como umectação, detergência, emulsificação, solubilização e propriedades dispersantes. As propriedades mais importantes para os processos têxteis são a umectação e a detergência (Araújo e Melo e Castro, 1987).

Os surfactantes apresentam uma estrutura molecular geral, na qual um grupo hidrofílico liga-se a um grupo hidrofóbico. Suas propriedades, bem como sua biodegradação, decorrem destas duas estruturas.

Os grupos hidrofóbicos consistem em radicais de hidrocarbonetos com 10 a 20 carbonos de cadeia linear ou ramificada. São derivados de ácidos graxos, parafinas, olefinas, alquilbenzenos, álcoois alquilfenóis, polioxipropilenos.

Os grupos hidrofílicos apresentam-se divididos em duas classes, os que se ionizam em solução aquosa e os que não se ionizam. Os grupos hidrofílicos mais comuns são:

a) iônicos:

sulfonatos $-\text{SO}_3^-$; sulfatos $-\text{OSO}_3^-$; carboxílicos $-\text{COO}^-$; e quaternário de amônio R_4N^+

b) não iônicos:

polioxietilênicos $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots-\text{OCH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$;

sucrose $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_4$; e

polipeptídeos $-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}'-\text{CO}-\dots-\text{NH}-\text{CHR}''-\text{CO}_2\text{H}$.

Em função de seu comportamento iônico em solução aquosa, os surfactantes classificam-se em:

Aniônicos - são aqueles em que a parte ativa da molécula possui carga negativa. Originam-se de sulfonatos, sulfatos, carboxilatos e ésteres fosfatos. É o maior grupo de produto disponível comercialmente e representa 65 a 70% das vendas mundiais. Os mais usados são linear alquilbenzenosulfônicos (LAS), alcoolsulfatos (AS) e álcool etiloxisulfatos (AES).

Catiônicos - aqueles em que a parte ativa da superfície da molécula possui carga positiva. São compostos quaternários de amônia. Representam apenas 5% das vendas mundiais de agentes tensoativos. Eles apresentam propriedades de conferir maciez, propriedades anti-estáticas, bacteriostáticas e germicidas.

Não-iônicos - apresentam grupos hidrofílicos que não se ionizam em meio aquoso. A porção hidrofílica que regula sua solubilidade consiste numa cadeia de grupos etoxilados: $R(OC_2H_4)_nOH$. Representam, aproximadamente, 25% das vendas mundiais. São excelentes detergentes para fibras sintéticas, e possuem grande estabilidade na presença de águas duras.

Os surfactantes não estão presentes apenas na indústria têxtil, mas na maioria das atividades humanas, por isto a grande preocupação com sua biodegradação. Os problemas causados por surfactantes residuais são sentidos em três áreas: nas plantas de tratamento de efluentes, em rios e em águas subterrâneas .

Em plantas de tratamento, com vigorosa aeração, gera grande quantidade de espumas, o que é favorecido por materias proteicos que são excepcionais agentes espumantes.

Quando não totalmente biodegradados nas plantas de tratamento, podem atingir mananciais hídricos, nos quais também promovem a formação de espumas. Em concentrações em torno de 1-100ppm, tornam-se tóxicos para fauna dos rios (Baker, 1994).

As águas subterrâneas podem ser contaminadas pelo depósito, em aterros, de resíduos sólidos provenientes de tratamentos primários e do lodo dos tratamentos secundários, os quais arrastam consigo o surfactante. Estas águas também podem sofrer contaminação devido à utilização de fossas assépticas.

Desta forma, é de fundamental importância que se conheça a biodegradabilidade destes compostos, bem como, os fatores que afetam sua biodegradação.

Inúmeros trabalhos têm sido elaborados no sentido de determinar a relação existente entre a estrutura química e sua biodegradação primária. Algumas generalizações feitas nestes trabalhos, relativas à estrutura dos surfactantes e biodegradabilidade, são bem validadas.

1- A estrutura dos grupos hidrofóbicos é determinante para a biodegradabilidade; a biodegradação é promovida por um aumento da linearidade destes grupos e reduzida por grupos ramificados, particularmente por terminais com ramificações quaternárias.

2- A natureza dos grupos hidrofílicos tem uma influência menor na biodegradabilidade.

3- O aumento da distância entre o grupo sulfonato e a distância final do grupo hidrofóbico aumenta a velocidade de biodegradação de alquilbenzenossulfônicos.

A degradação primária dos surfactantes é importante porque deste processo resulta uma diminuição da surfactância e redução da toxicidade. A completa mineralização garante que intermediários persistentes não se formarão.

Vários estudos sobre a biodegradabilidade dos surfactantes aniônicos (LAS, AS e AES) são relatados por Baker (1994), demonstrando que estes surfactantes são biodegradáveis.

Como foi visto anteriormente, os surfactantes catiônicos, principalmente os quaternários de amônia, apresentam uma ação bactericida. Alguns trabalhos têm concluído no sentido de que as bactérias do meio ambiente não são suscetíveis à ação bactericida, mas apenas as bactérias patogênicas. Desta forma, conclui-se que esta característica não interfere na biodegradabilidade.

Outro aspecto que tem merecido a atenção de pesquisadores diz respeito ao binômio adsorção/biodegradação. Ainda que se saiba que em parte das vezes o desaparecimento dos surfactantes ocorra pela adsorção em sólidos biológicos, estudos mais recentes têm demonstrado que a sua remoção se deve principalmente à biodegradação.

Os métodos analíticos mais usados para determinar a velocidade de biodegradação primária são: MBAS, para os aniônicos; e BIAS, para os não-iônicos (Rehm e Reed, 1987). Além destes, Swisher (1987) apresenta diversos métodos analíticos diretos e indiretos para determinação de surfactantes e de sua biodegradabilidade.

2.1.3 Corantes

Os processos de tingimento e pigmentação contribuem com um grande número de contaminantes no despejo da indústria têxtil. Mas a maior preocupação tem sido com os corantes.

Os corantes usados atualmente neste ramo industrial são corantes sintéticos e muitos deles possuem estruturas moleculares aromáticas complexas.

As diversas espécies de corantes estão catalogadas em um rol denominado de “colour index”.

Também é importante salientar que os corantes podem ser classificados levando-se em conta sua constituição química e em razão do seu comportamento tintorial, ou seja, sua aplicação na indústria têxtil.

Na Tabela 3 são apresentadas as diferentes classes de corantes e suas aplicações com relação aos diferentes tipos de fibras.

Tabela 3 – Aplicação dos corantes às diferentes fibras (Araújo e Melo e Castro, 1984).

Tipo de fibra	Proteica (lã e seda)	Celulósica (algodão, viscose)	Acetato e triacetato	Poliéster	Acrílica
Ácido	XX	–			
Azóico		XX	X	X	X
Básico					XX
de Cuba	X	XX			
de Cuba solubilizado	X	XX		X	
Direto	X	XX			
disperso			XX	XX	XX
Ftalocianina		XX			
Metalífero		XX			
a Mordente	XX			X	
de Oxidação		X			
Pigmento *	X	X	X	X	X
Reativo	XX	XX			
Sulfuroso		XX			
XX muito adequado; X adequado em certos casos; * não pode ser considerado um verdadeiro corante.					

Estudos detalhados sobre algumas classes de corante, suas utilizações e forma de aplicação podem ser encontrados em Trotman (1984), Araújo e Melo e Castro (1984) e Collier (1972). Seguem breves comentários sobre algumas destas classes:

Corantes reativos – são atualmente os mais utilizados para o tingimento de fibras celulósicas. Como o próprio nome indica, são corantes que reagem com a fibra, formando com elas uma ligação covalente. São de fácil aplicação e conduzem a uma

razoável solidez. Os mais utilizados nas indústrias de Santa Catarina são: monoclorotriazina, diclorotriazina e vinilsulfônicos.

Corantes dispersos – são os mais utilizados para o tingimento de fibras sintéticas.

Corantes de cuba – são insolúveis em água, necessitando de uma reação de redução, antes de serem aplicados sobre a fibra, que os torna solúveis. Desta forma, penetram na fibra. Por uma reação de oxidação, a qual se dá lentamente ao ar ou rapidamente com um oxidante, regenerando-se e ficando, assim, retido no interior da fibra. Estes podem ser divididos em dois grupos, conforme a sua constituição química: os indigóides e os antraquinônicos.

Corantes de oxidação – é fabricado no interior da fibra por aplicação de um sal de anilina, seguido de um tratamento de oxidação. O mais importante deste grupo é o preto de anilina.

A preocupação com relação aos corantes decorre de sua resistência à biodegradação, fazendo com que se mantenham inalterados por um longo período de tempo em águas residuais. Ponter e Snider (1976), apresentam a biodegradação (DBO_{30}/COD) para oito tipos de corantes têxteis e demonstram que estes são resistentes à biodegradação. Tünay *et al.* (1996) concluem que a estrutura dos corantes não muda em tratamentos biológicos e que sua remoção é atribuída à floculação e à adsorção.

Outra preocupação ocorre com relação aos efeitos carcinogênicos e mutanogênicos dos corantes e de produtos intermediários de sua degradação (Mishra e Tripathy, 1993).

Conhecidas as características do efluente, necessário se faz agora estudar os modelos cinéticos de biodegradação.

2.2 CINÉTICAS DE BIODEGRADAÇÃO

A biodegradação é definida como a decomposição que um composto químico pode sofrer pela ação biológica de organismos vivos. Ela é sem dúvida o mecanismo mais importante de destruição de compostos no meio ambiente. Mas outras reações químicas – como hidrólise, fotólise, ionização, vaporização e absorção físico/química –, também podem ocorrer no meio ambiente e levam ao desaparecimento de compostos. A biodegradabilidade pode ser definida como o índice de decomposição sofrida.

Durante a década de 80 a ênfase no controle de poluição se modificou. Até então, a preocupação estava relacionada apenas com a remoção de poluentes que causam demanda de oxigênio. A partir daí, passou-se a considerar o impacto ambiental causado por compostos químicos, não apenas no que diz respeito a sua biodegradabilidade, mas também a sua persistência, toxicidade, cometabolismo de misturas de substrato e efeitos inibidores de metabolismo.

Quando se deseja prever a exata concentração de uma dada espécie química no meio ambiente, é necessário que se tenha em mente que o sistema ambiental é composto de vários sub-sistemas ambientais. Estes sub-sistemas interagem uns com os outros num complexo equilíbrio. Também é preciso levar em conta que é muito difícil controlar e identificar todas as variáveis importantes dentro destes múltiplos sub-sistemas.

Modelos são obtidos em laboratórios para simular um sub-sistema em particular. Tais resultados são extrapolados para prever o que ocorre no mundo real. A extrapolação dos resultados laboratoriais para um sistema ambiental real requer a identificação do mais importante sub-sistema envolvido na transformação da espécie química e dos mecanismos responsáveis pelas transformações neste sub-sistema. Desta forma, é importante que se tenha apropriadas equações cinéticas para prever a velocidade de reação em diferentes sistemas ambientais, bem como, identificar e caracterizar as variáveis que afetam significativamente a velocidade de biodegradação (Larson, 1980).

Larson (1980) apresenta algumas variáveis que afetam a biodegradabilidade e também sua velocidade de biodegradação: composição do inóculo microbiano, temperatura e oxigênio dissolvido.

Para determinar-se o impacto ambiental de um determinado efluente industrial, é preciso determinar-se a degradabilidade das espécies químicas que o compõem, o que é feito através de testes de degradabilidade. Estes testes fornecem elementos para a elaboração de modelos cinéticos. Desta constatação resulta a necessidade de estudar-se os testes de biodegradabilidade e os principais modelos cinéticos, que serão objetos de análise nos itens seguintes.

2.2.1 Testes de biodegradabilidade

Os testes de biodegradabilidade (Gilbert e Lee , 1980 e Rehm e Reed, 1987) fornecem informações sobre a permanência ou não de um composto orgânico no meio ambiente ou a velocidade de biodegradação, mas não informam sobre a sua

periculosidade. De outro lado, a baixa biodegradabilidade é um indicativo dos cuidados que se deve ter com relação a este composto, visto que a toxicidade é função da concentração.

Existe um grande número de testes de biodegradabilidade, os quais possuem diferentes condições de conduzir a biodegradação. A natureza das condições do teste e os métodos analíticos usados influenciam no grau de biodegradação observado e no tipo de informações fornecidas pelos testes.

Os métodos analíticos têm direta influência nas informações obtidas no teste e também podem ter efeitos indiretos por imposição de limitações nas condições do teste.

Os métodos analíticos podem ser realizados através de técnicas diretas e indiretas. As técnicas diretas são aquelas que analisam a espécie química ou algum produto intermediário. Estas são: químicas, como por exemplo MBAS; ou físico-químicas, que têm como exemplo a cromatografia. As indiretas estimam o conteúdo orgânico e avaliam o grau da biodegradação. São elas: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD) e formação de CO_2 .

Os parâmetros indiretos permitem medir a completa mineralização da molécula orgânica. Esta constitui-se na transformação da matéria orgânica em dióxido de carbono, água e outros constituintes inorgânicos. Esta transformação é chamada de biodegradação última.

Por sua vez, as técnicas diretas avaliam a biodegradação primária (biotransformação), ou seja, aquela em que ocorre apenas uma discreta alteração na

estrutura do composto químico, modificando suas propriedades, não evidenciando a formação de intermediários e resíduos persistentes.

Os testes de biodegradabilidade são classificados em duas categorias: teste de biodegradabilidade potencial e teste de simulação.

Os testes de biodegradabilidade potencial fornecem informações sobre se o composto químico pode ou não ser biodegradado por microorganismos. Estes testes podem ser subdivididos em teste de biodegradabilidade imediata ou biodegradabilidade inerente.

Os testes de biodegradabilidade imediata podem ser aplicados a todos os produtos químicos e avaliam a rápida e completa destruição destes. São testes conduzidos em condições restritas e caracterizam-se por: utilizarem normalmente técnicas de análise indiretas, dando uma medida da biodegradação última; utilizarem baixa concentração da espécie química, ausência de outros nutrientes orgânicos e baixa concentração inicial de microorganismos; um período de teste é de 3 a 4 semanas. Devido às restritas condições em que são realizados, um produto químico raramente degrada totalmente no tempo de teste. Desta forma, classifica-se uma substância como prontamente biodegradável, quando no teste de biodegradabilidade imediata resultar mais de 70% de biodegradabilidade em COD ou mais de 60% de biodegradabilidade em teste respirométrico. Todavia, em razão de seu caráter restrito, um resultado baixo neste tipo de teste não significa que o produto químico não seja biodegradável.

Outro aspecto importante que a experiência prática tem demonstrado é que 60 a 70% de biodegradabilidade que resulta dos testes de biodegradabilidade imediata

indica uma remoção de 90% em sistemas de tratamento e que estes testes também oferecem condições menos favoráveis que as existentes em rios.

Os testes de biodegradabilidade inerente são conduzidos em condições mais favoráveis permitindo uma maior aclimatação e uma maior biodegradabilidade. Caracterizam-se por: expôr o produto químico a grande variedade de espécies de bactérias por um período maior de aclimatação; uma maior quantidade de composto de ensaio e biomassa; outras fontes de nutrientes orgânicos, que podem ser utilizadas com o objetivo de garantir a viabilidade do inóculo. Ao utilizar como parâmetro de avaliação os índices COD (Carbono Orgânico Dissolvido) ou DQO (Demanda Química de Oxigênio), não se deve descartar a possibilidade de uma eliminação por adsorção ou precipitação (Schlüter, 1994). Resultados positivos deste teste indicam que o produto químico não persistirá indefinidamente no meio ambiente. Isto quer dizer que quando se tem uma grande margem de segurança em relação à toxicidade, talvez não seja preciso outra informação; mas se ela for pequena, torna-se necessário estimar a velocidade de biodegradação nas condições reais do meio ambiente através de teste de simulação.

Os testes de simulação fornecem informações sobre a velocidade de biodegradação sob condições ambientais relevantes. Estes testes variam em função do comportamento do ambiente a ser simulado. Tais ambientes são: tratamento biológico aeróbico, tratamento biológico anaeróbico, rios, estuários, mares e solos.

Na Tabela 4 (Rehm e Reed, 1987) é apresentada a seqüência e hierarquia dos testes de biodegradabilidade.

Tabela 4 – Sequência e hierarquia dos testes de biodegradabilidade (adaptada de Rehn e Reed, 1987).

	Categorias	Análises
Classificação e condições de investigação	Biodegradação primária Biodegradação última	
1. Biodegradabilidade imediata	A) Medida da degradação de compostos orgânicos carbonáceos	
1.1 teste de decomposição em meio sintético, e composto-teste como única fonte de carbono e energia	1. Cultura em tanque aberto	
1.2 baixa biomassa inicial de microorganismos presentes.	1.1 Teste de separação (OECD, 1971)	OECD MBAS, BiAS
	1.2 Teste de separação modificado	OECD COD
	1.3 Teste Afnor modificado	COD
	2. Sistema de teste fechado	
	2.1 Teste de garrafa fechada	DBO
	2.2 Teste de garrafa com agitação	COT, COD
	2.3 Teste MITI modificado	DBO
	2.4 Consumo de oxigênio	DBO
	2.5 Compostos orgânicos radioativos	³ H, ¹⁴ C
	B) medida da evolução do dióxido de carbono	
	1. Teste Sturm modificado	CO ₂
	2. Compostos solúveis e insolúveis	CO ₂ , COT
	3. Teste em tanque agitado	CO ₂ , GC
	4. Substratos orgânicos radioativos	¹⁴ C
2. Biodegradabilidade inerente	C) Teste de lodo ativado semicontínuo (SCAS)	
2.1 Teste de decomposição	1. Teste SCAS modificado	MBAS, COD
2.2 Elevada biomassa de mistura da população microbiana	2. Teste Zahn-wellens modificado	COD, DQO
	3. Teste MITI modificado II	DBO
3. Teste de simulação	D) Planta de tratamento de esgoto com fluxo contínuo	
	1. OECD confirmado	MBAS, DQO
	2. Teste unitário acoplado	COD, DQO
	3. Compostos orgânicos radioativos	¹⁴ C, ¹⁴ C

Para maior compreensão, fazem-se necessários alguns breves comentários sobre as técnicas de análise referidas na Tabela 4.

MBAS – “Methylene Blue Active Substances” – o cátion azul de metileno associa-se ao surfactante aniônico formando um sal pouco solúvel em água, mas solúvel em líquidos orgânicos – normalmente usa-se o clorofórmio. A intensidade da cor azul

resultante na fase orgânica é medida por espectrofotometria indicando a quantidade de surfactante aniônico do sistema (Swisher, 1987).

BIAS – “Bismuth Iodide Active Substances” – baseia-se na precipitação dos surfactantes não-iônicos com reagente Dragendorff modificado por Burger - $\text{Ba}(\text{BiI}_4)_2$ (Swisher, 1987).

COT – Carbono Orgânico Total – inicialmente se determina por combustão o carbono total e mediante acidificação se elimina o carbono inorgânico. A diferença é o COT que pode ser expresso em mgC/l para águas residuais, ou mgC/g para produtos (Gray, 1992).

COD – Carbono Orgânico Dissolvido – a determinação é realizada da mesma maneira que o COT. Neste caso, porém, as matérias orgânicas em suspensão são previamente eliminadas por filtração ou centrifugação (Rehm e Reed, 1987).

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio – o teste mede a quantidade de oxigênio consumido após a incubação por 5 dias (DBO_5), 28 dias (DBO_{28}) ou 30 dias (DBO_{30}), a uma temperatura de 20°C , pela oxidação biológica da matéria orgânica biodegradável presente. A medição do oxigênio consumido pode ser feita por dois métodos: método de DBO em frascos fechados (Gray, 1992; Klein 1971; Eckentelder, 1970) e Respirometria (Swisher, 1987; Lee, e Suh, 1995; Dang *et al.*, 1989).

DQO – Demanda Química de Oxigênio – consiste em oxidar a matéria orgânica através do uso de dicromato de potássio, em meio ácido, a 150°C . Durante a oxidação, o Cr(VI) se reduz a Cr(III) . Por titulação, determina-se o consumo de Cr(VI) e converte-se o valor em equivalentes de oxigênio. (Braile e Cavalcanti, 1979).

CO₂ – Evolução do dióxido de carbono – O teste de evolução de CO₂ é conduzido em um sistema de frasco fechado, contendo o composto-teste como única fonte de carbono e energia, e aerado continuamente com ar isento de CO₂, e equipado com um reservatório contendo solução de hidróxido de bário. O CO₂ liberado reage formando BaCO₃ que é determinado por titulação. O resultado é expresso como a percentagem da evolução teórica de CO₂ (Rehm e Reed, 1987).

¹⁴C, ³H, ¹⁴CO₂ – Compostos orgânicos radioativos – Esta técnica pode ser aplicada por usar substrato marcado com ¹⁴C ou compostos orgânicos titulados ³H e por medir a radioatividade de compostos remanescentes em solução, ou na biomassa, ou, ainda, nos gases envolvidos, por exemplo, ¹⁴CO₂. Os resultados de tais testes podem ser expressos em percentagem de ¹⁴CO₂ liberado ou como ¹⁴C removido da solução. A seleção específica da posição do composto marcado pode evidenciar mecanismos de biodegradação, separação e identificação de resíduos (Rehm e Reed, 1987). Também tem sido usado para determinar a cinética de biodegradação (Simkins e Alexander, 1984). Apesar de ser um poderoso instrumento, sua aplicação é limitada devido: à síntese dos compostos marcados ser complexa, difícil e de alto custo; e, à dificuldade de reproduzir as misturas produzidas pela indústria em escala laboratorial. Desta forma, sua aplicação tem sido reservada a projetos de pesquisas especiais.

2.2.2 Modelos cinéticos de biodegradação

Conhecer os modelos cinéticos de biodegradação é fundamental para estimar a persistência de poluentes orgânicos nos diferentes meios e para avaliar a possível exposição de seres humanos, animais e plantas a estes poluentes. A informação sobre a

cinética de biodegradação de um poluente é muito importante porque caracteriza o tempo de permanência deste no meio, permite prever o nível provável em um tempo futuro e possibilita avaliar se ele será eliminado antes de ser transportado para locais onde seres humanos, animais ou plantas possam estar expostos (Alexander, 1994).

Em geral, a velocidade de uma reação biológica tende a ser uma função hiperbólica da concentração do substrato limitante, expressa pela equação abaixo (Larson, 1980):

$$r = R_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (1)$$

onde: r é a velocidade de reação; R_{\max} velocidade máxima de reação; K_s é a constante de meia saturação, que representa a concentração de substrato na qual a velocidade de reação é metade da velocidade máxima de reação; e, S é a concentração de substrato.

A Equação (1) é representada graficamente na Figura 1.

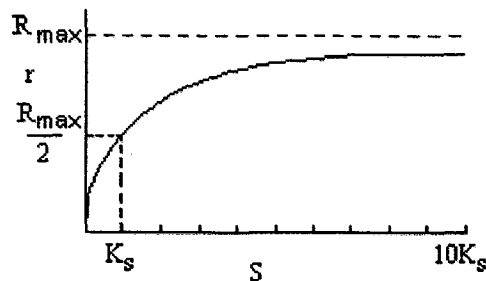


Figura 1 – Gráfico da velocidade de reação, r , como função da concentração de substrato, S .

Esta equação representa uma cinética enzimática: o clássico Modelo de Michaelis-Menten (Gray, 1992 e Schnoor, 1996). Neste caso, a variável r representa a velocidade de formação de um produto $[\text{ML}^{-3}\text{t}^{-1}]$, e R_{max} representa a velocidade máxima com que o produto é formado $[\text{ML}^{-3}\text{t}^{-1}]$.

Um outro modelo empírico bastante utilizado na literatura, desde 1942, é o Modelo de Monod (Pirt, 1975), que representa o crescimento microbiano, dado pela equação:

$$\mu^* = \mu_{max}^* \frac{S}{K_s + S} \quad (2)$$

onde μ^* representa a velocidade de crescimento específica $[\text{t}^{-1}]$ definida como $\frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$; μ_{max}^* é a velocidade máxima de crescimento específica $[\text{t}^{-1}]$; e, X é a concentração de microorganismos.

O Modelo de Monod tem sido largamente utilizado pois representa de forma satisfatória resultados experimentais.

Modificações do Modelo de Monod têm sido propostas para que este represente situações em que o sistema microbiano sofre inibição de seu crescimento devido a altas concentrações de substratos ou a concentração de um determinado produto metabólico. A seguir, serão apresentadas alguns modelos encontrados na literatura:

Edwards (1970) apresenta o modelo abaixo para representar a inibição por substrato:

$$\mu^* = \mu_{\max}^* \frac{S}{(K_S + S) \left(1 + \frac{S}{K_i} \right)} \quad (3)$$

onde K_i é a constante de inibição pelo substrato [ML^{-3}]

Aiba *et al.*(1968) consideram a inibição por produto, caracterizada pela equação:

$$\mu^* = \mu_{\max}^* \frac{SK_P}{(K_S + S)(K_P + P)} \quad (4)$$

onde K_P é a constante de inibição por produto [ML^{-3}]; e, P é a concentração do produto.

Lee e Rogers (1983) incluíram no modelo proposto a inibição pelo substrato e pelo produto:

$$\mu^* = \mu_{\max}^* \frac{SK_P K_i}{(K_S + S)(K_P + P)(K_i + S)} \quad (5)$$

São inúmeros os modelos propostos nesse sentido. Por exemplo, Han e Levenspiel (1988) apresentam outros modelos cinéticos para inibição de substrato, produto e célula.

No meio ambiente, o mais importante é a determinação da velocidade de desaparecimento de um composto químico poluente, ou a velocidade de aumento da concentração de um composto metabólico tóxico.

↑ Não há dúvida que existe uma relação entre crescimento microbiano e a degradação do substrato. A razão de proporcionalidade entre o crescimento microbiano e a degradação de substrato é denominada de coeficiente de conversão do substrato em célula $-Y_{X/S}$. A correlação entre o crescimento microbiano e a degradação do substrato pode então ser expressa, segundo Schmidt *et al.* (1985), por:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}} \frac{dX}{dt} \quad (6)$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu^* X = \mu_{\max}^* \frac{S}{K_S + S} X \quad (7)$$

Substituindo-se a Equação (7) na Equação (6), obtém-se:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}} \mu_{\max}^* \frac{S}{K_S + S} X \quad (8)$$

Quando a densidade de células microbianas é alta em relação à concentração de substrato, um pequeno ou nenhum crescimento no número de células é verificado. Desta forma, os parâmetros X , $Y_{X/S}$, μ_{\max}^* podem ser considerados constantes, resultando no Modelo de Monod sem crescimento. Então

$$\frac{dS}{dt} = -K_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (9)$$

onde $K_{\max} = \mu_{\max}^* X / Y_{X/S}$ e é expresso em unidade de concentração por tempo. Tal modelo assemelha-se ao Modelo de Michaelis-Menten.

Sob esta condição e em função da concentração inicial do substrato (S), pode-se considerar três casos especiais:

1- quando a concentração inicial de substrato, S , for muito maior que K_s , tem-se que $K_s + S \approx S$. Logo $dS/dt = -K_{\max}$, ou seja, o consumo de substrato não é função de sua concentração, tornando-se uma cinética de ordem zero;

2- quando a concentração inicial é muito menor que K_s , então $K_s + S \approx K_s$. Logo $dS/dt = -K_1 S$. Esta relação é conhecida como cinética de primeira ordem, na qual $K_1 = K_{\max} / K_s$ e é expresso na unidade de $[t^{-1}]$; e

3- quando a concentração inicial é da mesma ordem de grandeza que K_s , estar-se-á diante de uma situação intermediária entre cinéticas de ordem zero e de primeira ordem (Schmidt *et al.*, 1985).

Alexander (1994) e Schnoor (1996) descrevem diversas situações em que são verificadas cinéticas de ordem zero e primeira ordem.

Alguns modelos cinéticos têm sido propostos considerando não apenas a variação da concentração de substrato, como também a variação da densidade microbiana (Simkins e Alexandre, 1984).

Schmidt *et al.* (1985) desenvolveram doze modelos para descrever a biodegradação de um substrato orgânico que não é responsável pelo crescimento bacteriano. Estes modelos podem ser usados para analisar o cometabolismo, ou seja, quando um substrato, que não o de interesse, é responsável pelo crescimento bacteriano. Dois destes modelos são usados por Lee *et al.* (1995), com o objetivo de determinar a cinética de biodegradação de cinco tipos de surfactantes.

Objetivando diminuir as diferenças existentes entre os resultados experimentais e o modelo de Monod, quando se tem baixas velocidades de crescimento, é incorporado ao modelo de crescimento um termo que representa o decaimento endógeno (Gray, 1992).

$$\frac{dX}{dt} = (\mu^* - k_d)X \quad (10)$$

onde k_d representa o coeficiente específico do processo de decaimento endógeno [t^{-1}], que inclui a respiração endógena, morte e, posteriormente, lise .

ou

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu^* X}{Y_{X/S}} - k_m X \quad (11)$$

quando representar o consumo de substrato, onde k_m é o coeficiente específico de manutenção [t^{-1}].

Outras modificações no Modelo de Monod têm sido feitas para que se possa descrever de forma realística a biodegradabilidade indireta em tratamentos biológicos. Um destes modelos sugeridos por Roques *et al.* (1976) considera que os produtos do metabolismo celular excretados se traduzem por um incremento em substrato, já que este é determinado através de técnicas analíticas indiretas. Este modelo também incorpora um termo relativo à manutenção celular.

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_{\max}^* SX}{K_s + S} + k_r X - k_m X \quad (12)$$

onde k_r é o coeficiente específico de excreção de produto para o meio [t^{-1}].

Estes e outros modelos de cinética têm sido propostos para descrever o crescimento bacteriano ou o desaparecimento de uma dada espécie química. Mas entre

eles os que mais têm sido usados para modelar a biodegradação em ambientes naturais são os de primeira ordem para rios (Roldão *et al.* 1991, Wrodel *et al.* 1989, Koussis, 1990 e Schnoor 1996) e Monod para estudos de biodegradação em águas subterrâneas ou em meios porosos (Borden e Bedient, 1986, Kindred e Celia 1989, Kappeler e Gujer 1992, Rifai e Bedient 1990, e Chen *et al.* 1992).

Conhecidos os modelos cinéticos de biodegradação e as características do efluente, é preciso definir a metodologia numérica a ser usada na simulação.

2.3 ESQUEMAS NUMÉRICOS

A maioria dos problemas encontrados na Engenharia Química envolve o escoamento de fluidos, com transferência de calor e massa e com reação química/bioquímica. Para a obtenção da solução destes tipos de problemas, torna-se necessária a solução simultânea das equações da conservação da massa, quantidade de movimento, energia e espécie química, levando-se em conta a cinética da reação. Devido ao forte acoplamento existente entre estas equações e a presença de termos não-lineares, é requerida a utilização de métodos numéricos.

Os métodos numéricos têm a tarefa de transformar uma ou mais equações diferenciais em um ou mais sistemas de equações algébricas, por meio de uma discretização. A discretização consiste em dividir o domínio de cálculo em partes menores, gerando uma malha.

Desta forma, a solução numérica de um dado problema envolve basicamente dois algoritmos principais: um para a geração da malha computacional e outro para a solução do problema físico propriamente dito. Estes dois algoritmos podem ser

independentes entre si, no caso das malhas fixas, ou interdependentes, no caso das malhas adaptativas (Maliska, 1986, 1992 e Thompson *et al.*1985).

As malhas fixas podem ser divididas em estruturadas e não estruturadas. As malhas não estruturadas não seguem um sistema de coordenadas, nem existe uma lei de ordenação para a numeração dos volumes elementares e o número de vizinhos pode variar de volume para volume, facilitando a concentração dos pontos onde houver necessidade. São geralmente utilizadas no Método de Elementos Finitos.

As malhas estruturadas são obtidas através de um sistema de coordenadas, no qual um volume interno tem sempre o mesmo número de vizinhos e a numeração dos mesmos tem sempre uma seqüência natural. Apresentam maior facilidade de implementação computacional e são mais adequadas para esquemas iterativos de solução dos sistemas de equações lineares, quando comparadas com malhas não estruturadas. São malhas típicas dos Métodos de Diferenças Finitas e Volumes Finitos.

As malhas adaptativas são as que sofrem alterações a medida em que se obtém a solução do problema, o que permite a concentração das linhas da malha nas regiões de gradientes mais elevados, sem que se tenha um conhecimento prévio da solução ou em outros locais de interesse. Este tipo de malha favorece a solução e a estabilidade de convergência, quando da solução de problemas que apresentem altos gradientes das variáveis envolvidas (Ulson de Souza e Maliska, 1991 , Ulson de Souza A.A ,1992 e Ghia *et al.*1986).

Após a discretização do domínio de interesse, ou seja, sua divisão em células elementares, o próximo passo é a escolha da localização das variáveis dependentes na malha. A disposição das variáveis na malha é um aspecto fundamental pois dela

depende a estabilidade do método numérico. Vários arranjos de variáveis na malha computacional podem ser utilizados, sendo que os dois mais empregados são: arranjo de variáveis desencontradas e co-localizadas.

O arranjo de variáveis desencontradas armazena as variáveis dependentes em diferentes pontos da malha. Inúmeros esquemas são apresentados por Ulson de Souza, S. M. A. G. (1992), Silva (1991), Bortoli (1990) e Marchi *et al.* (1989). Um dos esquemas apresentado na Figura 2 mostra a forma de armazenamento onde as componentes do vetor velocidade estão defasadas em relação as demais variáveis (P , T , μ , ρ , etc.). Este esquema é bastante utilizado pois proporciona um adequado acoplamento entre a pressão e velocidade para escoamentos incompressíveis. Contudo, este arranjo apresenta como desvantagem uma maior complexidade do ponto de vista computacional. Isto porque, utilizando diferentes volumes para as variáveis, é necessário um maior controle dos índices das respectivas variáveis, exigindo, assim, uma maior capacidade de memória computacional, principalmente nos escoamentos tridimensionais em geometrias arbitrárias.

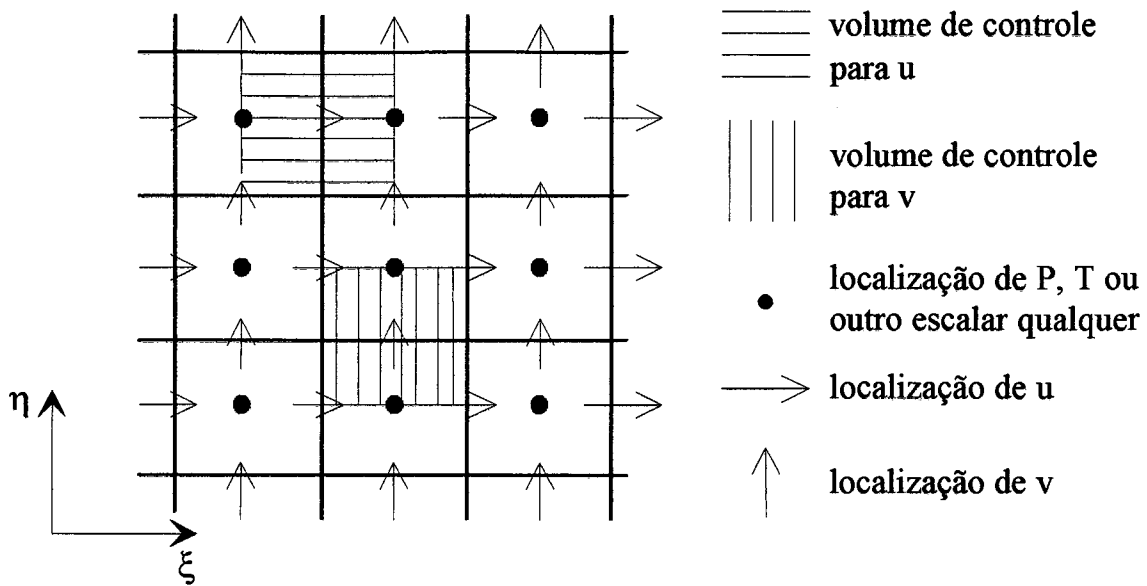


Figura 2 – Arranjo de variáveis desencontradas.

O arranjo de variáveis co-localizadas, mostrado na Figura 3, onde todas as variáveis dependentes estão armazenadas no mesmo ponto, possui o mesmo volume de controle. Isto faz com que os coeficientes sejam iguais nas equações discretizadas para as duas componentes de velocidade. Além disto, quando outras variáveis estiverem envolvidas (temperatura, concentração, etc.), a parte convectiva dos coeficientes permanecerá a mesma para todas as variáveis, o que reduzirá bastante a complexidade computacional, principalmente na solução de problemas mais complexos. As desvantagens que este arranjo apresenta são descritas por Patankar (1980) quando da solução de problemas incompressíveis, sendo que o problema mais importante é a possibilidade de ocorrência de campos de pressões oscilatórios (“checkerboard”), que não são detectados pelo gradiente de pressão, presente na equação da conservação da quantidade de movimento.

Este problema de “checkerboard” pode ser evitado utilizando-se funções de interpolação mais completas, conforme descrito por Ulson de Souza S. M. A. G. (1992).

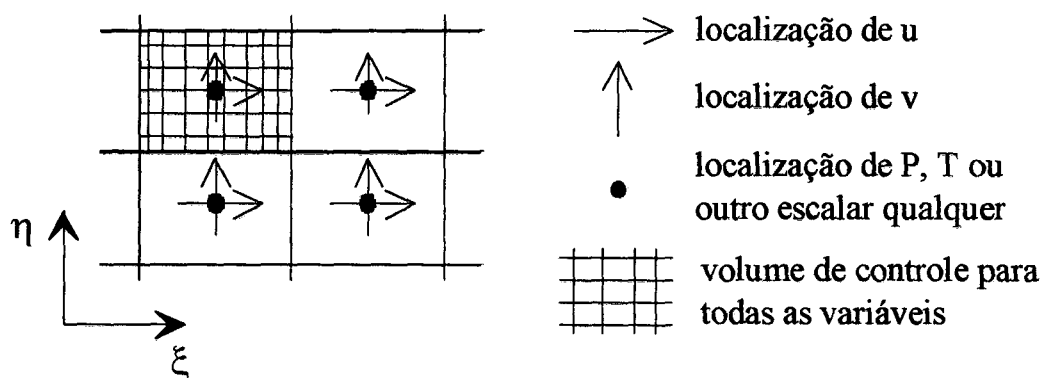


Figura 3 – Arranjo de variáveis co-localizadas.

Desta forma, uma adequada função de interpolação deve especificar de forma correta os valores das variáveis dependentes e de suas derivadas nas faces dos volumes de controle, uma vez que estes são conhecidos no centro do volume de controle.

A escolha de uma função de interpolação adequada é determinante na obtenção de resultados precisos e, para isto, é de fundamental importância que ela tenha a capacidade de reproduzir todas as influências do fenômeno físico, na avaliação das variáveis e suas derivadas nas faces do volume de controle.

Diferentes funções de interpolação geram aproximações também diferentes, que possuem soluções diversas para a mesma equação diferencial, enquanto a malha não for suficientemente refinada.

A tendência dos primeiros esquemas foi seguir a linha do método de diferenças finitas, em que se usa uma aproximação linear das derivadas presentes nas equações diferenciais por diferenças centrais (CDS). O uso deste esquema é consistente para problemas puramente difusivos. No entanto, o uso de diferenças centrais na aproximação dos termos convectivos gera coeficientes negativos para escoamentos a elevado número de Reynolds ou Peclet, o que não é desejável, pois em regiões de altos gradientes gera instabilidade produzindo soluções que apresentam oscilações numéricas. Para que se garanta a positividade dos coeficientes, é necessário o refinamento da malha, o que em alguns casos inviabiliza a solução do problema.

Com o objetivo de garantir coeficientes positivos e soluções livres de oscilações, são usados outros esquemas de aproximação dos termos convectivos: os esquemas “upwind” (UDS) - que utilizam, para aproximação, valores a montante. Este esquema produz soluções fisicamente coerentes, mas tem a propriedade de suavizar os altos gradientes, ocasionando uma difusão numérica.

Estes dois esquemas são consistentes com situações específicas: CDS para problemas puramente difusivos e UDS para problemas convectivos.

Com o objetivo de resolver problemas de convecção/difusão, inúmeros esquemas têm sido propostos, como por exemplo os encontrados em Maliska (1995), Versteeg e Malalasekera (1995), Menezes (1996), Ulson de Souza, A. A. (1992) e Ulson de Souza, S. M. A. G. (1992).

O esquema de interpolação WUDS (Raithby, 1974) expressa os valores da propriedade e suas derivadas nas faces de volume de controle da seguinte forma:

$$\phi_e = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_e\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_e\right)\phi_E \quad (13)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial x}\right|_e = \bar{\beta}_e \left(\frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x}\right) \quad (14)$$

Os coeficientes $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$, que servem como pesos entre a convecção e a difusão, são obtidos a partir da solução analítica de um problema convectivo/difusivo em regime permanente sem termo fonte, cuja equação governante é dada por

$$\frac{\partial(\rho u \phi)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (15)$$

Utilizando-se a solução analítica da Equação (15), para a obtenção dos coeficientes $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$, resulta:

$$\bar{\alpha}_e = \frac{1}{2} - \frac{e^{\frac{Pe}{2}} - 1}{e^{Pe} - 1} \quad (16)$$

$$\bar{\beta}_e = Pe \frac{e^{\frac{Pe}{2}}}{e^{Pe} - 1} \quad (17)$$

As expressões para $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$ na forma exponencial acarretam grande esforço computacional. Então, Raithby (1976) propôs as seguintes aproximações para as expressões de $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$:

$$\bar{\alpha}_e = \frac{Pe_{\Delta x}^2}{10 + 2Pe_{\Delta x}^2} \quad (18)$$

$$\bar{\beta}_e = \frac{(1 + 0,005Pe_{\Delta x}^2)}{(1 + 0,05Pe_{\Delta x}^2)} \quad (19)$$

Analisando-se as Equações (18) e (19), verifica-se que quando o número de Peclet da malha, $Pe_{\Delta x}$, tende a zero, ou seja, quando a difusão é predominante, $\bar{\alpha}$ tende

a zero e $\bar{\beta}$ tende a 1 e o esquema de diferenças centrais é recuperado. Por outro lado, quando $Pe_{\Delta x}$ tende a infinito, ou seja, a convecção é predominante, $\bar{\alpha}$ tende a -0,5 ou 0,5 dependendo do sentido do vetor velocidade e $\bar{\beta}$ tende a zero e recupera-se o esquema “upwind”. Este esquema não elimina o problema de difusão numérica, principalmente quando o vetor velocidade não está alinhado à malha.

O esquema QUICK (*Quadratic Uptream Interpolation for Convective Kinematics*), proposto por Leonard (1979), ilustrado na Figura 4, assume uma distribuição quadrática ao longo das linhas coordenadas.

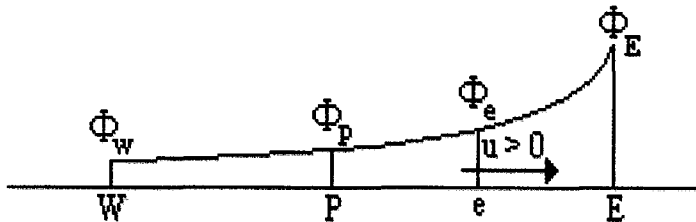


Figura 4 – Perfil quadrático utilizado no esquema QUICK.

A propriedade ϕ na face do volume de controle pode ser obtida pelo ajuste de uma parábola em três pontos: um ponto a jusante e dois pontos a montante.

$$\phi_e = \frac{1}{2}(\phi_P + \phi_E) - \frac{1}{8}(\phi_E - 2\phi_P + \phi_W) \quad (20)$$

O esquema QUICK possui precisão de até terceira ordem e possui uma certa estabilidade devido ao seu caráter “upwind” .

No momento em que o problema deixa de ser definido por equações diferenciais e passa a ser definido por vários sistemas lineares de equações algébricas, a preocupação passa a ser com relação ao processo de solução. Uma possibilidade é considerar que cada uma das variáveis é avançada isoladamente, fixando os valores das demais. Desta forma, é necessário que cada variável possua uma equação para sua evolução.

Quando o problema a ser resolvido envolve o processo de transferência de massa, em um escoamento bidimensional com reação química, existem quatro equações a serem resolvidas: a equação de conservação da massa, da quantidade de movimento em cada direção e da espécie química. Neste caso, as incógnitas são cinco: massa específica, pressão, concentração da espécie química e duas componentes do vetor velocidade.

Uma quinta equação pode ser usada, a equação de estado, desde que a massa específica varie com a pressão, escoamento compressível. A equação de estado passa a ser a equação evolutiva para a pressão.

No caso de um escoamento incompressível, em que a massa específica não varia com a pressão, a equação de estado passa a ser usada como a equação evolutiva da massa específica e a pressão passa a não possuir uma equação evolutiva própria, o que torna o campo de pressão fortemente acoplado ao campo de velocidade. Então, a equação da conservação da massa deixa de ser uma equação evolutiva e passa a ser

uma restrição que deve ser obedecida pelo campo de velocidade. Logo, o desafio passa a ser a criação de um algoritmo especial para o cálculo da pressão.

Existem atualmente diversos métodos para tratar o acoplamento pressão-velocidade. O objetivo de todos eles é criar uma equação para a pressão que permita que o processo iterativo avance, ou seja, que ao determinar o campo de pressão, este seja inserido nas equações da conservação da quantidade de movimento, originando um campo de velocidade que satisfaça a equação de conservação da massa. Alguns destes métodos são apresentados em França (1991) , Maliska (1995) e Versteeg (1995).

A seguir será apresentada uma discussão de alguns trabalhos encontrados na literatura que visam a predição do impacto ambiental causado pela descarga de efluentes líquidos em mananciais hídricos.

Koussis *et al.* (1990) propõem um algoritmo numérico para prever as condições de DBO e OD (Oxigênio Dissolvido) em cursos de água. A metodologia é aplicada considerando-se regime permanente e transiente, no qual a convecção é dominante. O modelo é resolvido numericamente utilizando-se o esquema de diferenças finitas e a validação do modelo é feita comparando os resultados obtidos com outros advindos dos modelos de Streeter-Phelps e de Li.

Nassehi e Bikangaga (1993) aplicam o método de elementos finitos de Taylor-Galerkin para simular o comportamento hidrodinâmico e de dispersão de um poluente quimicamente reativo, em um sistema de estuário com geometria complexa. O modelo desenvolvido foi aplicado no estudo de dois casos: a dinâmica de mares e introdução de sal em UpperMilford Haven (Wales, UK) e a distribuição da concentração de metal

pesado no estuário Fal (Corwall, UK), com o objetivo de validar a metodologia. Em ambos os casos os resultados obtidos estão em concordância com os dados observados.

Tsihrintzis *et al.* (1995) apresentam um estudo da capacidade de predição do modelo QUAL2E, proposto por Brown e Barwell (1979), para oxigênio dissolvido, nitrogênio, fosfato e clorofila-a no rio Caloosahatchee na Florida Central, usando dados reais de velocidade, fluxos e qualidade da água. Ao comparar os dados reais com os obtidos numericamente, houve uma boa predição para a concentração do oxigênio dissolvido e clorofila-a.

Wrobel *et al.* (1989) tratam da aplicação de modelos matemáticos de qualidade de água para problemas de poluição em rios. São comparados os resultados obtidos utilizando dois modelos baseado em diferenças finitas: QUAL2E, proposto por Brown e Barwell (1979) e QUICKEST (“Quadratic Upsream Interpolation with Convective Kinematics and Estimated Streaming Terms”), algoritmo proposto por Leonard (1979), para a simulação de um acidente no rio Paraíba do Sul. As espécies químicas analisadas foram: nitrogênio orgânico, amônia, nitrito, nitrato, DBO, oxigênio dissolvido. Para todas as espécies, foi admitida que a cinética de reação é de primeira ordem. Através dos resultados obtidos, seus autores concluem que o modelo computacional desenvolvido, utilizando o esquema QUICKEST, no método de diferenças finitas, é eficiente para simular problemas de poluição pois não apresenta problemas numéricos de oscilação e “overshooting” para valores moderadamente altos do número de Peclet.

Roldão *et al.* (1991) descrevem o desenvolvimento de um sistema computacional para modelar a qualidade de águas, em particular para o rio Paraíba do Sul, no Brasil. Utilizam a metodologia proposta para determinar o coeficiente de dispersão longitudinal, utilizando medidas “in loco” com corantes. Apresentam também a solução da equação de conservação da espécie química unidimensional para descarga contínua de um poluente degradável, com cinética de primeira ordem, pelo método analítico, e outros dois métodos numéricos, que são: QUAL2E, que emprega o esquema de diferenças finitas, com aproximação para trás no termo convectivo e o algoritmo QUICKEST, desenvolvido por Leonard (1979). Os resultados obtidos utilizando o esquema QUAL2E apresentam grandes erros de difusão numérica e os obtidos com o algoritmo QUICKEST apresentam muito boa concordância com a solução analítica.

Perez (1987) aborda o problema bidimensional elíptico de uma descarga térmica em um lago de geometria variável. As equações do problema, transformadas para um sistema de coordenadas generalizadas, são discretizadas pelo Método de Volumes Finitos. O modelo numérico é testado resolvendo o problema hidrodinâmico de um canal com expansão suave, que é comparado com resultados obtidos por outros autores. Também é testado o problema hidrodinâmico, em canal com profundidade constante e com profundidade linearmente variável, com o objetivo de verificar a correção do programa com relação à variável profundidade. E, por fim, o modelo é aplicado na solução do problema da descarga de um jato quente em um lago de geometria e profundidade variáveis. Os resultados foram, então, comparados com os resultados obtidos com um modelo tridimensional.

Maliska *et al.* (1987) apresentam um modelo numérico para a solução de problemas de descarga térmica em corpos hídricos. A solução é obtida em sistema de coordenadas generalizadas pelo Método de Volumes Finitos. O método é aplicado para situações reais e os resultados obtidos são comparados aos resultados experimentais.

Medeiros (1995) apresenta a simulação da descarga de efluentes líquidos em um rio, visando conhecer os campos de velocidade, concentração e vazão mássica ao longo do comprimento do rio. O efluente é representado por uma única espécie química e a reação bioquímica é considerada de primeira ordem. O efluente é lançado dentro do rio com uma velocidade diferente do escoamento principal. Desta forma, não há uma mistura prévia do rio e do efluente, sendo que esta mistura ocorre à medida em que se dá o escoamento. Diversos casos foram estudados, variando-se a velocidade do escoamento do rio, vazão do efluente e o comprimento do rio.

A metodologia numérica aplicada neste trabalho segue a linha de pesquisa adotada no LABSIN/ENQ/UFSC (Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos), que vem desenvolvendo estudos visando a obtenção da solução de problemas típicos da engenharia química. Valle (1995) desenvolveu um algoritmo para resolver problemas envolvendo escoamento de fluidos com transferência de massa e apresenta a solução de diversos casos de interesse para a Engenharia Química. Medeiros (1995) utilizou esta metodologia na solução de problema de descarga de efluentes líquidos em rios, incluindo a influência da reação microbiológica de degradação de um único componente. Silva (1996) apresentou a solução do problema de transferência de massa em reatores tubulares, implementando a cinética de diversas

reações, tais como: craqueamento térmico do etano e da acetona, desidrogenação do etilbenzeno e oxidação do o-xileno.

Seguindo a linha de pesquisa do LABSIN/ENQ/UFSC, neste trabalho, é resolvido o problema da descarga de efluentes líquidos multicomponentes em rios, considerando-se diferentes cinéticas de biodegradação e diversas regiões de mistura efluente/rio.

Os itens estudados no presente capítulo são fatores determinantes para a resolução do problema proposto e compreensão do procedimento numérico que é objeto do capítulo seguinte.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO NUMÉRICO

Neste capítulo são apresentadas as equações governantes e as hipóteses admitidas visando a solução do problema proposto.

As equações diferenciais governantes são, em um primeiro momento, escritas no sistema de coordenadas cartesianas e, após, transformadas para um sistema de coordenadas generalizadas.

A obtenção das equações algébricas aproximadas utilizando-se o Método de Volumes Finitos, bem como, o método de acoplamento pressão-velocidade também são objeto deste capítulo.

3.1 EQUAÇÕES GOVERNANTES

O conjunto de equações diferenciais que governam o problema de escoamento de fluido com transferência de massa multicomponente, com reação química/bioquímica, é formado pelas equações de conservação da massa, de quantidade de movimento e da espécie química.

As hipóteses consideradas neste trabalho são: fluido newtoniano; escoamento laminar, bidimensional e isotérmico; força de campo nula em ambas as direções ; e, propriedades físicas do fluido constantes, tais como, massa específica, viscosidade e difusividade mássica.

As equações de conservação, escritas em coordenadas cartesianas, são :

Equação de Conservação da Massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) = 0 \quad (21)$$

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento na direção x :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho uu) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho vu) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu \frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu \frac{\partial u}{\partial y}\right) - \frac{\partial P}{\partial x} + \rho g_x \quad (22)$$

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento na direção y :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho uv) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v v) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu \frac{\partial v}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu \frac{\partial v}{\partial y}\right) - \frac{\partial P}{\partial y} + \rho g_y \quad (23)$$

Equação de Conservação da Espécie Química I :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_I) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u w_I) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v w_I) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\rho D_{IM} \frac{\partial w_I}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\rho D_{IM} \frac{\partial w_I}{\partial y}\right) + r_I''' \quad (24)$$

onde w_I é a fração mássica do componente I , D_{IM} é a difusividade do componente I na mistura M , r_I''' é a taxa de reação química do componente I por unidade de volume.

Mesmo em regime permanente, os termos transientes das equações de conservação são mantidos, pois neste caso eles são usados para o avanço iterativo da solução.

O conjunto de equações acima pode ser representado genericamente por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u \phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v \phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial y}\right) - P^\phi + S^\phi \quad (25)$$

onde ϕ é a grandeza considerada, Γ^ϕ é o coeficiente de difusão, P^ϕ é o termo do gradiente de pressão e S^ϕ é o termo fonte da equação. Estes possuem expressões específicas em cada equação de conservação.

Na Tabela 5 são definidos os valores de ϕ , P^ϕ , S^ϕ e Γ^ϕ para cada uma das equações governantes do problema.

Tabela 5 – Definição dos valores ϕ , Γ^ϕ , P^ϕ e S^ϕ para cada uma das equações governantes do problema.

Equação de Conservação	ϕ	Γ^ϕ	P^ϕ	S^ϕ
Massa	1	0	0	0
Quantidade de Movimento em x	u	μ	$\frac{\partial P}{\partial x}$	ρg_x
Quantidade de Movimento em y	v	μ	$\frac{\partial P}{\partial y}$	ρg_y
Espécie Química I	w_I	ρD_{IM}	0	r_I'''

3.2 TRANSFORMAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO PARA O SISTEMA DE COORDENADAS GENERALIZADAS.

A maioria dos problemas envolvendo escoamento de fluidos em rios são de difícil solução pois estes possuem geometria irregular, o que dificulta a utilização de sistemas de coordenadas ortogonais, quando da aplicação das condições de contorno. Visando sanar estas dificuldades e dar maior flexibilidade ao algoritmo, as equações de conservação são transformadas para um sistema de coordenadas generalizadas,

permitindo, assim, que as fronteiras dos volumes elementares se ajustem precisamente ao domínio físico do problema.

As equações de transformação que relacionam o sistema de coordenadas cartesianas com o de coordenadas generalizadas são :

$$\xi = \xi(x,y) \text{ e } \eta = \eta(x,y) \quad (26)$$

Esta transformação é obtida utilizando-se a regra da cadeia. Assim a variação da propriedade ϕ é expressa por:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x_i} = \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x_i} + \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \quad (27)$$

Aplicando-se a Equação (27) na Equação (25), obtém-se a equação da conservação para uma variável genérica ϕ dada por:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho u\phi)\xi_x + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho v\phi)\eta_x + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho v\phi)\xi_y + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho v\phi)\eta_y + P^\phi = \\ & = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \xi_x + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \eta_x + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial y} \right] \xi_y + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial y} \right] \eta_y + S^\phi \end{aligned} \quad (28)$$

onde

$$\xi_x = \frac{\partial \xi}{\partial x} ; \eta_x = \frac{\partial \eta}{\partial x} ; \xi_y = \frac{\partial \xi}{\partial y} ; \eta_y = \frac{\partial \eta}{\partial y} \quad (29)$$

O jacobiano da transformação pode ser dado por

$$J = \begin{vmatrix} \xi_x & \xi_y \\ \eta_x & \eta_y \end{vmatrix} = \xi_x \eta_y - \eta_x \xi_y \quad (30)$$

sendo que

$$\frac{1}{J} = \begin{vmatrix} x_\xi & x_\eta \\ y_\xi & y_\eta \end{vmatrix} = x_\xi y_\eta - x_\eta y_\xi \quad (31)$$

Aplicando-se o teorema fundamental da função inversa, é possível demonstrar que

$$\xi_x = y_\eta J \quad (32)$$

$$\xi_y = -x_\eta J \quad (33)$$

$$\eta_x = -y_\xi J \quad (34)$$

$$\eta_y = x_\xi J \quad (35)$$

Substituindo-se as Equações (32) a (35) na Equação (28) e fazendo-se as simplificações e agrupamentos necessários, obtém-se a Equação (36) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho U\phi) + \frac{\partial}{\partial \eta} (\rho V\phi) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right] - \hat{P}\phi + \hat{S}\phi \end{aligned} \quad (36)$$

onde U, V são as componentes contravariantes do vetor velocidade, responsáveis pelo transporte da massa através das fronteiras do volume de controle, dadas por

$$U = uy_\eta - vx_\eta \quad (37)$$

$$V = vx_\xi - uy_\xi \quad (38)$$

Os termos \hat{P}^ϕ e \hat{S}^ϕ são os termos de pressão e fonte transformados para o novo sistema de coordenadas, dados por

$$\hat{P}^\phi = \frac{P^\phi}{J} \quad (39)$$

$$\hat{S}^\phi = \frac{S^\phi}{J} \quad (40)$$

Os coeficientes C_1 , C_2 e C_3 são os coeficientes de transporte transformados, expressos por

$$C_1 = \Gamma^\phi J\alpha \quad (41)$$

$$C_2 = -\Gamma^\phi J\beta \quad (42)$$

$$C_3 = \Gamma^\phi J\gamma \quad (43)$$

As componentes do tensor métrico da transformação, α , β e γ , são dadas por

$$\alpha = x_\eta^2 + y_\eta^2 \quad (44)$$

$$\beta = x_\xi x_\eta + y_\xi y_\eta \quad (45)$$

$$\gamma = x_\xi^2 + y_\xi^2 \quad (46)$$

Neste novo sistema de equações, as informações sobre a geometria do problema em estudo estão presentes nas expressões das componentes contravariantes da velocidade, nas expressões dos coeficientes transformados, que se encontram nos termos difusivos, e no jacobiano da transformação.

Esta transformação é detalhada por Maliska (1981) e Silva (1991).

O conjunto das equações governantes do problema transformado para o sistema de coordenadas generalizadas (ξ, η) é dado por

Equação de Conservação da Massa:

$$\frac{1}{J} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho U) + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho V) = 0 \quad (47)$$

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento na direção x :

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho Uu) + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho V u) = -\frac{\partial P}{\partial \xi} y_\eta + \frac{\partial P}{\partial \eta} y_\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[C_1 \frac{\partial u}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial u}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[C_3 \frac{\partial u}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial u}{\partial \xi} \right] + \hat{S}^u \end{aligned} \quad (48)$$

Equação de Conservação da Quantidade de Movimento na direção y :

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho Uv) + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho Vv) = -\frac{\partial P}{\partial \eta} x_\xi + \frac{\partial P}{\partial \xi} x_\eta + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[C_1 \frac{\partial v}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial v}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[C_3 \frac{\partial v}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial v}{\partial \xi} \right] + \hat{S}^v \end{aligned} \quad (49)$$

Equação de Conservação da Espécie Química I :

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t}(\rho w_I) + \frac{\partial}{\partial \xi}(\rho U w_I) + \frac{\partial}{\partial \eta}(\rho V w_I) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[C_1 \frac{\partial w_I}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial w_I}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[C_3 \frac{\partial w_I}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial w_I}{\partial \xi} \right] + \hat{S}^{w_I} \end{aligned} \quad (50)$$

Para a solução deste conjunto de equações, tendo em vista o forte acoplamento existente entre elas e a presença de termos não lineares, faz-se necessária a utilização de métodos numéricos. O método escolhido é o Método de Volume Finitos.

3.3 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES

A discretização das equações de conservação, utilizando o Método de Volumes Finitos, dá-se através da integração espacial e temporal sobre o volume de controle. O volume de controle em coordenadas generalizadas será delimitado por duas linhas de ξ constante e duas linhas de η constante e com dimensões de $\Delta\xi$ e $\Delta\eta$, conforme mostrado na Figura 5.

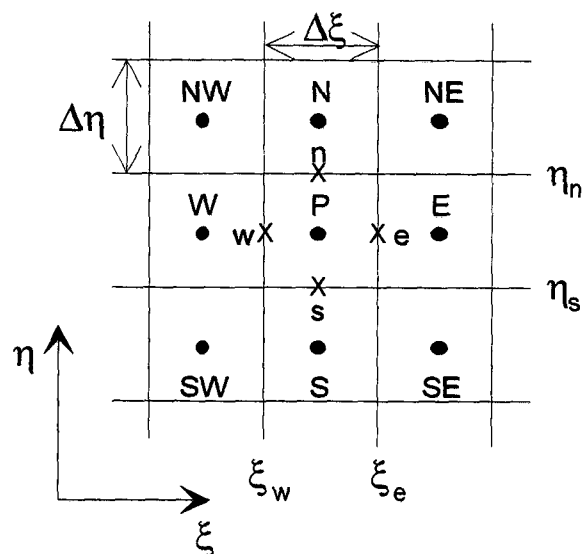


Figura 5 – Representação do volume de controle no plano $\xi - \eta$.

Integrando-se a Equação (36) no volume de controle de dimensões $\Delta\xi$ e $\Delta\eta$, ao longo do intervalo de tempo Δt , obtém-se

$$\begin{aligned}
 & \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_t^{t+\Delta t} \frac{1}{J} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dt \partial \eta \partial \xi + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho U \phi) d\xi d\eta dt + \\
 & + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{\partial}{\partial \eta} (\rho V \phi) d\eta d\xi dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} (\hat{P}^\phi - \hat{S}^\phi) d\eta d\xi dt = \\
 & = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right] d\xi d\eta dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right] d\eta d\xi dt \quad (51)
 \end{aligned}$$

o que resulta

$$\begin{aligned}
 & \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{1}{J} \left\{ [\rho \phi]^{t+\Delta t} - [\rho \phi]^t \right\} d\eta d\xi + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left\{ [\rho U \phi]_e - [\rho U \phi]_w \right\} d\eta dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left\{ [\rho V \phi]_n - [\rho V \phi]_s \right\} d\xi dt + \\
 & + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left\{ \hat{P}^\phi - \hat{S}^\phi \right\} d\eta d\xi dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left\{ \left[C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right]_e - \left[C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right]_w \right\} d\eta dt + \\
 & + \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left\{ \left[C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right]_n - \left[C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right]_s \right\} d\xi dt \quad (52)
 \end{aligned}$$

onde t é o nível de tempo e Δt é o avanço de tempo.

As hipóteses admitidas para realização das integrações são: ϕ e $\rho\phi$ são constantes no volume de controle; todos os termos, exceto $\rho\phi$, são constantes ao longo de Δt e são avaliados em $t+\Delta t$, o que implica uma formulação totalmente implícita; os fluxos de massa, nas faces e , w , n e s , são uniformes ao longo de cada face; e, ϕ na face e sua derivada normal à face, as métricas, Γ^ϕ e a pressão na face são uniformes ao longo de cada face.

Efetuada as integrações indicadas na Equação (52), levando-se em conta as hipóteses enunciadas anteriormente, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{m_P\phi_P - m_P^{\circ}\phi_P^{\circ}}{\Delta t} + \dot{m}_{fe}\phi_e - \dot{m}_{fw}\phi_w - \dot{m}_{fs}\phi_s + \dot{m}_{fn}\phi_n = & \left\{ \left[C_1 \frac{\partial\phi}{\partial\xi} + C_2 \frac{\partial\phi}{\partial\eta} \right]_e - \left[C_2 \frac{\partial\phi}{\partial\xi} + C_3 \frac{\partial\phi}{\partial\eta} \right]_w \right\} \Delta\eta + \\ & + \left\{ \left[C_1 \frac{\partial\phi}{\partial\xi} + C_2 \frac{\partial\phi}{\partial\eta} \right]_n - \left[C_2 \frac{\partial\phi}{\partial\xi} + C_3 \frac{\partial\phi}{\partial\eta} \right]_s \right\} \Delta\xi + \{ L[\hat{S}_P^\phi] - L[\hat{P}_P^\phi] \} \Delta\xi\Delta\eta \end{aligned} \quad (53)$$

onde o superscrito ($^{\circ}$) representa os valores da iteração anterior, os subscritos e, w, n e s indicam as faces do volumes de controle; o operador $L[]$ representa a aproximação dos termos entre colchetes .

A variável m_P representa a massa do volume de controle centrado em P que é dada por:

$$m_p = \frac{\rho_p \Delta \xi \Delta \eta}{J_p} \quad (54)$$

A variável \dot{m}_i representa o fluxo de massa na face i , dado por :

$$\dot{m}_{fe} = (\rho U)_e \Delta \eta \quad (55)$$

$$\dot{m}_{fw} = (\rho U)_w \Delta \eta \quad (56)$$

$$\dot{m}_{fs} = (\rho V)_s \Delta \xi \quad (57)$$

$$\dot{m}_{fn} = (\rho V)_n \Delta \xi \quad (58)$$

Os termos de pressão transformados são escritos como,

$$L[\widehat{P}_P^u] = \frac{[(Py_\eta)_e - (Py_\eta)_w]}{\Delta \xi} + \frac{[(Py_\xi)_s - (Py_\xi)_n]}{\Delta \eta} \quad (59)$$

$$L[\hat{P}_p^v] = \frac{[(Px_\xi)_n - (Px_\xi)_s]}{\Delta\eta} + \frac{[(Px_\eta)_w - (Px_\eta)_e]}{\Delta\xi} \quad (60)$$

Como se pode observar na Equação (53), é imperativo que se avalie o valor da propriedade e de sua derivada nas faces do volume de controle.

A opção de armazenamento das variáveis na malha é o arranjo co-localizado, no qual todas as propriedades são armazenadas no centro dos volumes de controle. Sendo assim, é necessário que se estabeleça uma função de interpolação que avalie com precisão o valor destas e de suas derivadas nas faces do volume de controle. Neste trabalho, é escolhido o esquema unidimensional WUDS, proposto por Raithby e Torrance (1974), e modificado por Raithby (1976).

Através desse esquema, tem-se:

- para a aproximação da propriedade ϕ :

$$\phi_e = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_e\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_e\right)\phi_E \quad (61)$$

$$\phi_w = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_w\right)\phi_W + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_w\right)\phi_P \quad (62)$$

$$\phi_n = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_n\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_n\right)\phi_N \quad (63)$$

$$\phi_s = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_s\right)\phi_S + \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_s\right)\phi_P \quad (64)$$

- para a aproximação do gradiente de ϕ na interface,

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\xi}\right|_e = \bar{\beta}_e \left(\frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta\xi}\right) \quad (65)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\xi}\right|_w = \bar{\beta}_w \left(\frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta\xi}\right) \quad (66)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\eta}\right|_n = \bar{\beta}_n \left(\frac{\phi_N - \phi_P}{\Delta\eta}\right) \quad (67)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\eta}\right|_s = \bar{\beta}_s \left(\frac{\phi_P - \phi_S}{\Delta\eta}\right) \quad (68)$$

- para a aproximação dos termos cruzados,

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_e = \frac{\phi_{NE} + \phi_N - \phi_{SE} - \phi_S}{4\Delta\eta} \quad (69)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_w = \frac{\phi_{NW} + \phi_N - \phi_{SW} - \phi_S}{4\Delta\eta} \quad (70)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_n = \frac{\phi_{NE} + \phi_E - \phi_{NW} - \phi_W}{4\Delta\xi} \quad (71)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_s = \frac{\phi_{SE} + \phi_E - \phi_{SW} - \phi_W}{4\Delta\xi} \quad (72)$$

onde os coeficientes $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$ dependem do problema físico e são função da característica convectiva/difusiva do problema. Raithby (1976) propõe as seguintes expressões para o cálculo dos coeficientes $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$:

$$\bar{\alpha} = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2} \quad (73)$$

$$\bar{\beta} = \frac{(1 + 0.005Pe^2)}{(1 + 0.05Pe^2)} \quad (74)$$

Substituindo-se as Equações (61) à (72) na Equação (53), obtém-se a equação discretizada do Método de Volumes Finitos, utilizando-se o esquema WUDS:

$$\begin{aligned}
 a_P^\phi \phi_P &= a_e^\phi \phi_E + a_w^\phi \phi_W + a_n^\phi \phi_N + a_s^\phi \phi_S + a_{ne}^\phi \phi_{NE} + \\
 &+ a_{se}^\phi \phi_{SE} + a_{nw}^\phi \phi_{NW} + a_{sw}^\phi \phi_{SW} + b_P^\phi
 \end{aligned} \tag{75}$$

onde

$$a_P^\phi = \frac{m_P}{\Delta t} + a_e^\phi + a_w^\phi + a_n^\phi + a_s^\phi \tag{76}$$

$$a_w^\phi = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_w \right) \dot{m}_{f_w} + C_1 \bar{\beta}_w + \frac{C_2}{4} \Big|_n - \frac{C_2}{4} \Big|_s \tag{77}$$

$$a_e^\phi = - \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_e \right) \dot{m}_{f_e} + C_1 \bar{\beta}_e - \frac{C_2}{4} \Big|_n + \frac{C_2}{4} \Big|_s \tag{78}$$

$$a_n^\phi = - \left(\frac{1}{2} - \bar{\alpha}_n \right) \dot{m}_{f_n} + C_3 \bar{\beta}_n - \frac{C_2}{4} \Big|_e + \frac{C_2}{4} \Big|_w \tag{79}$$

$$a_s^\phi = \left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}_s \right) \dot{m}_{f_s} + C_3 \bar{\beta}_s + \frac{C_2}{4} \Big|_e - \frac{C_2}{4} \Big|_w \quad (80)$$

$$a_{ne}^\phi = -\frac{C_2}{4} \Big|_e - \frac{C_2}{4} \Big|_n \quad (81)$$

$$a_{nw}^\phi = \frac{C_2}{4} \Big|_w + \frac{C_2}{4} \Big|_n \quad (82)$$

$$a_{se}^\phi = \frac{C_2}{4} \Big|_e + \frac{C_2}{4} \Big|_s \quad (83)$$

$$a_{sw}^\phi = -\frac{C_2}{4} \Big|_w - \frac{C_2}{4} \Big|_s \quad (84)$$

$$b_P^\phi = \frac{\Delta V}{J} L[P_P^\phi] + \frac{\Delta V}{J} L[S_P^\phi] + \frac{m_P^0 \phi_P^0}{\Delta t} \quad (85)$$

3.4 TRATAMENTO DO ACOPLAMENTO PRESSÃO- VELOCIDADE.

Conforme foi visto no Capítulo II, para fluidos incompressíveis, não existe uma equação para avançar os valores de pressão durante o ciclo iterativo, necessitando, assim, um esquema numérico que trate o acoplamento pressão-velocidade. O esquema

utilizado é o método SIMPLEC, proposto por Van Doormal e Raithby (1984), aplicado ao arranjo de variáveis co-localizadas, descrito a seguir.

Um campo estimado de pressão (P^*) é substituído nas equações de conservação de quantidade de movimento, resultando em campos de velocidade u^* e v^* , os quais, certamente, não satisfazem a equação da conservação da massa. Para que a conservação ocorra é necessário corrigir o campo de pressão P^* . Para tanto, considera-se as equações de conservação da quantidade de movimento escritas para os campos corretos – ainda que desconhecidos – u , v e P e para os campos estimados u^* , v^* e P^* . Tomando como exemplo a velocidade u tem-se

$$\alpha_p u_p = \sum_{nb} \alpha_{nb} u_{NB} + b_p^u - L[\hat{P}_p]^u \quad (86)$$

$$\alpha_p u_p^* = \sum_{nb} \alpha_{nb} u_{NB}^* + b_p^u - L[\hat{P}_p^*]^u \quad (87)$$

Neste procedimento, considera-se que o campo correto de pressão (P) é dado por

$$P = P^* + P' \quad (88)$$

onde P' é a correção de pressão, por enquanto desconhecida, e a componente de velocidade que resulta da equação de conservação da massa é :

$$u = u^* + u' \quad (89)$$

Subtraindo-se a Equação (87) da Equação (86), obtém-se

$$a_p u'_p = \sum_{nb} a_{nb} u'_{NB} - L[\hat{P}'_p] \quad (90)$$

Subtraindo-se, de ambos os lados da Equação (90), o termo $\sum_{nb} a_{nb} u'_p$, obtém-se

$$\left(a_p - \sum_{nb} a_{nb} \right) u'_p = \sum_{nb} a_{nb} (u'_{NB} - u'_p) - L[\hat{P}'_p] \quad (91)$$

No método SIMPLEC, o termo $\sum_{nb} a_{nb} (u'_{NB} - u'_P)$ da equação (91) é desprezado.

A expressão para correção da velocidade resulta

$$u'_P = -\frac{1}{\left(a_P - \sum_{nb} a_{nb}\right)} L[\hat{P}'_P]^u \quad (92)$$

ou, ainda,

$$u'_P = -d_P^u L[\hat{P}'_P]^u \quad (93)$$

onde

$$d_P^u = -\frac{1}{\left(a_P - \sum_{nb} a_{nb}\right)} \quad (94)$$

Para a correção da componente da velocidade na face leste do volume de controle, u_e , uma expressão análoga à Equação (93) pode ser escrita

$$u_e = -d_e^u L[\hat{P}_e]^u \quad (95)$$

onde

$$d_e^u = \frac{d_P^u + d_E^u}{2} \quad (96)$$

Substituindo-se u_e por $u_e - u_e^*$, na Equação (95), obtém-se

$$u_e = u_e^* - d_e^u L[P_e]^u \quad (97)$$

A componente contravariante da velocidade, U_e , pode ser expressa por

$$U_e = U_e^* - d_e^u \left\{ L[\hat{P}_e]^u y_\eta \Big|_e - L[\hat{P}_e]^v x_\eta \Big|_e \right\} \quad (98)$$

onde

$$U_e^* = u_e^* y_\eta \Big|_e - v_e^* x_\eta \Big|_e \quad (99)$$

Expressões análogas às Equações (97) e (98) podem ser escritas para as componentes cartesianas e contravariantes da velocidade, para as demais faces do volume de controle.

A equação de conservação da massa pode então ser escrita como

$$(\rho U)_e - (\rho U)_w + (\rho V)_n - (\rho V)_s = 0 \quad (100)$$

Substituindo-se a Equação (98) e as equações análogas para as outras faces do volume de controle, na equação de conservação da massa, Equação (100), obtém-se a seguinte expressão para a correção da pressão:

$$a_P^P P_P = a_E^P P_E + a_W^P P_W + a_N^P P_N + a_S^P P_S + a_{NE}^P P_{NE} + a_{NW}^P P_{NW} + a_{SE}^P P_{SE} + a_{SW}^P P_{SW} + b_P^P \quad (101)$$

onde

$$a_E^P = \rho_e \alpha_e d_e^u - \frac{\rho_n \beta_n d_n^v}{4} + \frac{\rho_s \beta_s d_s^v}{4} \quad (102)$$

$$a_W^P = \rho_w \alpha_w d_w^u + \frac{\rho_n \beta_n d_n^v}{4} - \frac{\rho_s \beta_s d_s^v}{4} \quad (103)$$

$$a_N^P = \rho_n \gamma_n d_n^v - \frac{\rho_e \beta_e d_e^u}{4} + \frac{\rho_w \beta_w d_w^u}{4} \quad (104)$$

$$a_S^P = \rho_s \gamma_s d_s^v + \frac{\rho_e \beta_e d_e^u}{4} - \frac{\rho_w \beta_w d_w^u}{4} \quad (105)$$

$$a_{NE}^P = -\frac{\rho_e \beta_e d_e^u}{4} - \frac{\rho_n \beta_n d_n^v}{4} \quad (106)$$

$$a_{NW}^P = \frac{\rho_w \beta_w d_w^u}{4} + \frac{\rho_n \beta_n d_n^v}{4} \quad (107)$$

$$a_{SE}^P = \frac{\rho_e \beta_e d_e^u}{4} + \frac{\rho_s \beta_s d_s^v}{4} \quad (108)$$

$$a_{SW}^P = -\frac{\rho_w \beta_w d_w^u}{4} - \frac{\rho_s \beta_s d_s^v}{4} \quad (109)$$

$$b_P^P = -\rho_e U_e^* + \rho_w U_w^* - \rho_n V_n^* + \rho_s V_s^* \quad (110)$$

e,

$$a_P^P = a_E^P + a_W^P + a_N^P + a_S^P + a_{NE}^P + a_{NW}^P + a_{SE}^P + a_{SW}^P \quad (111)$$

Os coeficientes d_e^u , d_w^u , d_n^v e d_s^v podem ser dados por

$$d_e^u = \frac{d_P^u + d_E^u}{2} \quad (112)$$

$$d_w^u = \frac{d_P^u + d_W^u}{2} \quad (113)$$

$$d_n^v = \frac{d_p^v + d_N^v}{2} \quad (114)$$

$$d_s^v = \frac{d_p^v + d_s^v}{2} \quad (115)$$

onde

$$d_p^u = d_p^v = \frac{1}{a_p - \sum_{nb} a_{nb}} \quad (116)$$

Para a solução do sistema de equações algébricas é utilizado o método MSI modificado, proposto por Schneider e Zedan (1981).

3.5 AVALIAÇÃO DOS FLUXOS MÁSSICOS

Para a solução da equação de conservação da massa é necessário conhecer as componentes de velocidade nas faces do volume de controle. Mas estas, quando resultam das equações de conservação da quantidade de movimento, estão localizadas no centro dos volumes de controle, uma vez que o arranjo de variáveis adotado é o co-localizado. Logo uma interpolação destas variáveis se faz necessária.

A metodologia empregada para a avaliação dos fluxos mássicos, nas faces do volume de controle em coordenadas generalizadas, é a proposta por Marchi *et al.* (1989). Para a face leste do volume de controle, são propostas as seguintes equações:

$$u_e = \frac{1}{2a_{Pe}} \left[\sum_{nb} a_{nb} u_{NB} \Big|_P + \sum_{nb} a_{nb} u_{NB} \Big|_E + b^u \Big|_P + b^u \Big|_E \right] - \frac{1}{a_{Pe}} \widehat{P}^u \Big|_e \quad (117)$$

e,

$$v_e = \frac{1}{2a_{Pe}} \left[\sum_{nb} a_{nb} v_{NB} \Big|_P + \sum_{nb} a_{nb} v_{NB} \Big|_E + b^v \Big|_P + b^v \Big|_E \right] - \frac{1}{a_{Pe}} \widehat{P}^v \Big|_e \quad (118)$$

onde o termo fonte a_{Pe} é calculado através de uma interpolação linear entre os termos a_{PP} e a_{PE} , como

$$a_{Pe} = \frac{a_{PP} + a_{PE}}{2} \quad (119)$$

O termo a_{PP} é o coeficiente central a_P do volume de controle P e o termo a_{PE} é o coeficiente central a_P do volume de controle E .

Analisando-se as Equações (117) e (118), observa-se que são utilizados todos os oito pontos vizinhos de P e todos os oito pontos vizinhos de E na obtenção das componentes do vetor velocidade na face leste do volume de controle. Estes pontos vizinhos aos pontos P e E podem ser observados na Figura 6.

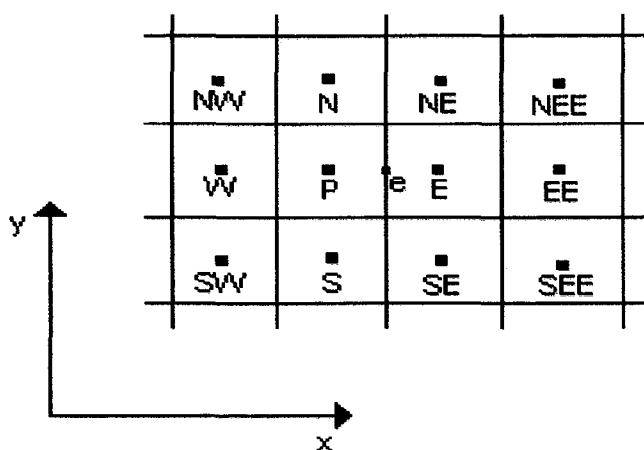


Figura 6 – Pontos vizinhos à face leste do volume de controle centrado em P .

A partir das Equações (117) e (118) podem ser calculadas as componentes contravariantes do vetor velocidade na face do volume de controle, que é a velocidade necessária para o balanço de massa.

$$U_e = u y_\eta \Big|_e - v x_\eta \Big|_e \quad (120)$$

$$V_n = vx_\xi \Big|_n - uy_\xi \Big|_n \quad (121)$$

De forma semelhante são determinadas as componentes contravariantes da velocidade nas outras faces do volume de controle.

3.6 CONDIÇÃO DE CONTORNO

Terminada a discretização das equações governantes do problema, para que a formulação do problema esteja completa, é necessário especificar as condições de contorno e implementá-las de forma discretizada no plano transformado. A implementação das condições de contorno é imprescindível, pois é através delas que se produz o avanço da solução num processo iterativo. O processo de aplicação das condições de contorno depende do arranjo adotado para a localização das variáveis na malha computacional, as quais podem, ou não, estar sobre a fronteira do domínio de cálculo.

Uma das formas de aplicar as condições de contorno é o uso de volumes fictícios, o que torna todos os volumes de controle, inclusive os de fronteira, como volumes internos, estabelecendo, assim, uma única equação para representar todos os pontos do domínio.

Esta forma de aplicação é usada aqui para as componentes cartesianas da velocidade e para a concentração, exemplificada a seguir pela Figura 7, para a fronteira oeste do domínio de cálculo e os volumes fictícios em linha tracejadas.

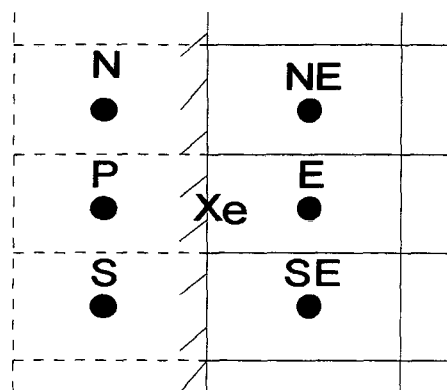


Figura 7 – Uso de volumes fictícios para a concentração e componentes da velocidade.

Se a propriedade, na fronteira do domínio, for prescrita, ou seja, conhecida, tem-se a seguinte equação:

$$\phi_e = \frac{\phi_P + \phi_E}{2} \quad (122)$$

e na forma discretizada:

$$\phi_P = 2\phi_e - \phi_E \quad (123)$$

Se o gradiente da propriedade na fronteira, na direção normal, for nulo – o que é o caso de condição de impermeabilidade da parede para a concentração –, então:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (124)$$

onde \vec{n} representa a direção normal à face do volume de controle.

Utilizando-se o esquema de diferenças centrais, pode-se escrever que

$$\phi_P = \phi_E \quad (125)$$

Outra forma de aplicação das condições de contorno é a utilizada para a avaliação da pressão nas fronteiras, na qual utiliza-se a interpolação linear. Exemplificando, para o cálculo da pressão na face do volume de controle da fronteira leste, faz-se uma extrapolação linear dos valores da pressão nos pontos P e W , conforme a Figura 8, obtendo-se:

$$P_e = \frac{1}{2}(3P_P - P_W) \quad (126)$$

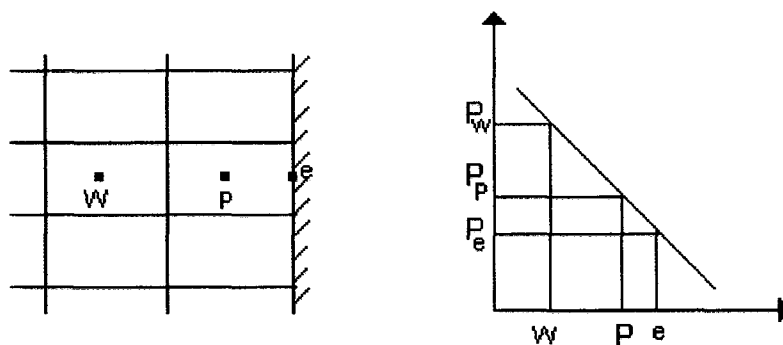


Figura 8 – Extrapolação linear para a pressão na fronteira leste do volume de controle.

3.7 CRITÉRIO DE CONVERGÊNCIA

O critério de convergência adotado, sugerido por Maliska (1995), é expresso por :

$$\left| \frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\phi^{max} - \phi^{min}} \right| \leq 10^{-5} \quad (127)$$

3.8 MODELOS CINÉTICOS DE BIODEGRADAÇÃO

Visando o equacionamento do processo de biodegradação de poluentes em rios, diversos modelos podem ser adotados.

Uma forma de abordagem é considerar que a taxa de reação é função da carga total do efluente em DBO e a cinética de biodegradação é de primeira ordem. Este modelo é empregado para determinação da qualidade da água em rios. O objetivo principal é a determinação do oxigênio dissolvido no rio à medida que ocorre a biodegradação da matéria orgânica.

Desta forma, a taxa de reação é dada por:

- para a carga orgânica

$$\frac{dS_{DBO}}{dt} = -k_{DBO}S_{DBO} \quad (128)$$

- para o oxigênio

$$\frac{dO}{dt} = -k_{DBO}S_{DBO} + K_a^*(O^s - O) \quad (129)$$

onde k_{DBO} é a constante da taxa de biodegradação; K_a^* é a constante da taxa de aeração; S_{DBO} é a concentração da carga orgânica; O é a concentração do oxigênio e, O^s é a concentração de saturação do oxigênio.

Esta suposição de cinética de primeira ordem é utilizada por Roldão *et al.* (1991), Wrodel *et al.* (1989), Koussis (1990) e Schnoor (1996).

Outra possibilidade é a de considerar a taxa de biodegradação em função: da espécie química; de um aceptor de elétrons, geralmente o oxigênio; e, da concentração de microorganismos. O modelo cinético de biodegradação é uma modificação do Modelo de Monod (Borden e Bedient, 1986, Kindred e Celia 1989, Kappeler e Gujer 1992, Rifai e Bedient 1990, e Chen *et al.* 1992).

A taxa de reação é dada por

- para a espécie química

$$\frac{dS_I}{dt} = -\frac{\mu_{\max}^*}{Y_{X/S}} \left(\frac{S_I}{K_I + S_I} \right) \left(\frac{O}{K_O + O} \right) X \quad (130)$$

- para o oxigênio

$$\frac{dO}{dt} = -\frac{\mu_{\max}^*}{Y_{X/S}} F \left(\frac{S_I}{K_I + S_I} \right) \left(\frac{O}{K_O + O} \right) X + K_a^* (O^s - O) \quad (131)$$

- para a concentração de microorganismos

$$\frac{dX}{dt} = X\mu_{\max}^* \left(\frac{S_I}{K_I + S_I} \right) \left(\frac{O}{K_O + O} \right) - K_d X \quad (132)$$

onde S é a concentração de substrato; O é a concentração de oxigênio; μ_{\max} é a velocidade máxima de crescimento microbiano; X é a concentração de microorganismo; K_S e K_O são as constantes de meia saturação para a espécie química e o oxigênio; K_d é a velocidade de decaimento; F é a razão de oxigênio consumido por espécie química; e, Y_{XS} é o coeficiente de conversão de substrato em célula.

Para a elaboração dos modelos cinéticos de biodegradação, objetos de estudo deste trabalho, algumas hipóteses são adotadas: o interesse de estudo recai apenas sobre as espécies químicas que compõem o efluente; admite-se que o meio se encontra suficientemente aerado – logo, a taxa de reação não é função do oxigênio dissolvido; e admite-se que a concentração de microorganismos no rio é constante.

Desta forma, os modelos cinéticos de biodegradação adotados são:

- de primeira ordem

$$r_I''' = \frac{dS}{dt} = -k_I S_I = -k_I \rho w_I \quad (133)$$

• de Monod

$$r_I''' = \frac{dS_I}{dt} = -K_{\max I} \frac{S_I}{K_I + S_I} = -K_{\max I} \frac{\rho w_I}{K_I + \rho w_I} \quad (134)$$

onde : k_I é a constante da taxa para a espécie química I ; $K_{\max I}$ é a velocidade máxima de decomposição; K_I é a constante de meia saturação para a espécie química I ; ρ é a massa específica da solução; e, w_I é a fração mássica da espécie química I .

3.9 ESPECIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

Devido à baixa concentração das espécies químicas no efluente, o que não altera significativamente as propriedades da mistura, a massa específica (ρ) e a viscosidade (μ) utilizadas são as da água. Os valores correspondentes a estas propriedades, tomadas a temperatura de 293K, são obtidos em Perry e Chilton (1973) e Weast (1983).

A difusividade mássica (D_{IB}) da espécie química I na água (B) é calculada utilizando-se a equação empírica, proposta por Siddiqi e Lucas (1986),

$$D_{IB} = (2,98E - 7)T\mu^{-1,026}V_I^{-0,5473} \quad (135)$$

onde T é a temperatura absoluta [K]; μ é a viscosidade do solvente B [cP]; V_I é o volume molar do soluto I na sua temperatura de ebulição [cm^3/gmol]; D_{IB} é a difusividade mássica da espécie química I na água [cm^2/s];

O valor de V_I , quando não encontrado na literatura para a espécie química em estudo, pode ser calculado empiricamente através de métodos de estimativa – em particular a tabela de volume aditiva de Schroeder ou a de Le Bas (Reid *et al.*, 1987).

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na solução de problemas de descarga de efluentes líquidos em rios.

Num primeiro momento, com o objetivo de avaliar a formulação apresentada no capítulo anterior, é resolvido o problema proposto por Roldão *et al.* (1991), para a descarga contínua de efluentes em rios. Os resultados obtidos neste trabalho são comparados com os obtidos por Roldão *et al.* (1991).

Em seguida são apresentados os resultados obtidos na solução do problema da descarga de um efluente da indústria têxtil, multicomponente, em um rio, no qual são estudadas diferentes condições de operação.

E, por último, é resolvido o problema de descarga de dois efluentes com um único componente neste mesmo rio.

4.1 DESCARGA DE EFLUENTE LÍQUIDO NO RIO PARAÍBA DO SUL, BRASIL.

Com o objetivo de avaliar a formulação apresentada para a descarga contínua de efluentes em rios, o problema estudado por Roldão *et al.* (1991) é resolvido e comparados os resultados.

Estes autores apresentam uma comparação entre de soluções obtidas a partir de método analítico e método numérico, para a descarga contínua de poluente no Rio Paraíba do Sul, Brasil. Os métodos numéricos utilizados são QUAL2E, que emprega o esquema de diferenças finitas com aproximação para trás no termo convectivo e o algoritmo QUICKEST, desenvolvido por Leonard (1979). Os parâmetros físicos adotados são: velocidade de escoamento do rio, U_{in} , igual a 0,66m/s; difusividade mássica do poluente no rio, D_{AB} , igual 29m²/s, e a constante de taxa de reação de biodegradação do poluente, k , de 0,87dias⁻¹. É utilizado um volume de controle com dimensão, Δx , de 500m, e um passo de tempo, Δt , de 240s. Os resultados no problema transiente são apresentados para o tempo de 14400s.

Neste trabalho, para a obtenção da solução numérica do problema apresentado, utiliza-se uma malha igualmente espaçada, conforme Figura 9, com as seguintes condições de contorno para o domínio de cálculo: variáveis prescritas no contorno oeste, condição de saída para o contorno leste, condição de parede impermeável para o contorno norte e condição de simetria para o contorno sul. As condições de contorno deste problema estão ilustradas na Figura 10.

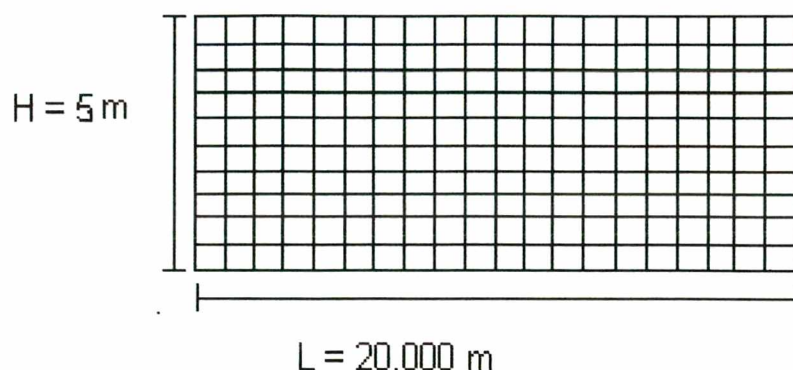


Figura 9- Malha 20x10 igualmente espaçada utilizada na simulação.

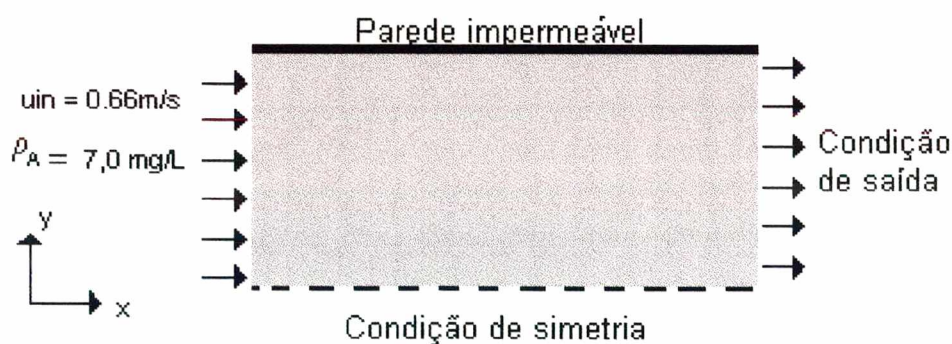


Figura 10- Condições de contorno utilizadas na simulação numérica.

O perfil de velocidade apresenta-se constante, assim como o perfil de concentração ao longo do eixo y .

Os resultados da concentração do poluente ao longo do rio, obtidos com a metodologia numérica para diferentes malhas e através da solução analítica, são ilustrada na Figura 11. Na Figura 12 é mostrada uma comparação entre as diferentes soluções apresentadas por Roldão *et al.* (1991) e o resultado obtido pelo Método de Volumes Finitos, para malha 60x30, neste trabalho.

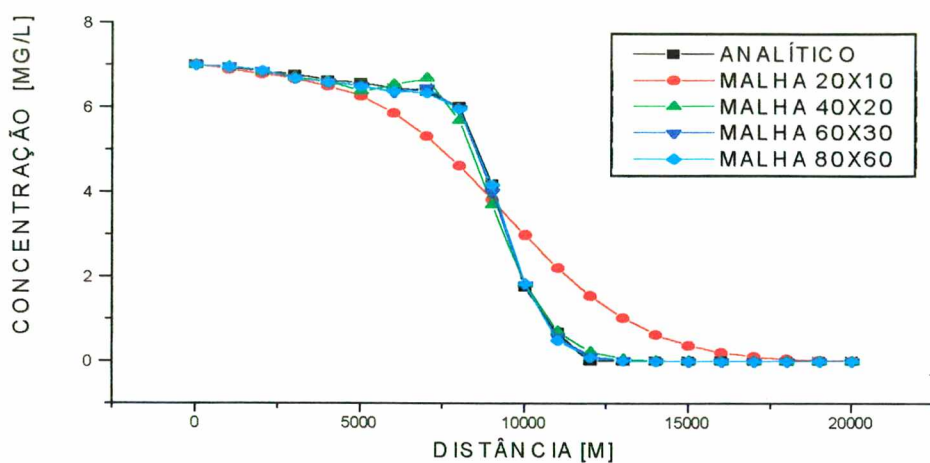


Figura 11 – Perfil da concentração do poluente ao longo do rio, obtido pelo método analítico e pelo Método de Volumes Finitos, para malhas 20x10, 40x20, 60x30 e 80x30.

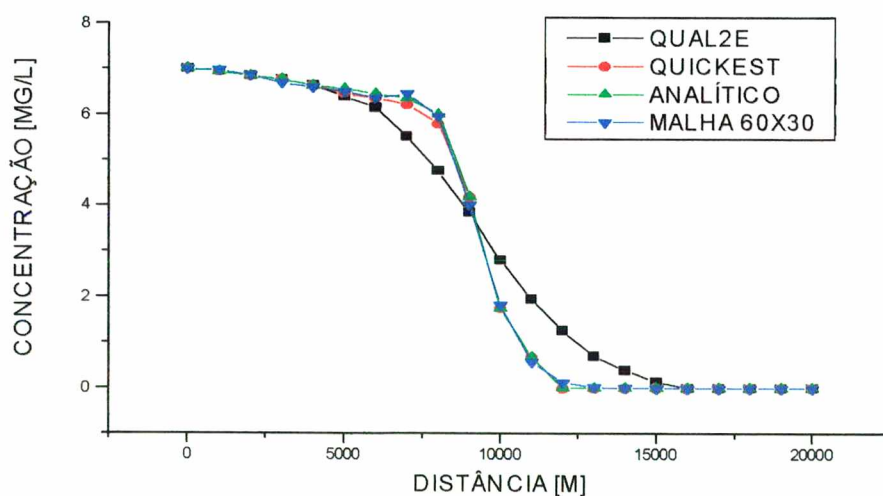


Figura 12 – Perfil da concentração do poluente ao longo do rio, obtido pelo método analítico, pelos métodos numéricos : QUAL2E, QUICKEST e Volumes Finitos, com malha 60x30.

A Figura 13 ilustra os desvios relativos máximos para os diferentes métodos e diferentes malhas utilizadas com relação à solução analítica.

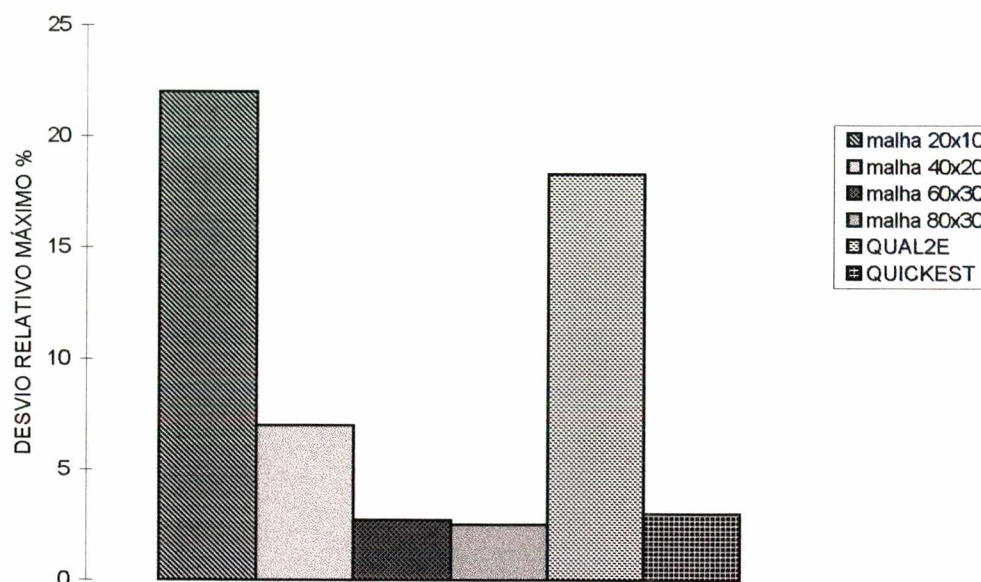


Figura 13 – Desvio relativo máximo com relação à solução analítica, obtido com a utilização dos métodos QUAL2E, QUICKEST e Volumes Finitos, com malhas 20x10, 40x20, 60x30 e 80x30.

Analisando-se a Figura 13, pode-se concluir que os resultados obtidos com a utilização da formulação proposta, com malhas 60x30 e 80x30, apresentam um desvio máximo relativo à solução analítica inferior a 2,5%, comprovando que a metodologia empregada é adequada para a solução de problemas de descarga de poluentes líquidos biodegradáveis em rios.

4.2 DESCARGA DE UM EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL, MULTICOMPONENTE, EM UM RIO.

4.2.1 Descrição do problema.

O rio apresenta as características a seguir descritas.

As características físicas adotadas são: largura e profundidade constantes de 5m e 1m, respectivamente; os comprimentos de rio simulados são de 5.000m e 15.000m medidos a partir da descarga de poluentes; as vazões estudadas são de 8.000, 12.000 e 16.000m³/h.

O rio, antes do despejo do efluente, é considerado composto de água pura.

O efluente a ser despejado no rio apresenta as seguintes características: a vazão do efluente é 160m³/h. Admite-se que o efluente é composto por três espécies distintas: glicose – proveniente da hidrólise ácida ou enzimática do amido durante o processo de degomagem; surfactante – proveniente dos processos de lavagem e acabamento; e, anilina – utilizada como corante no processo de tinturaria.

Para os objetivos deste trabalho, considera-se dois tipos de efluente: o efluente bruto, ou seja, não tratado; e o tratado. O efluente bruto apresenta as seguintes concentrações: 150ppm de glicose (G), 70ppm de surfactante (S), 50ppm de anilina (A) e carga orgânica em DBO de 450mg O₂/l (valores estes baseados em informações colhidas junto à indústria). O efluente tratado está representado pelas seguintes concentrações: 40ppm de glicose, 0,5ppm de surfactante, 3ppm de anilina e carga orgânica em DBO de 60mg O₂/l. Estes valores são escolhidos considerando-se os valores máximos permitidos pela legislação ambiental.

O surfactante é representado por diferentes compostos: o alquilbenzeno sulfônico linear (LAS), o óxido-alquil-dimetilamina (OADA) e o cloreto de alquil-trimetilamônia (CATA). O primeiro é do tipo aniônico e os demais são catiônicos. A não utilização de um surfactante não-iônico se deve ao fato que na literatura é encontrada apenas a constante cinética para o modelo de primeira ordem e esta é semelhante àquela encontrada para LAS, o que leva a resultados semelhantes aos obtidos para o LAS.

Os modelos cinéticos de biodegradação utilizados são de primeira ordem e de Monod para as diferentes espécies, exceto para o LAS, para o qual utiliza-se apenas o primeiro.

As constantes cinéticas e os demais parâmetros adotados na simulação estão representados na Tabela 6, na qual *A* refere-se à anilina, *B* à água, *G* à glicose, LAS ao alquilbenzeno sulfônico linear, OADA ao óxido-alquil-dimetilamina e o CATA refere-se ao cloreto de alquil-trimetilamônia.

Outro aspecto importante do problema é a diluição do efluente no rio. Com a finalidade de avaliar a influência desta diluição na biodegradação das espécies para os diferentes modelos cinéticos, são simuladas três situações: a) a mistura efluente/rio ocorre no volume total do rio (expresso em outros lugares do trabalho: rio/efluente 100%); b) a mistura efluente/rio ocorre apenas em metade do volume do rio, junto a uma das margens, (expresso: rio/efluente 50%); e, c) em um quarto do volume do rio, junto a uma das margens (expresso: rio/efluente 25%).

Tabela 6. Parâmetros adotados na simulação

Parâmetros	Valores	Referência
D_{GB}	[m ² /s] 5,21E-10	Siddiqi e Lucas (1986)
D_{OADAB}	[m ² /s] 3,64E-10	Siddiqi e Lucas (1986)
D_{CATAB}	[m ² /s] 3,04E-10	Siddiqi e Lucas (1986)
D_{LASB}	[m ² /s] 3.29E-10	Siddiqi e Lucas (1986)
D_{AB}	[m ² /s] 6,71E-10	Siddiqi e Lucas (1986)
k_G	[s ⁻¹] 2,78 E-06	Larson (1980)
k_{OADA}	[s ⁻¹] 6,94E-07	Larson (1980)
k_{CATA}	[s ⁻¹] 3,47E-06	Larson (1980)
k_{LAS}	[s ⁻¹] 1,15E-06	Larson (1980)
k_A	[s ⁻¹] 1,60 E-06	Subba-Rao <i>et al.</i> (1982)
R_{maxG}	[kg/m ³ s] 1,967E-07	Larson (1980)
$R_{maxOADA}$	[kg/m ³ s] 6,944E-08	Larson (1980)
$R_{maxCATA}$	[kg/m ³ s] 2,083E-07	Larson (1980)
R_{maxA}	[kg/m ³ s] 1,670E-07	Dang <i>et al.</i> (1980)
K_G	[kg/m ³] 2,60E-02	Larson (1980)
K_{OADA}	[kg/m ³] 3,30E-02	Larson (1980)
K_{CATA}	[kg/m ³] 1,80E-02	Larson (1980)
K_A	[kg/m ³] 2,19E-03	Dang <i>et al.</i> (1989)

As condições de contorno adotadas na solução deste problema são:

Para a face oeste é considerada a condição de entrada, onde a componente do vetor velocidade u , relativa ao escoamento longitudinal, é prescrita constante, cujos valores são obtidos a partir da vazão imposta, que nas regiões de mistura é dada pela soma das vazões do rio e efluente. A componente do vetor velocidade, v , é prescrita nula; a fração mássica é prescrita igual a $w_{I in}$ na região de mistura rio/efluente e nula na região do rio isento de poluente.

A fração mássica inicial da espécie química I , $w_{I in}$, é dada por:

$$w_{I in} = w_I \times \text{vazão do efluente} / [\text{vazão do efluente} + (b \times \text{vazão do rio})]$$

onde b corresponde à fração do rio na qual o efluente é diluído, w_I é a fração mássica da espécie química I no efluente.

Na face leste é prescrita a condição de saída, ou seja, derivada nula.

Nas faces sul e norte, margens do rio, as componentes do vetor velocidade são prescritas nulas e é admitida a condição de parede impermeável para a concentração.

As Figuras 14a, 14b, e 14c apresentam o esquema do domínio físico em estudo, bem como, as condições de contorno para as regiões de mistura rio/efluente de 100%, 50% e 25%, respectivamente.

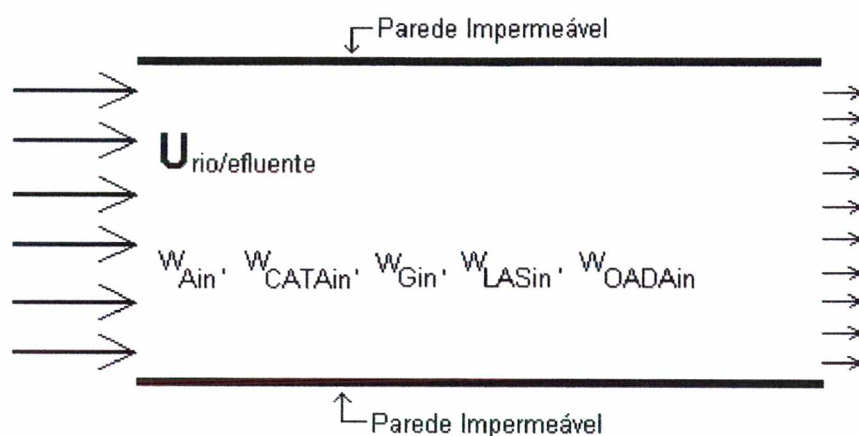


Figura 14a – Esquema do domínio físico com condições de contorno para região de mistura rio/efluente de 100%.

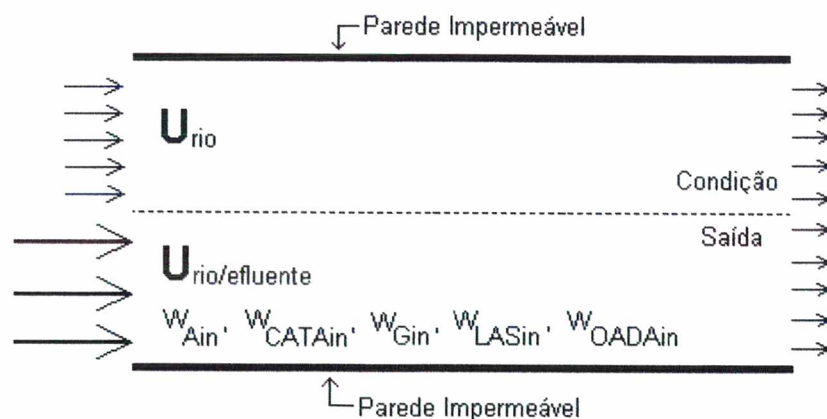


Figura 14b – Esquema do domínio físico com condições de contorno para região de mistura rio/efluente de 50%.

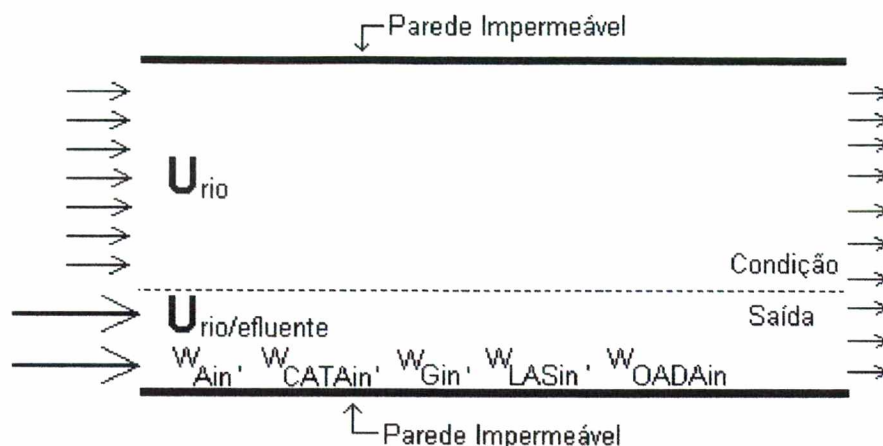


Figura 14c – Esquema do domínio físico com condições de contorno para região de mistura rio/efluente de 25%.

A malha computacional utilizada na discretização do domínio físico do problema é uma malha igualmente espaçada de 40x20. São obtidas soluções com malhas mais refinadas, 80x40, com a qual obtém-se resultados bastantes semelhantes aos obtidos com a malha 40x20. Portanto, os resultados obtidos com malha 40x20 apresentados nesta dissertação independem da malha.

4.2.2 Resultados obtidos para a descarga do efluente bruto.

A simulação da descarga do efluente bruto tem como objetivo avaliar o impacto ambiental causado por um despejo de efluente acidental.

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam o perfil da componente do vetor velocidade adimensionalizada, u/u_{in} , onde u_{in} é a velocidade de entrada da corrente líquida no rio, para as diferentes misturas rio/efluente, 25%, 50% e 100%, respectivamente. Os valores são tomados nas seções 62m (perto do despejo de efluente), 2.500m e 5.000m (condição de saída do domínio do problema).

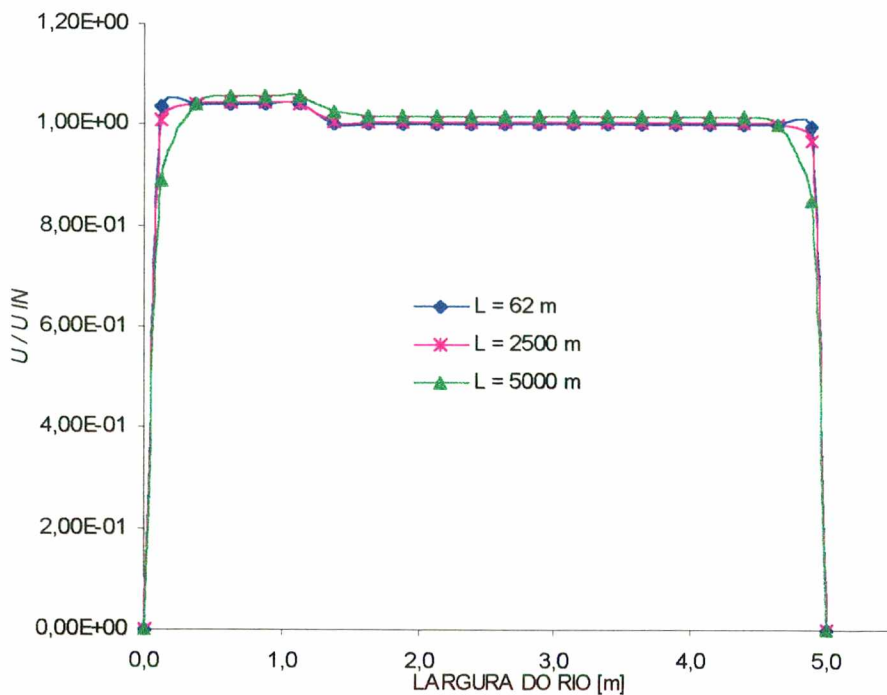


Figura 15 – Perfil da componente do vetor velocidade adimensionalizada, u/u_{in} , para mistura rio/efluente 25%.

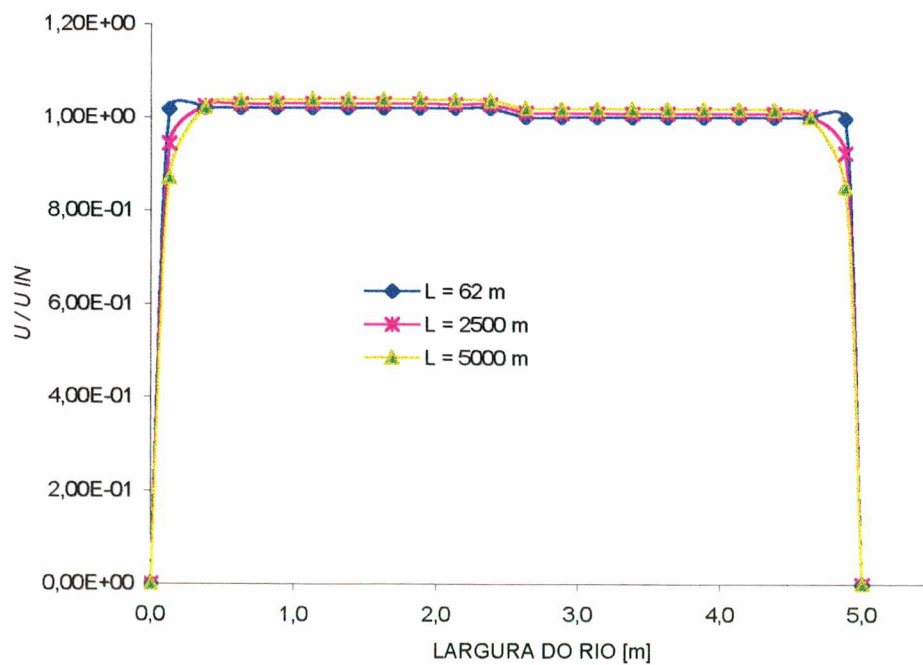


Figura 16 – Perfil da componente do vetor velocidade adimensionalizada, u/u_{in} , para mistura rio/efluente 50%.

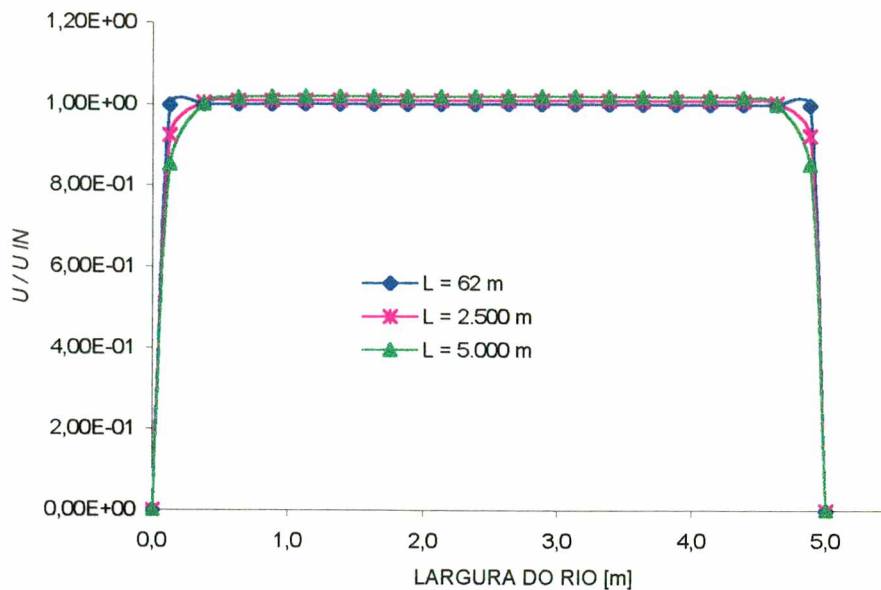


Figura 17 – Perfil da componente do vetor velocidade adimensionalizada, u/u_{in} , para mistura rio/efluente 100%.

Nas Figuras 15, 16 e 17 nota-se que a velocidade sofre uma redução junto à margem do rio, o que é verificado principalmente na seção mais afastada do local de descarga. Isto se deve ao desenvolvimento do perfil velocidade, pois na simulação admite-se, para a condição de entrada, um perfil de velocidade constante para as regiões de mistura do rio/efluente e do rio.

Os perfis de vazão mássica ao longo do comprimento do rio, com as diferentes cinéticas de biodegradação e misturas rio/efluente, são demonstrados nas Figuras 18, 19, 20, 21 e 22 para a glicose, OADA, CATA, LAS e anilina, respectivamente.

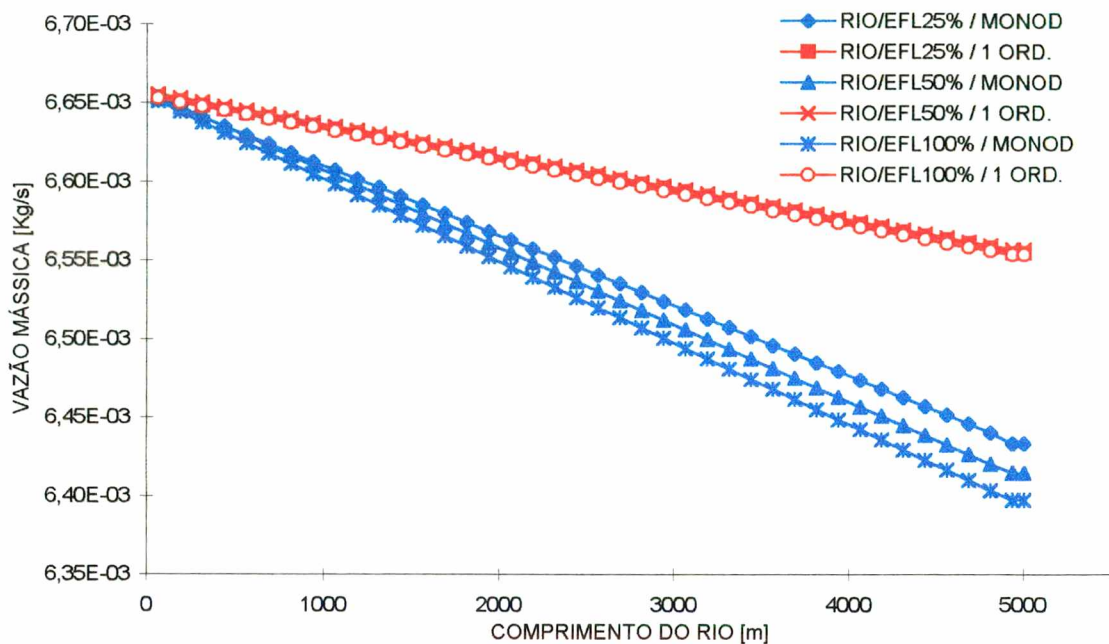


Figura 18 – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas.

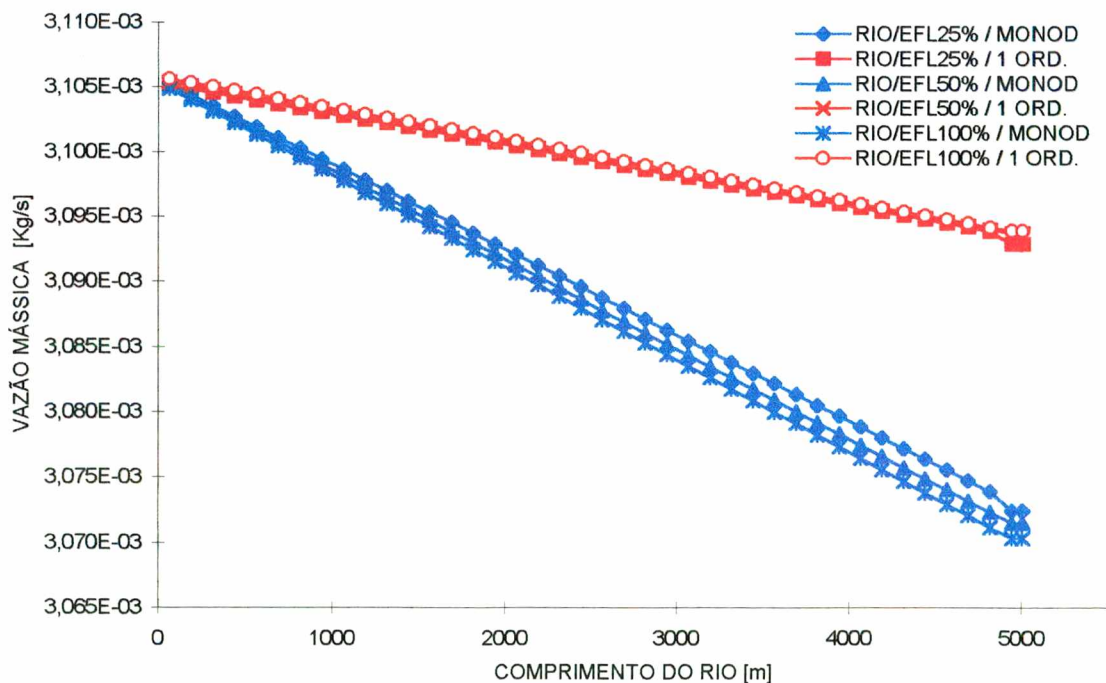


Figura 19 – Perfil de vazão mássica do OADA - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas.

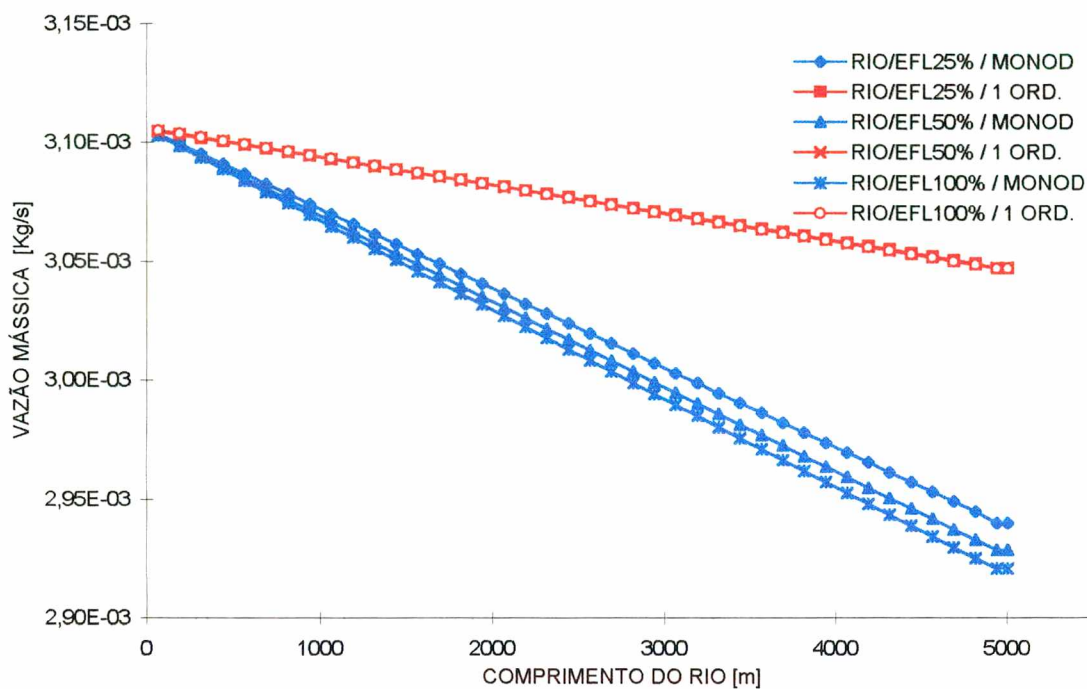


Figura 20 – Perfil de vazão mássica do CATA - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão 16.000m³/h, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas.

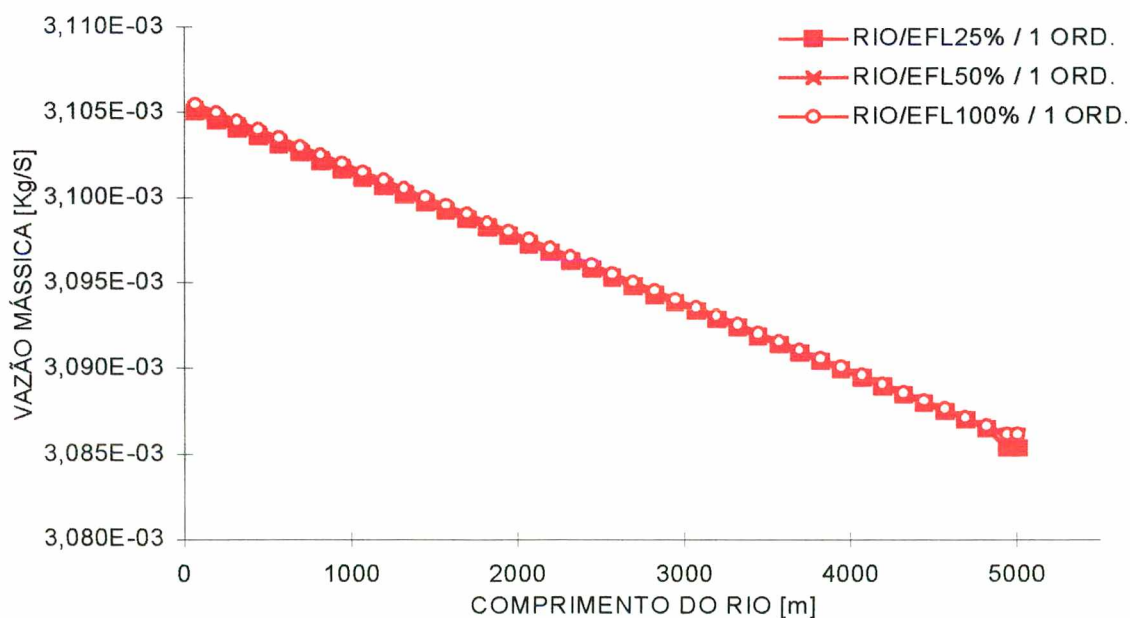


Figura 21 – Perfil de vazão mássica do LAS - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão 16.000m³/h, para diferentes misturas rio/efluente e cinética de primeira ordem.

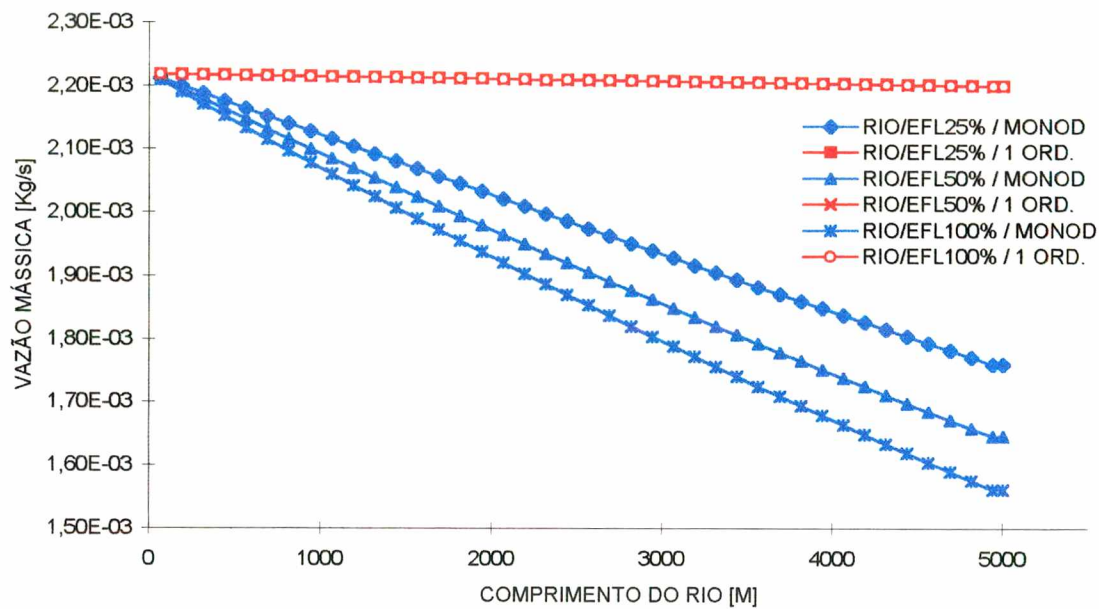


Figura 22 – Perfil de vazão mássica da anilina - efluente bruto - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas.

Através desses perfis, pode-se verificar que a vazão mássica de poluente diminui gradativamente ao longo do comprimento devido à taxa de biodegradação, para todas as cinéticas de biodegradação e misturas rio/efluente estudadas.

Observa-se também que, para a cinética de primeira ordem, a vazão mássica em qualquer ponto do rio é independente da região de mistura rio/efluente, enquanto que, para cinética de Monod, a vazão mássica de um componente numa dada posição do rio é menor à medida que a fração mássica do poluente diminui, ou seja, conforme a espécie química esteja mais diluída. Isto se deve ao fato que, na cinética de Monod, Equação (9), a taxa de biodegradação é depende da concentração do poluente tanto no numerador quanto no denominador da Equação (9). Quando a concentração do poluente apresenta um valor elevado, o termo do denominador também é elevado, o que leva a uma diminuição da taxa de biodegradação.

A biodegradabilidade das espécies químicas, considerando-se o Modelo de Monod, para 4.000m do local de descarga e para região de mistura rio/efluente 100%, é: glicose 3,1%, OADA 0,9%, CATA 4,8% e anilina 24%. Para região de mistura rio/efluente 50% é: glicose 2,9%, OADA 0,9%, CATA 4,6% e anilina 21%. Para a região mistura 25% é: glicose 2,6%, OADA 0,8%, CATA 4,3% e anilina 17%.

Utilizando-se o modelo de primeira ordem, para todas as misturas, a biodegradabilidade das espécies químicas é igual e apresenta o seguinte índice: glicose 1,2%, OADA 0,3%, CATA 1,5%, LAS 0,5% e anilina 0,7%.

A biodegradação observada para o modelo cinético de Monod é sempre maior que a apresentada pelo modelo de primeira ordem para todas as espécies.

As Figuras 23, 24, 25 e 26 representam os perfis de concentração adimensionalizada ao longo da largura do rio, para a glicose, OADA, CATA e anilina, respectivamente, para seções distintas, a 62m, 1.000m, 2.500m, e 4.000m do local de descarga do efluente, levando-se em conta a região de mistura rio/efluente de 100% , utilizando-se a cinética de Monod.

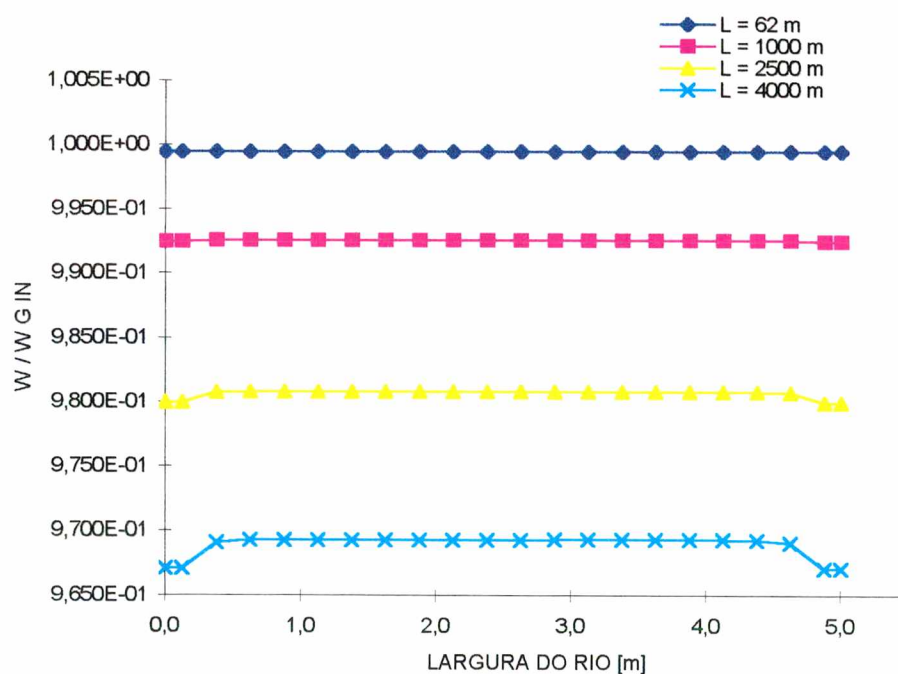


Figura 23 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio.

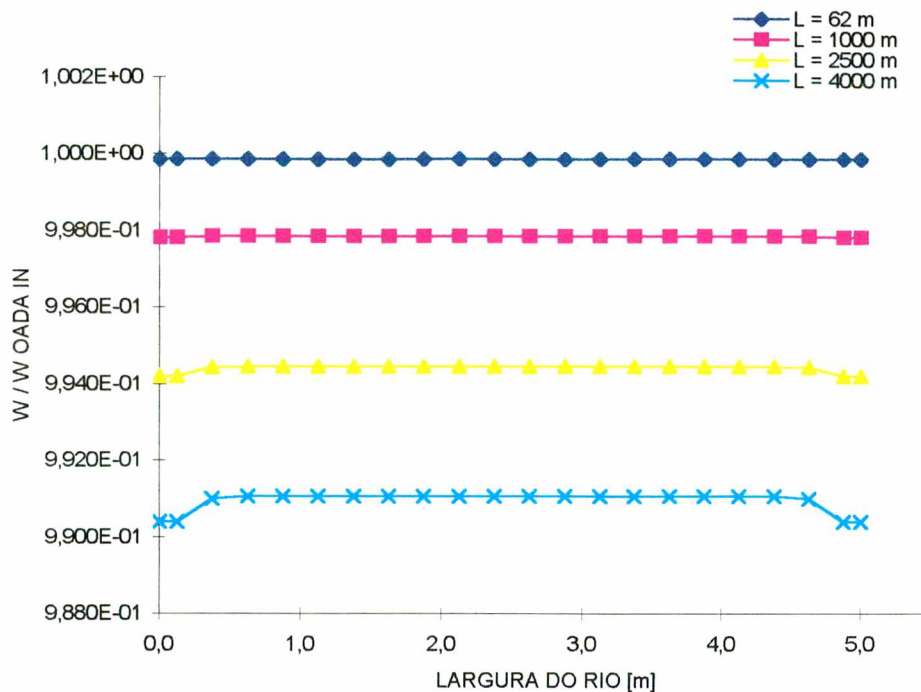


Figura 24 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio.

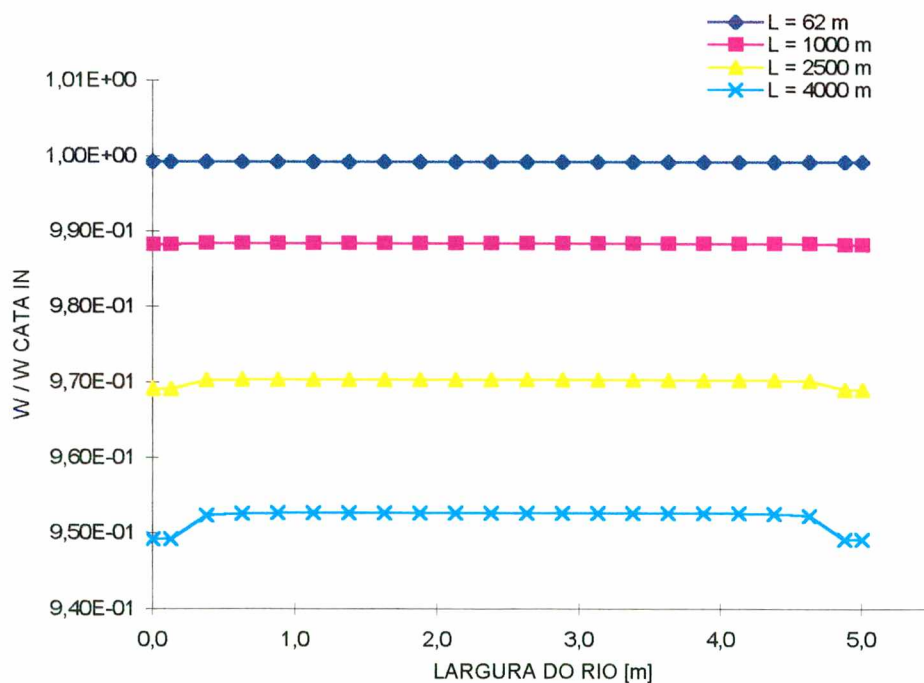


Figura 25 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, para cinética de Monod para diferentes seções do rio.

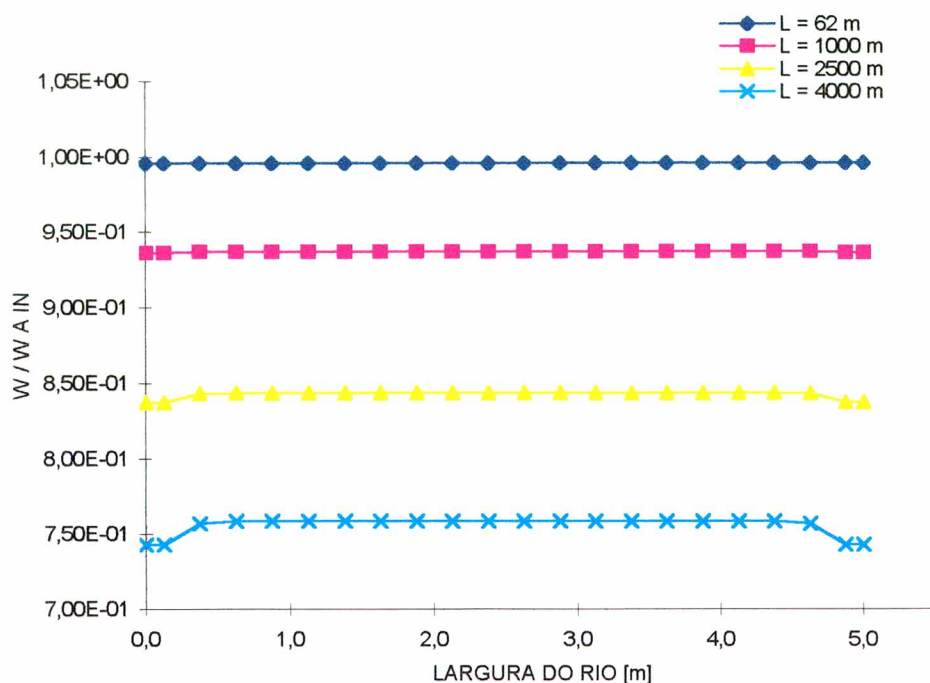


Figura 26 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio.

Nota-se que as concentrações são praticamente constantes ao longo de uma seção, mas sofrem uma redução junto as margens. Isto ocorre devido à redução da velocidade junto às margens, o que aumenta o tempo de residência da espécie química, favorecendo sua biodegradação nestas regiões.

Os perfis de concentração adimensionalizada para as diversas seções para a região de mistura rio/efluente 100% e cinética de primeira ordem estão representados nas Figuras 27, 28, 29, 30 e 31, para as espécies químicas glicose, OADA, CATA, LAS e anilina, respectivamente.

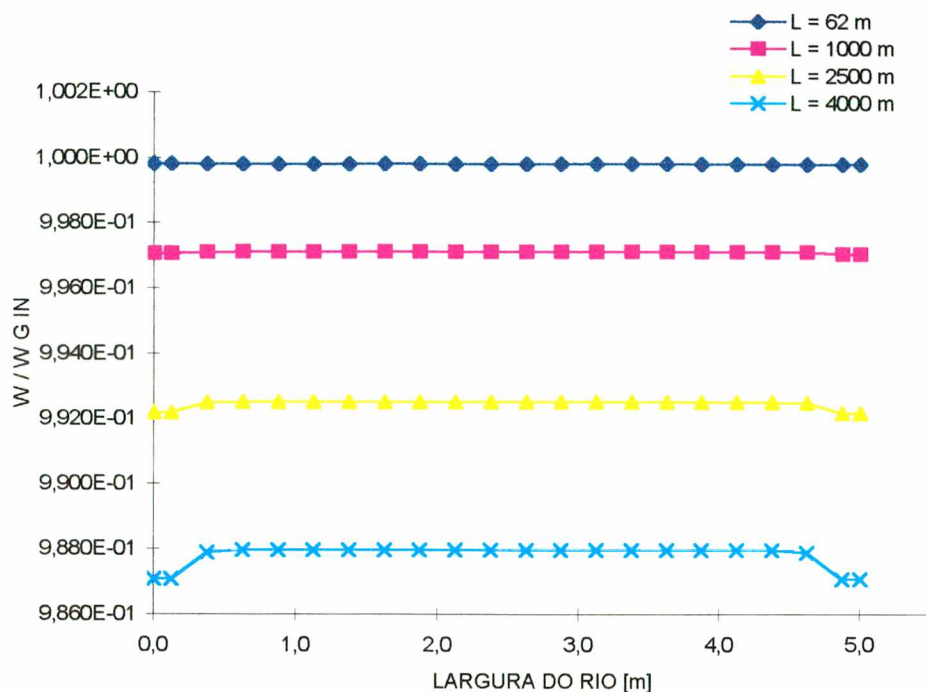


Figura 27 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio.

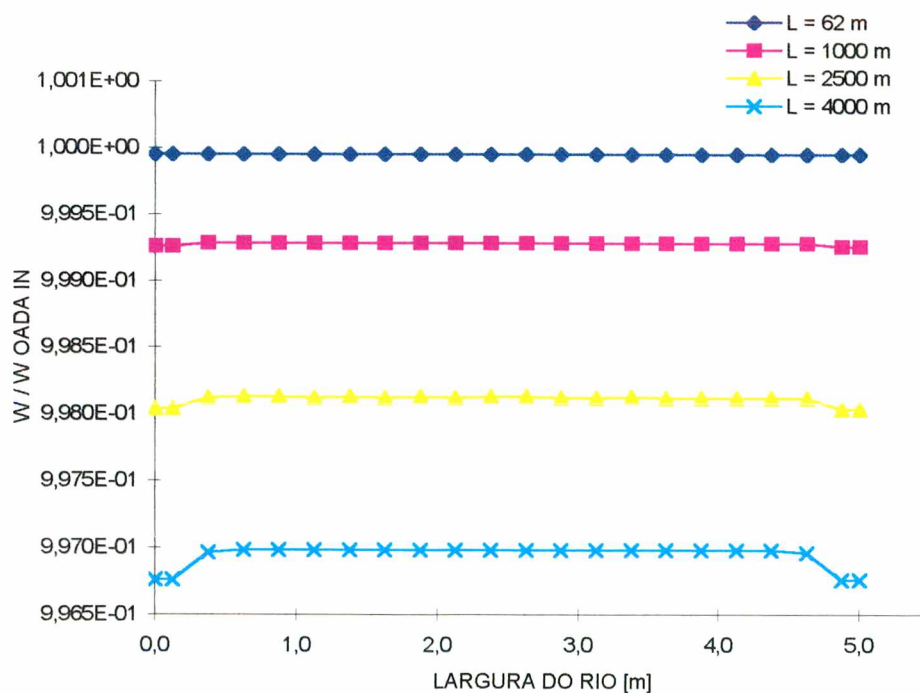


Figura 28 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio.

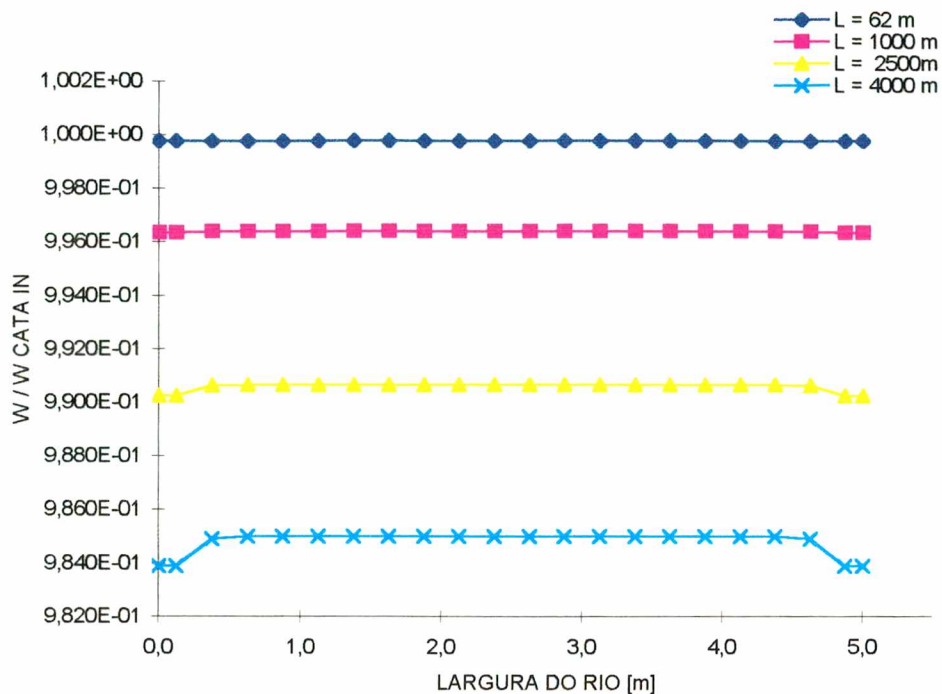


Figura 29 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio.

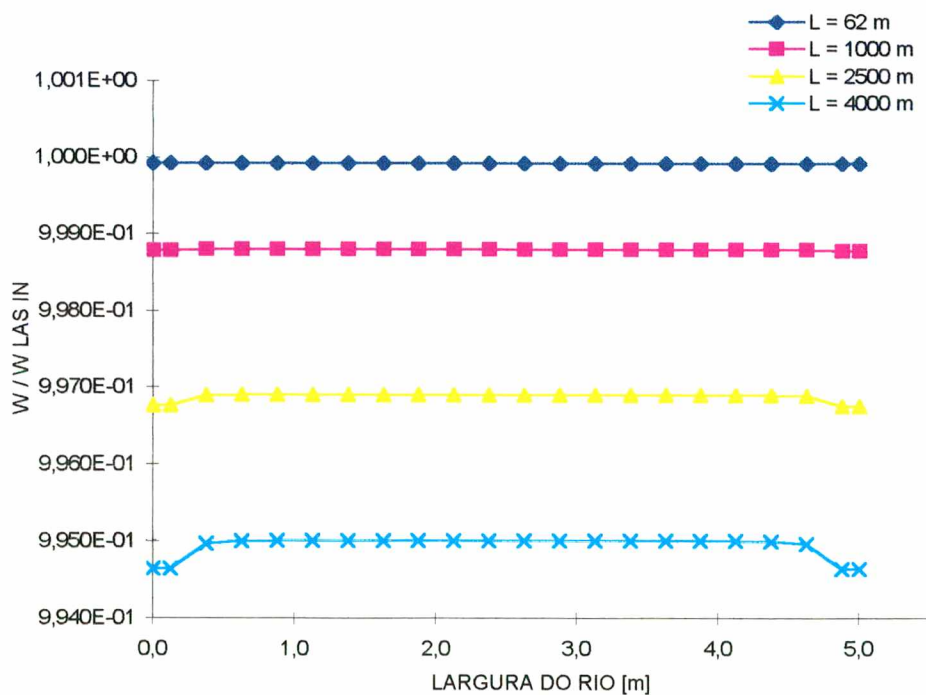


Figura 30 – Perfil de concentração do LAS - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio.

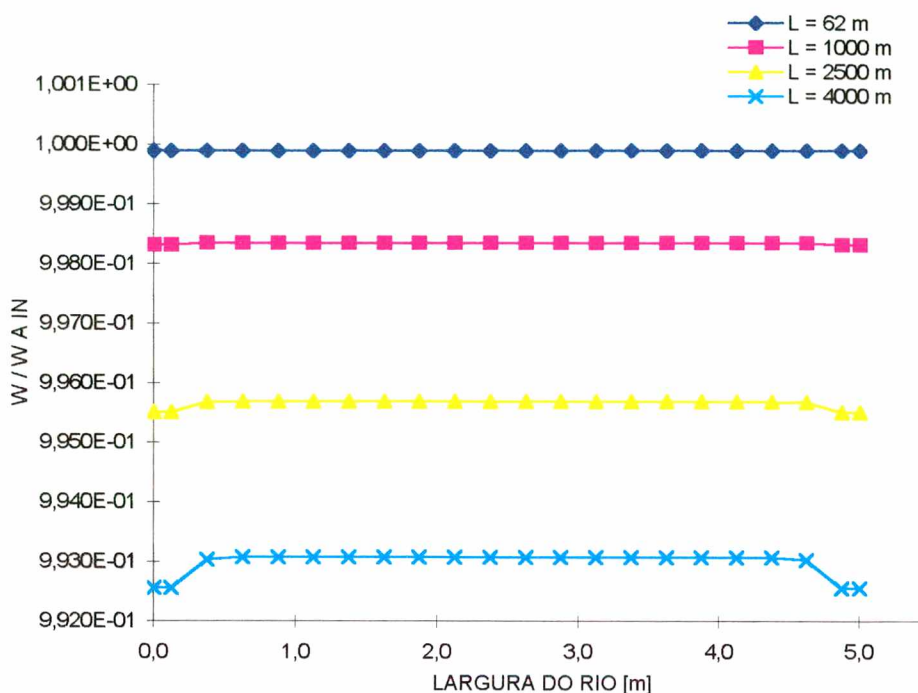


Figura 31 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio.

Comparando-se as Figuras 23 a 26 com as Figura 27 a 31, pode-se concluir que em todos os casos a biodegradabilidade é maior quando se emprega o Modelo de Monod, comparativamente ao de primeira ordem.

Nas Figuras 32 , 33 , 34 e 35 , são apresentados os perfis de concentração das espécies químicas glicose, OADA, CATA e anilina, respectivamente, ao longo da largura para as mesmas seções consideradas anteriormente, sendo agora a de mistura rio/efluente de 50%, levando-se em conta a cinética de Monod. Os perfis para toda a largura do rio (distância da margem de 5,0m) são mostrados nas Figuras 32 (a), 33 (a), 34 (a) e 35 (a). Nestes, a escala utilizada para a concentração é a logarítmica.

As Figuras 32 b , 33 b , 34 b e 35 b apresentam os perfis apenas para a região de mistura do rio/efluente (distância da margem de 2,5m) e a escala é decimal. Nestas também se observa a redução da concentração junto à margem devido ao aumento do tempo de residência da espécie química neste local.

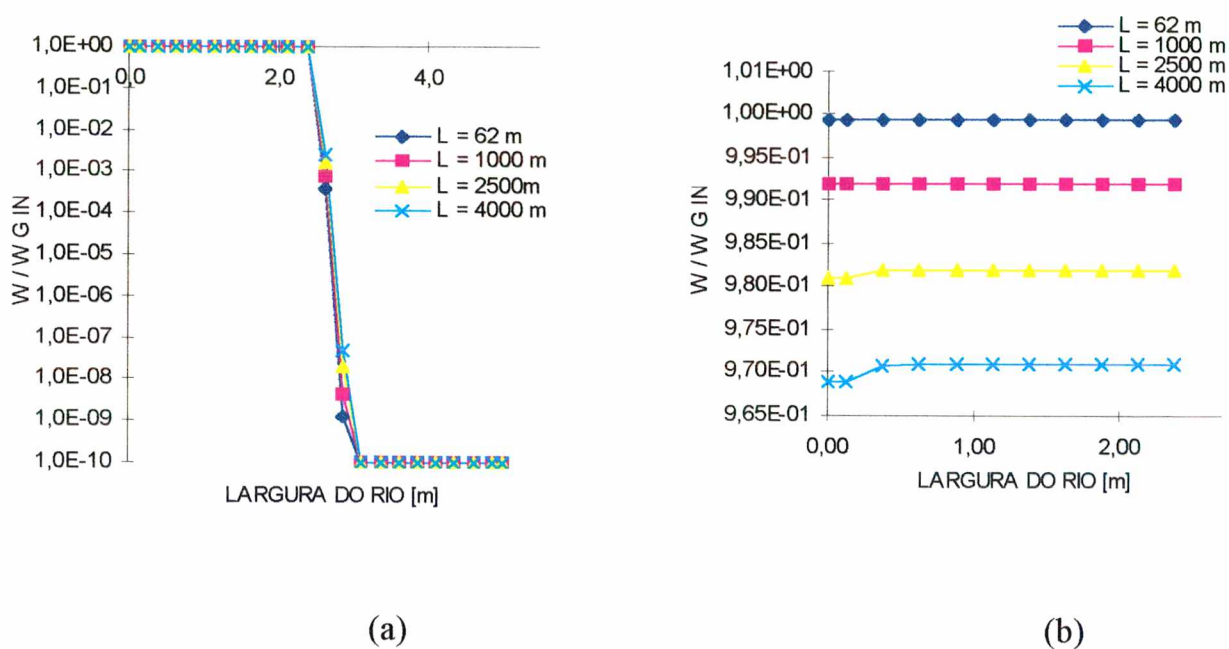


Figura 32 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

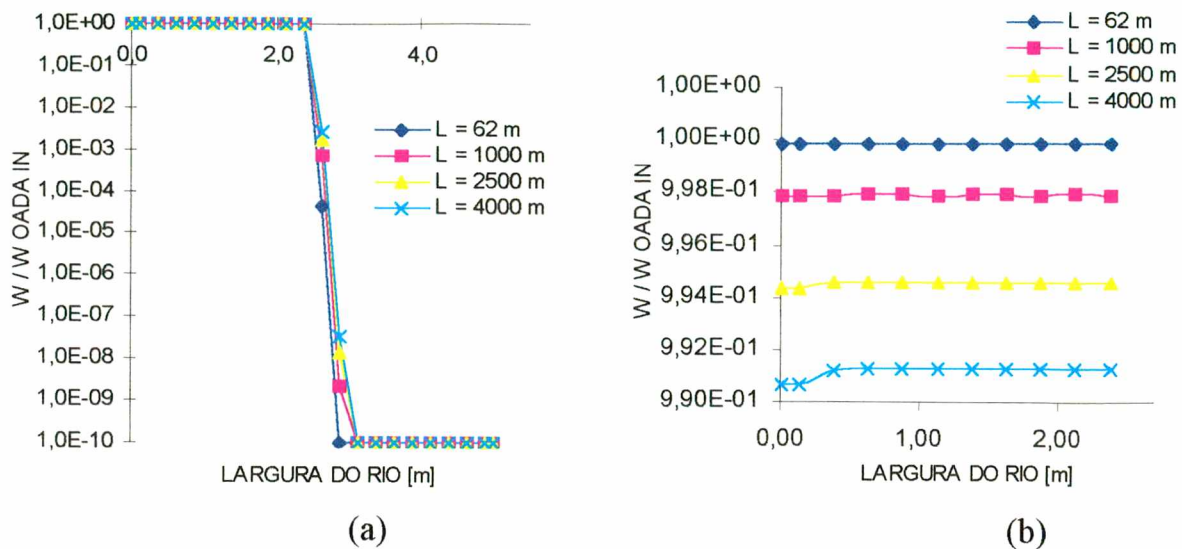


Figura 33 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

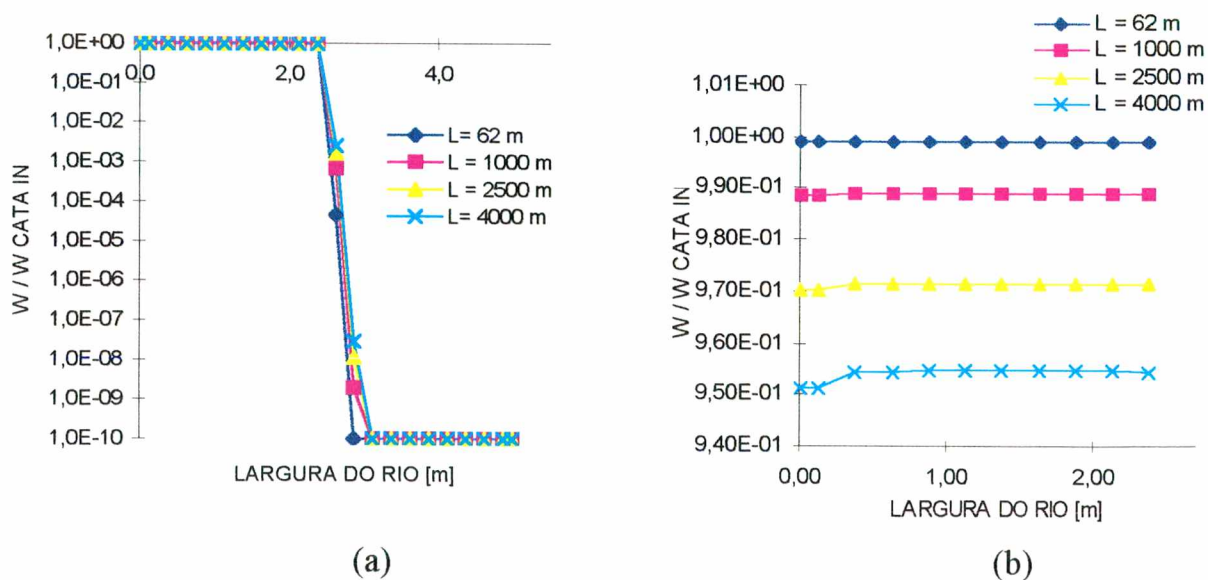


Figura 34 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

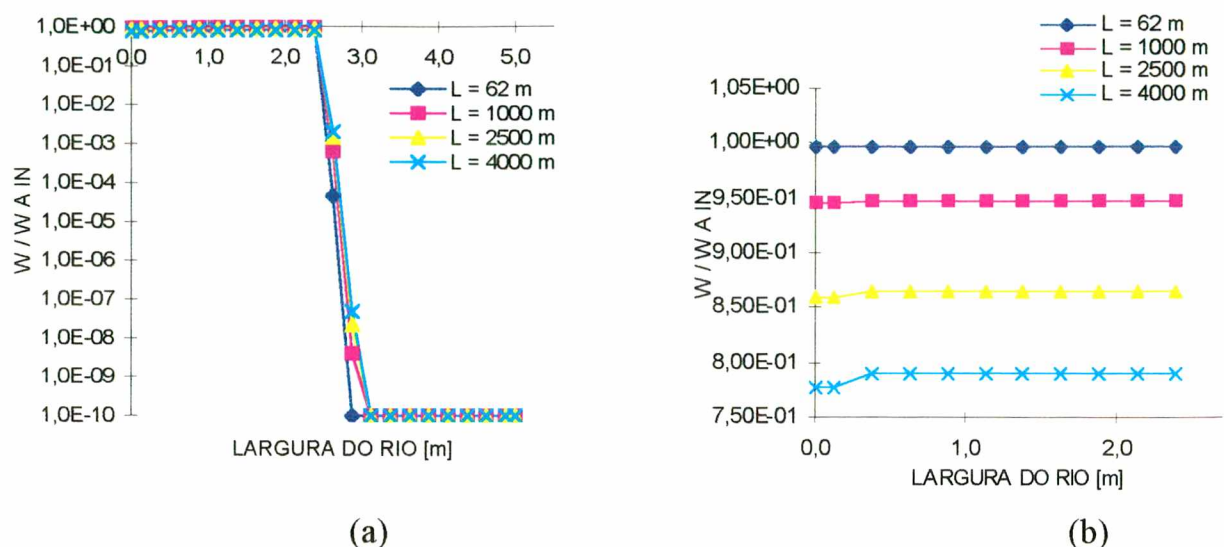


Figura 35 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

Para a cinética de primeira ordem, os perfis estão representados nas Figuras 36, 37, 38, 39 e 40, para as espécies químicas glicose, OADA, CATA, LAS e anilina, respectivamente.

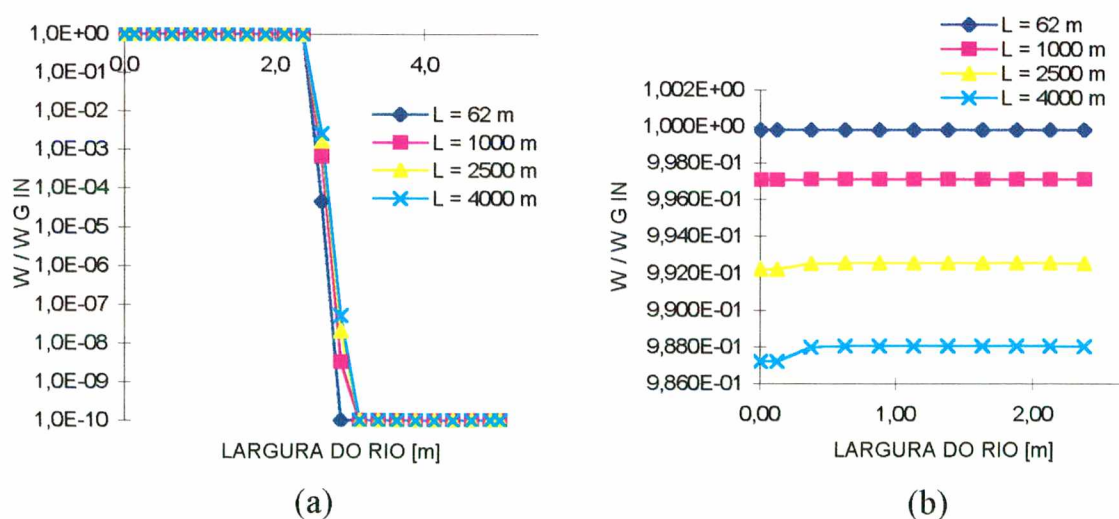


Figura 36 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

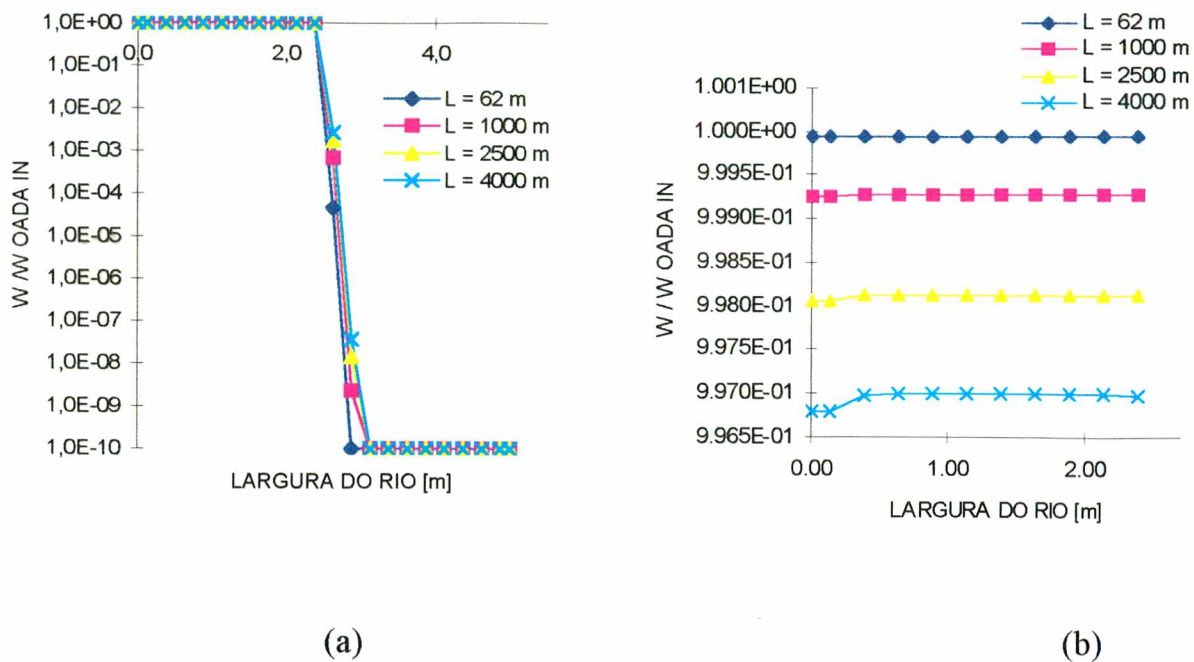


Figura 37 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

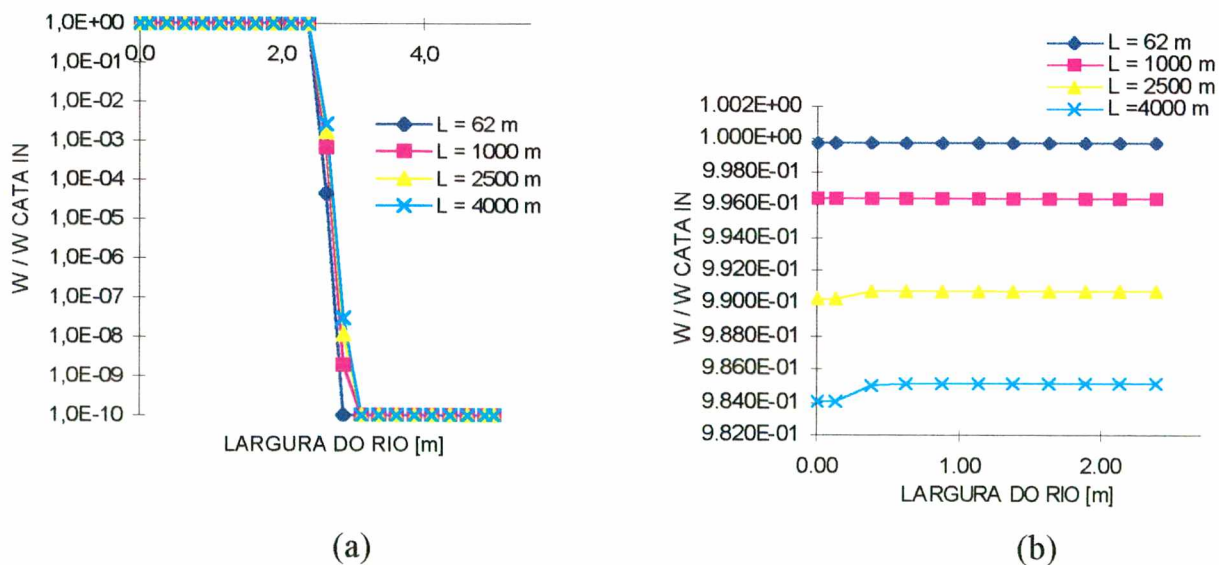


Figura 38 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

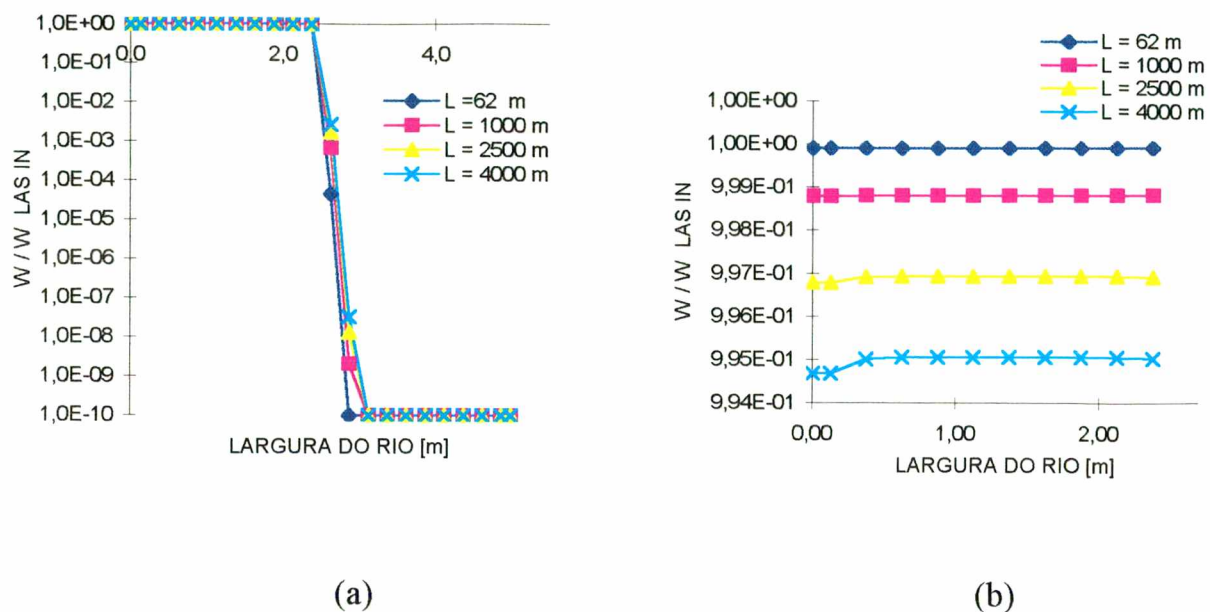


Figura 39 – Perfil de concentração do LAS - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

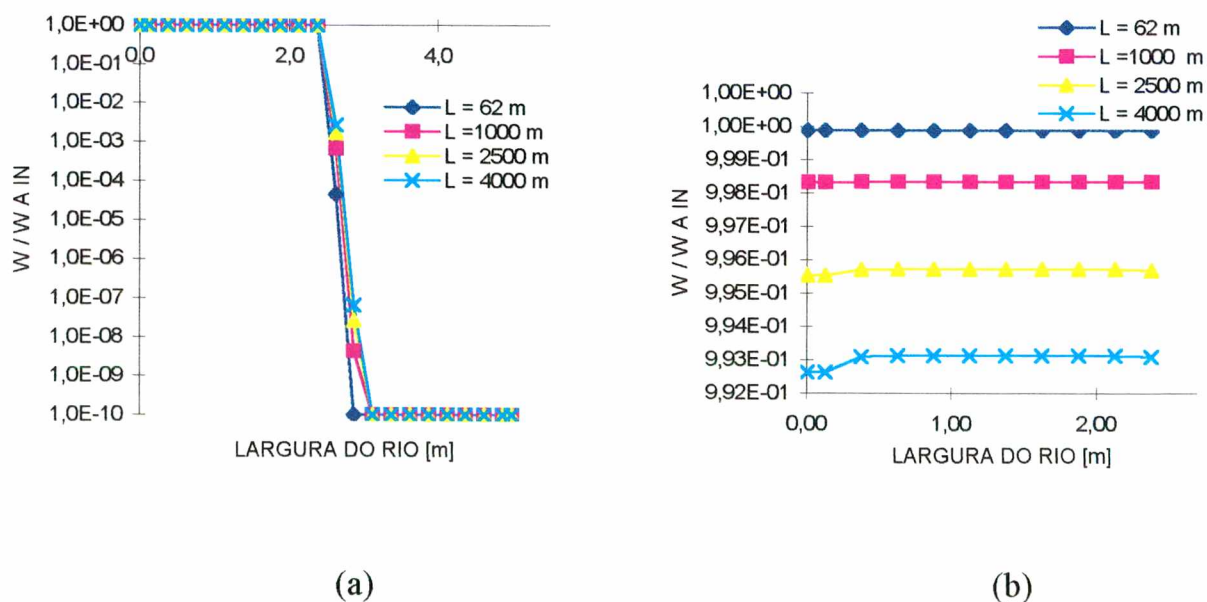


Figura 40 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

Nas Figuras 32 (a) a 40 (a), observa-se que uma pequena dispersão transversal está presente em todos os casos, e esta não é afetada pela espécie química e tampouco pela cinética de biodegradação. Outro fato observado é que, para todos os casos, as espécies químicas não atingem a margem oposta ao local de descarga, para um comprimento do rio de 4.000m.

Os perfis de concentração das espécies químicas glicose, OADA, CATA, LAS e anilina, para a região de mistura rio/efluente 25%, são apresentados nas Figuras 41 a 44 e 45 a 49, para as cinéticas de Monod e de primeira ordem, respectivamente. As mesmas avaliações feitas para a região de mistura rio/efluente 50% podem ser feitas para a região de mistura rio/efluente 25%. Quanto à dispersão transversal, observa-se que esta é mais significativa, isto devido a maior concentração das espécies químicas na região de mistura.

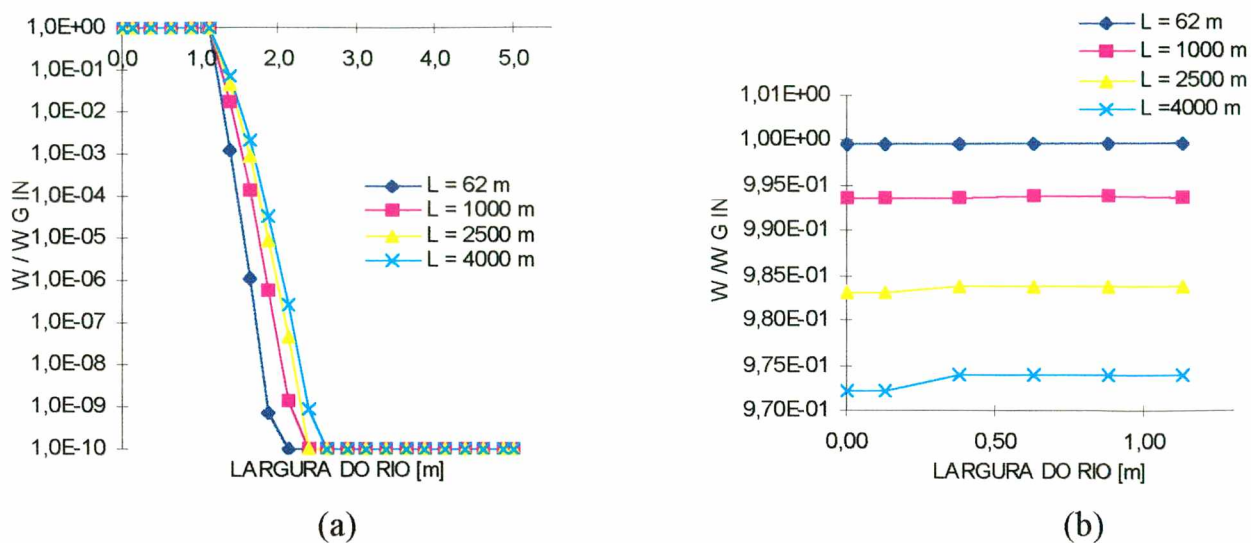


Figura 41 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m.

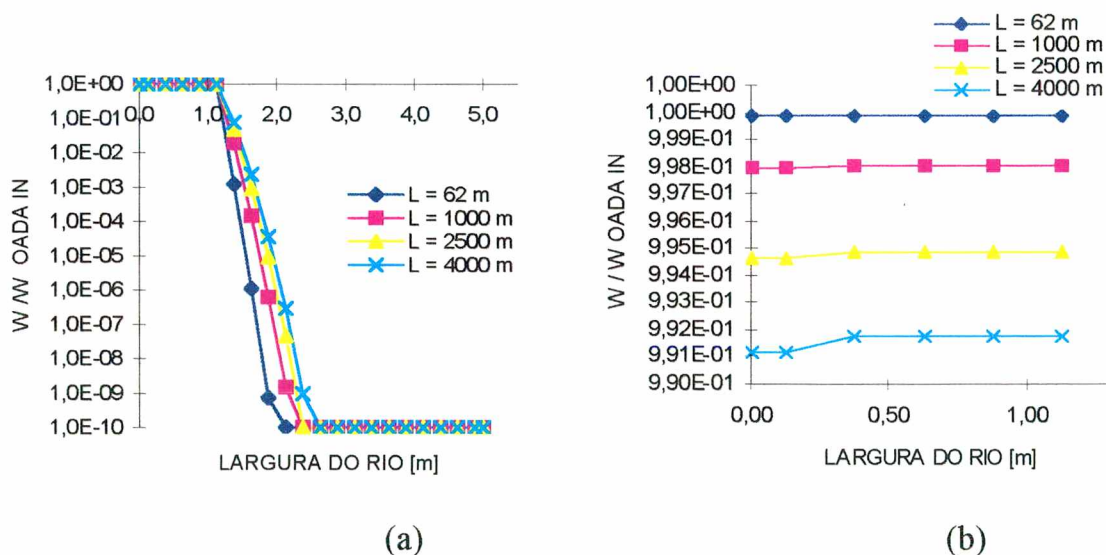


Figura 42 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m.

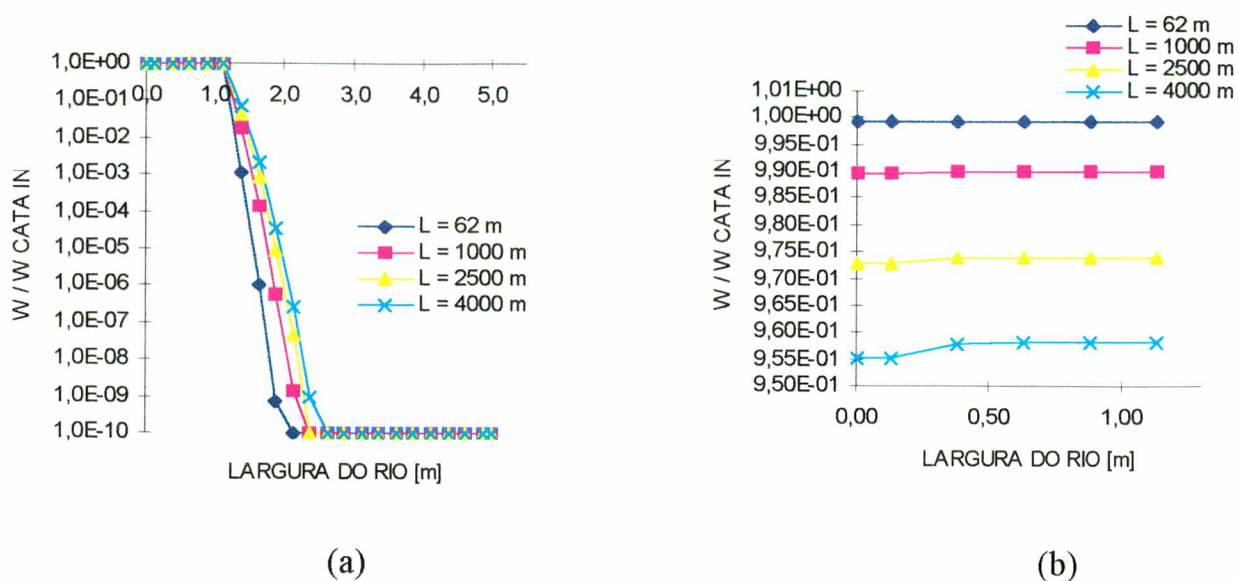


Figura 43 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m.

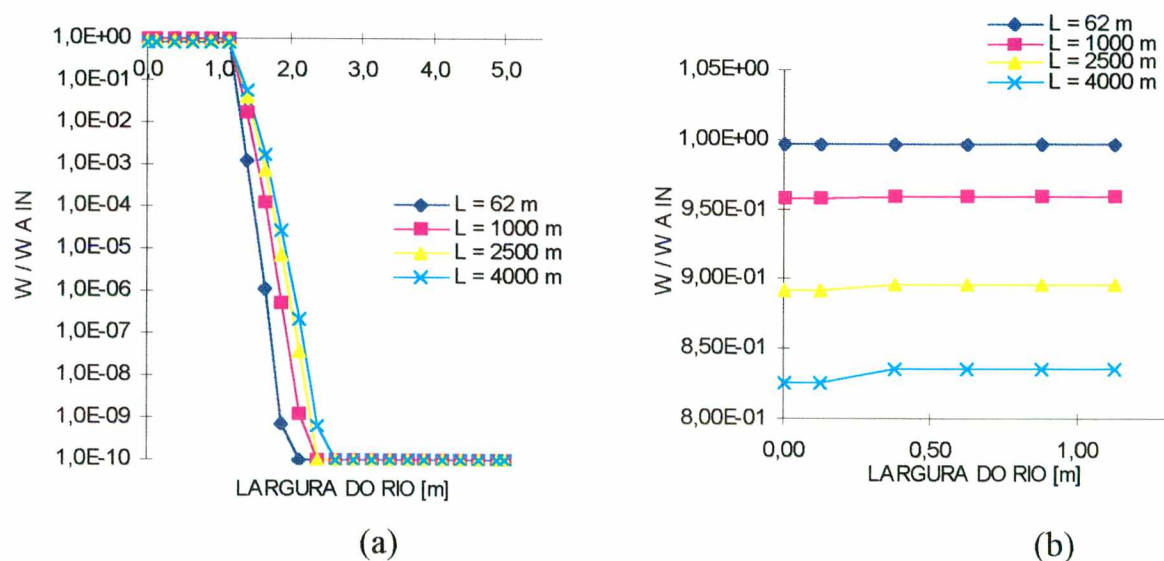


Figura 44 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m.

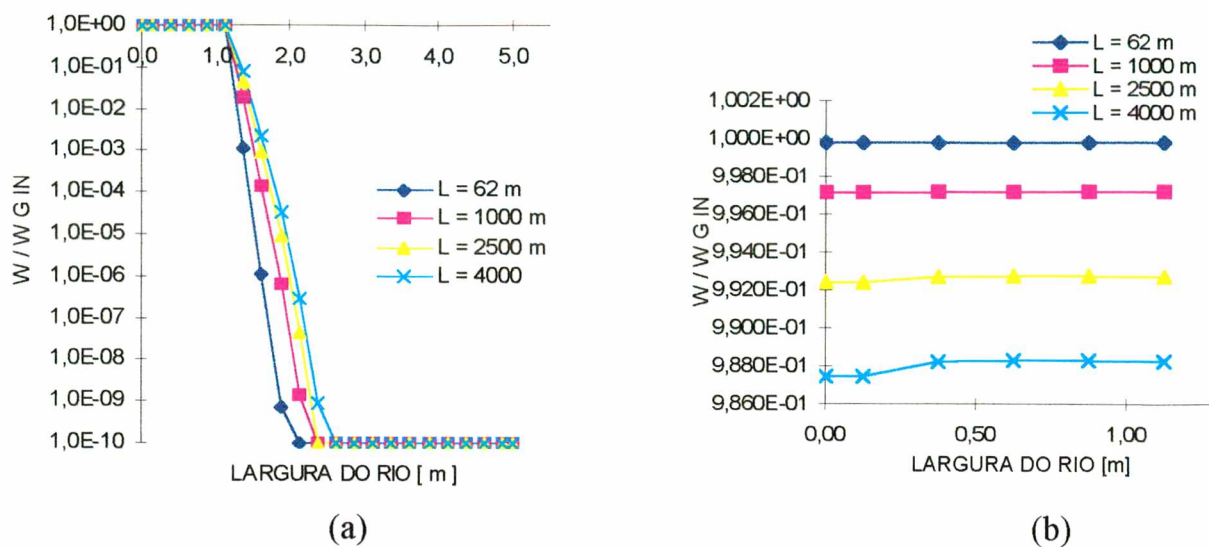


Figura 45 – Perfil de concentração da glicose - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m.

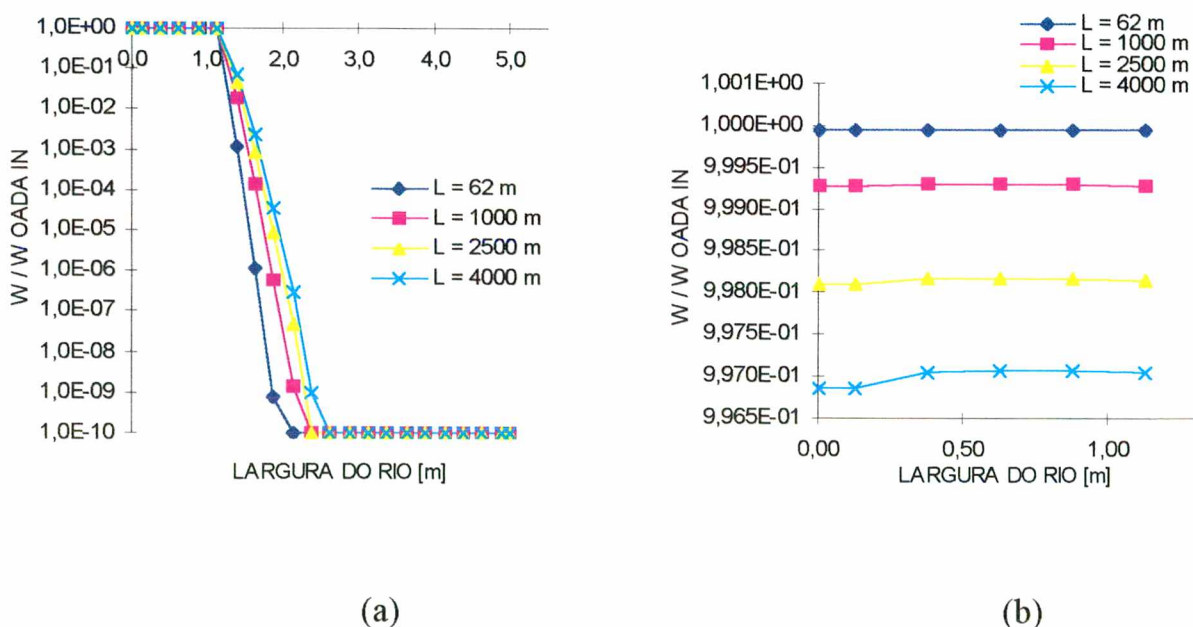


Figura 46 – Perfil de concentração do OADA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m.

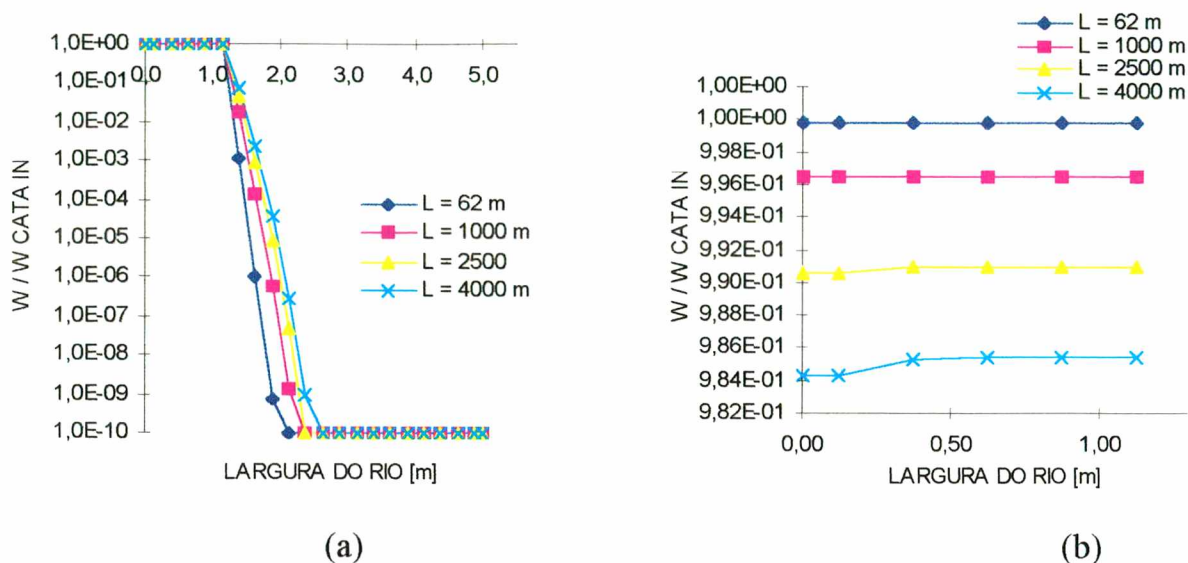


Figura 47 – Perfil de concentração do CATA - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m.

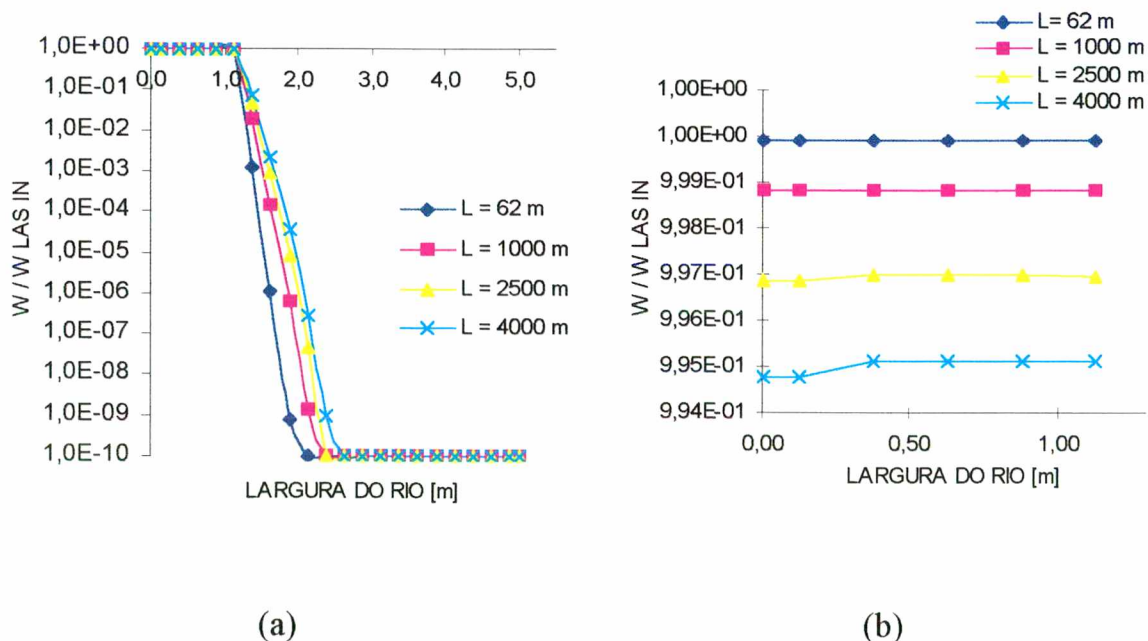


Figura 48 – Perfil de concentração do LAS - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m.

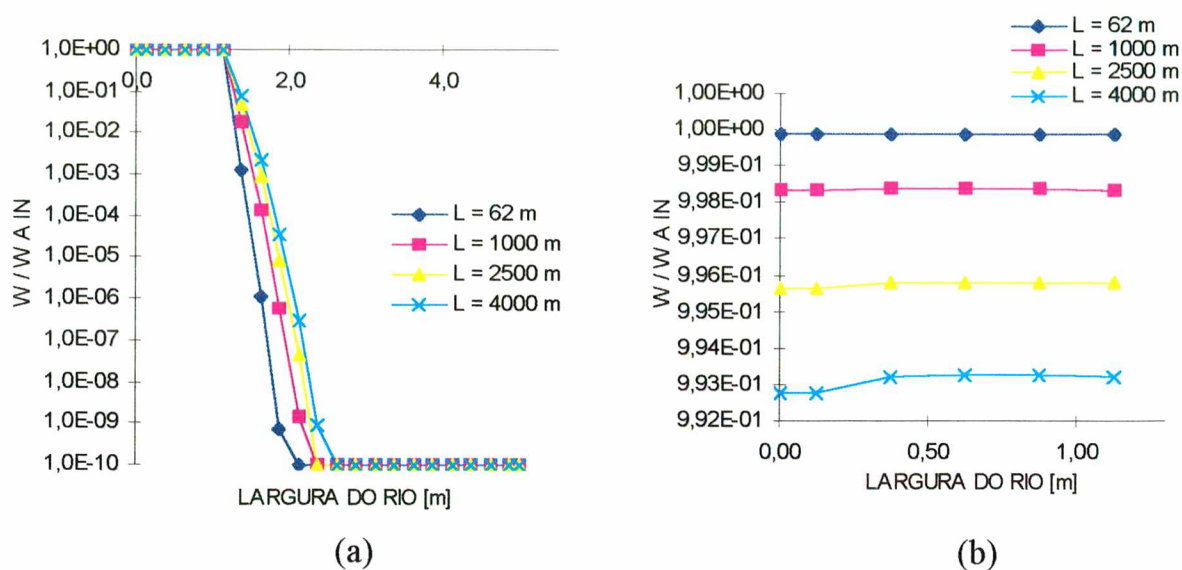


Figura 49 – Perfil de concentração da anilina - efluente bruto - para mistura rio/efluente 25%, com cinética de primeira ordem para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 1,25m.

Ao comparar os perfis de concentração adimensionalizada, para as diferentes regiões de misturas rio/efluente, considerando-se a cinética de primeira ordem, observa-se que eles são semelhantes, o que confirma que a diluição da espécie química não influencia a biodegradação para este modelo cinético.

Considerando-se o Modelo de Monod, para distâncias do despejo de efluente superiores a 2.000m, verifica-se que a biodegradabilidade, em todos os casos estudados, é maior quando se utiliza região de mistura rio/efluente de 100%, comparativamente a 50% e 25%.

Com o objetivo de avaliar a influência da vazão da corrente líquida sobre a biodegradabilidade, é estudada a descarga do efluente bruto para região de mistura rio/efluente de 100%, para vazões de 16.000, 12.000 e 8.000m³/h. Como as dimensões do rio são mantidas as mesmas, ocorre alteração na velocidade de escoamento e no volume de líquido no rio, o que leva a diferentes concentrações inicial da espécie (w_{lim}). As Figuras 50, 51, 52, 53 e 54 apresentam o perfil de vazão mássica da glicose, OADA, CATA, LAS e anilina, respectivamente, ao longo do comprimento do rio, para as cinéticas de Monod (a) e de primeira ordem (b). Para todas as vazões da corrente líquida estudadas, a biodegradabilidade é maior quando se emprega o Modelo de Monod.

Quando o modelo cinético de Monod é utilizado, podem ocorrer dois efeitos antagônicos. O primeiro, ao diminuir a vazão, a velocidade diminui, aumentando o tempo de residência, o que favorece a biodegradação. O outro, ao diminuir a vazão, diminui o volume do rio, o que determina um aumento na concentração da espécie química no rio (w_{lim}), provocando uma redução na taxa de biodegradação devido a um aumento no denominador da Equação (9).

Para as vazões de 16.000, 12.000 e 8.000m³/h estudadas neste trabalho, considerando ambas as cinéticas de biodegradação, modelo de primeira ordem e de Monod, quanto menor a vazão de corrente líquida, maior é a biodegradabilidade. Nestes casos, o efeito predominante é o aumento do tempo de residência, favorecendo a biodegradação.

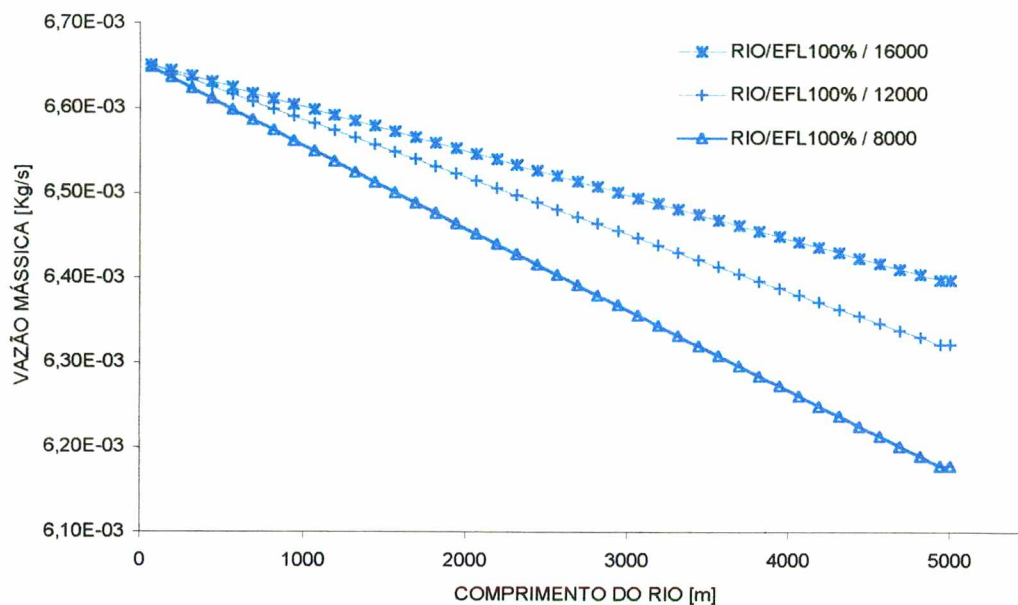


Figura 50a – Perfil de vazão mássica da glicose – efluente bruto - com cinética de Monod para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida.

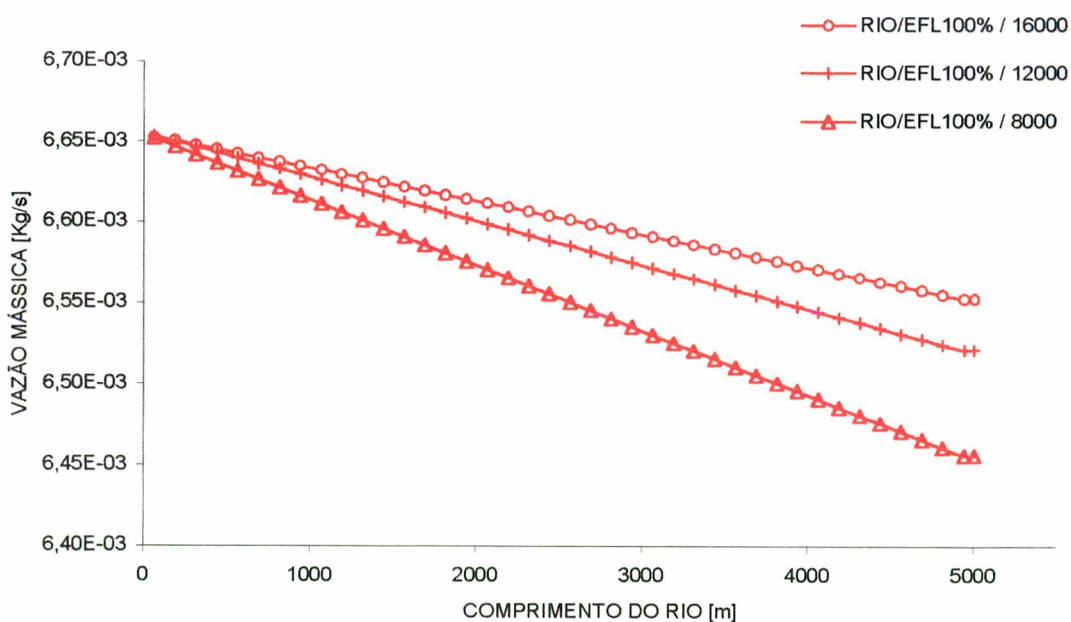


Figura 50b – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida.

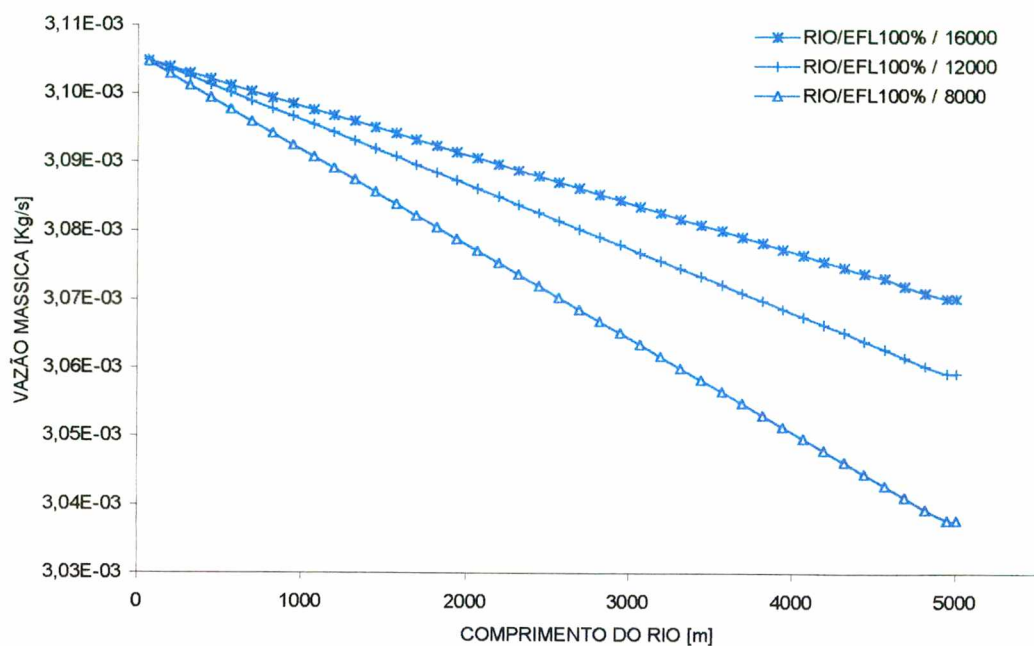


Figura 51a – Perfil de vazão mássica do OADA - efluente bruto - com cinética de Monod para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida.

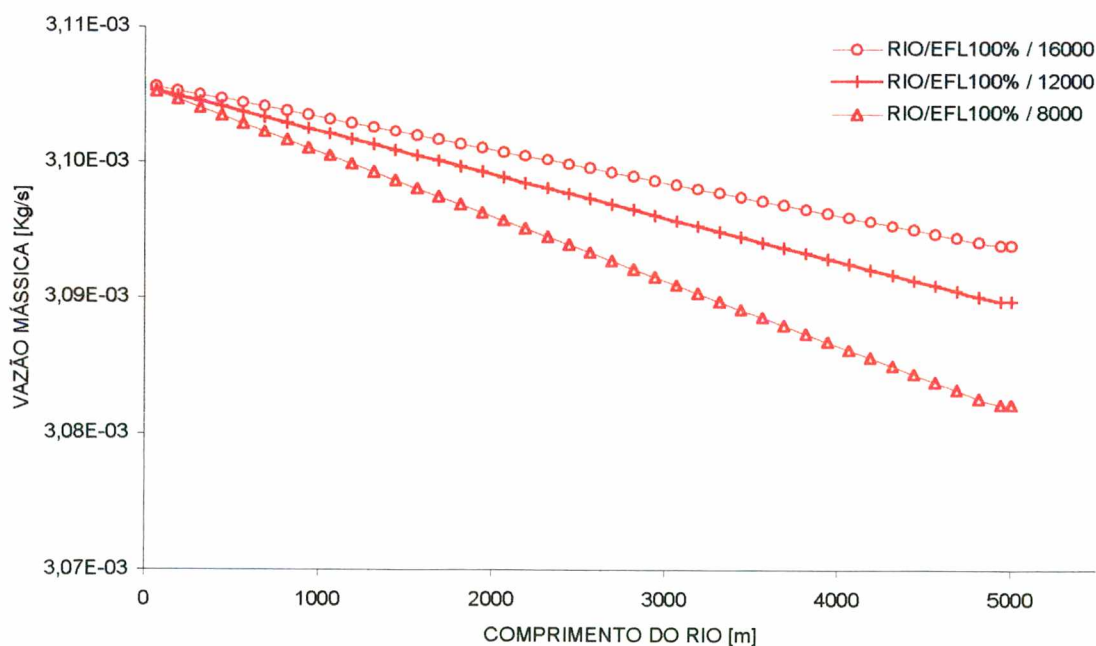


Figura 51b – Perfil de vazão mássica do OADA - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida.

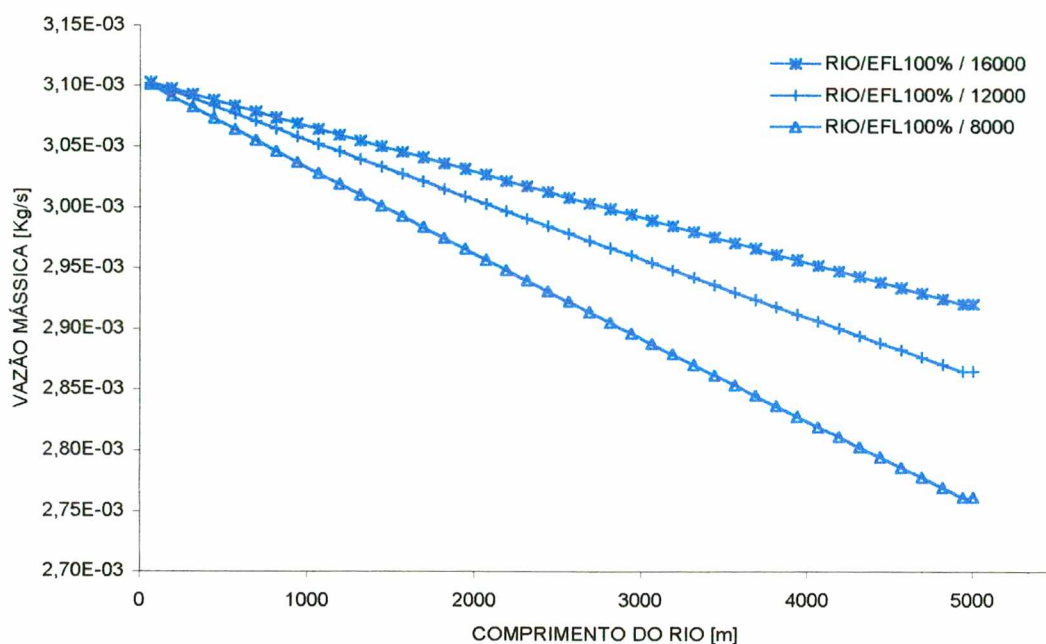


Figura 52a – Perfil de vazão mássica do CATA - efluente bruto - com cinética de Monod para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida.

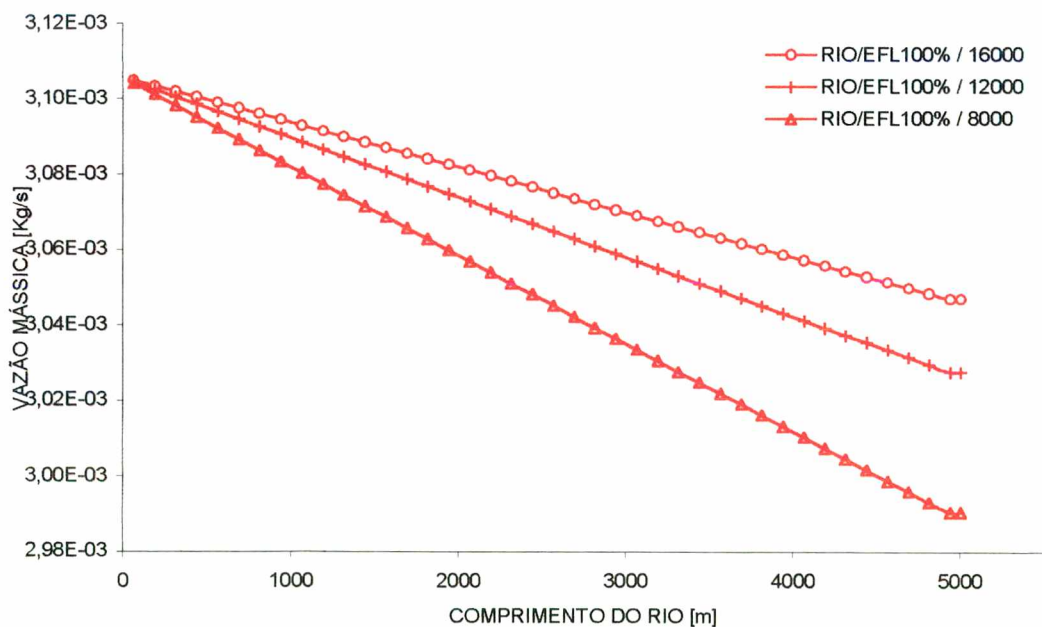


Figura 52b – Perfil de vazão mássica do CATA - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida.

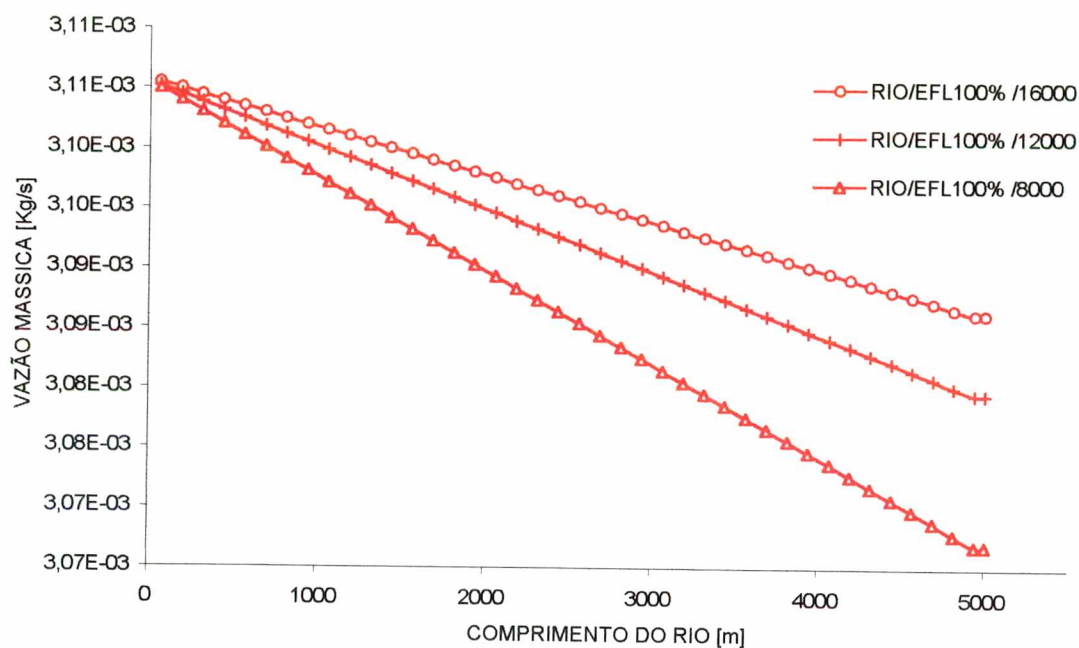


Figura 53 – Perfil de vazão mássica do LAS - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida.

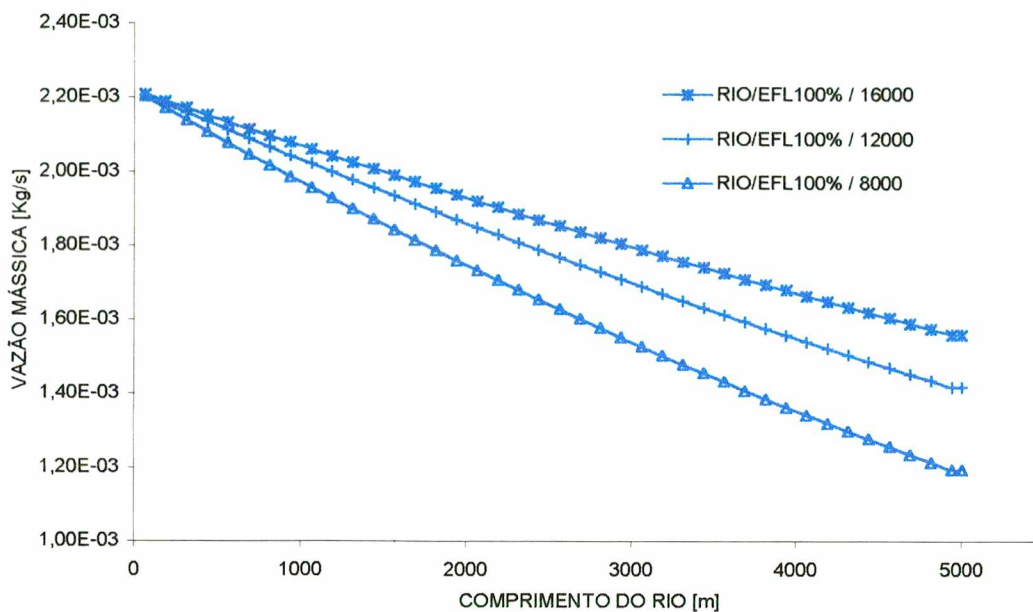


Figura 54a – Perfil de vazão mássica da anilina - efluente bruto - com cinética de Monod para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida.

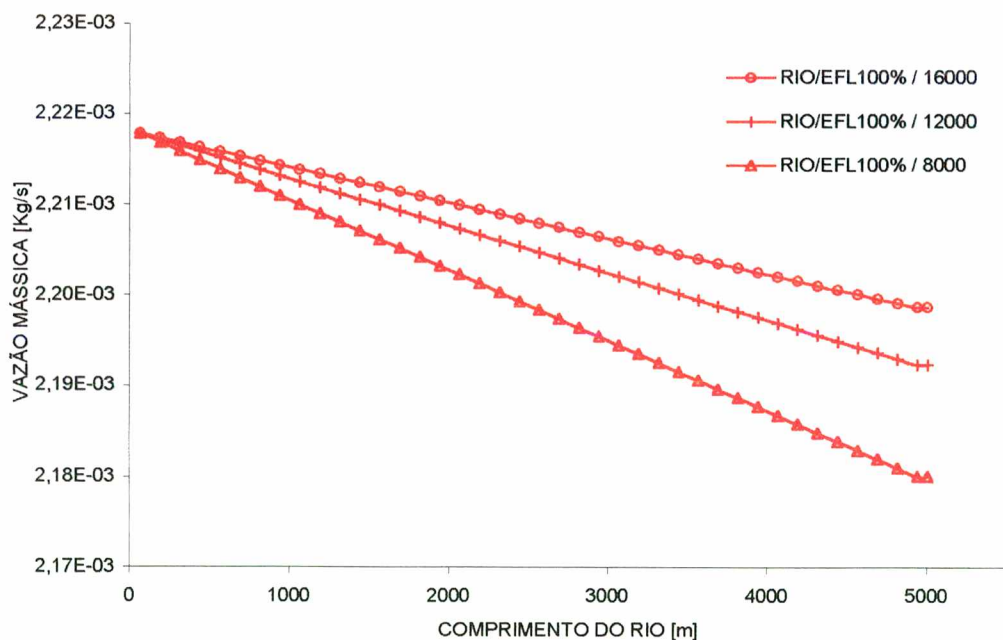


Figura 54b – Perfil de vazão mássica da anilina - efluente bruto - com cinética de primeira ordem para mistura rio/efluente 100% e diferentes vazões da corrente líquida.

A biodegradabilidade das espécies químicas, para as diferentes vazões de corrente líquida, considerando os modelos cinéticos de Monod e de primeira ordem, para 4.000m do local de descarga e para as regiões de mistura 100%, 50% e 25% é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Biodegradabilidade das espécies químicas para diferentes vazões de corrente líquida.

Espécies químicas	Vazão de 16.000m ³ /h		Vazão de 12.000m ³ /h		Vazão de 8.000m ³ /h	
	Monod	Primeira Ordem	Monod	Primeira Ordem	Monod	Primeira Ordem
Glicose	3,1%	1,2%	4,0%	1,6%	5,8%	2,4%
OADA	0,9%	0,3%	1,2%	0,4%	1,7%	0,6%
CATA	4,8%	1,5%	6,3%	2,0%	9,1%	3,0%
LAS		0,5%		0,7%		1,0%
anilina	24%	0,7%	30,2%	0,9%	39%	1,4%

Uma expansão do domínio de cálculo é realizada a fim de se verificar a influência do comprimento do rio sobre a biodegradabilidade e a influência da condição de contorno de saída sobre a solução do problema. Para isto, é estudada a descarga do efluente bruto para regiões de mistura rio/efluente 100%, para um comprimento do rio de 15.000m.

Os perfis de vazão mássica para as diferentes espécies, glicose, OADA, CATA, LAS e anilina, para os dois modelos cinéticos, estão demonstrados nas Figura 55, 56, 57, 58, e 59, respectivamente. Comparando-se os resultados obtidos para o comprimento do rio de 15.000m, com os apresentados nas Figuras 18, 19, 20, 21 e 22, para o comprimento do rio de 5.000m, observa-se que a condição de contorno imposta à saída do domínio de cálculo não interfere na solução, pois obtém-se praticamente os mesmos valores de vazão mássica do poluente para uma dada distância do despejo, considerando-se o rio com 5.000 ou 15.000m.

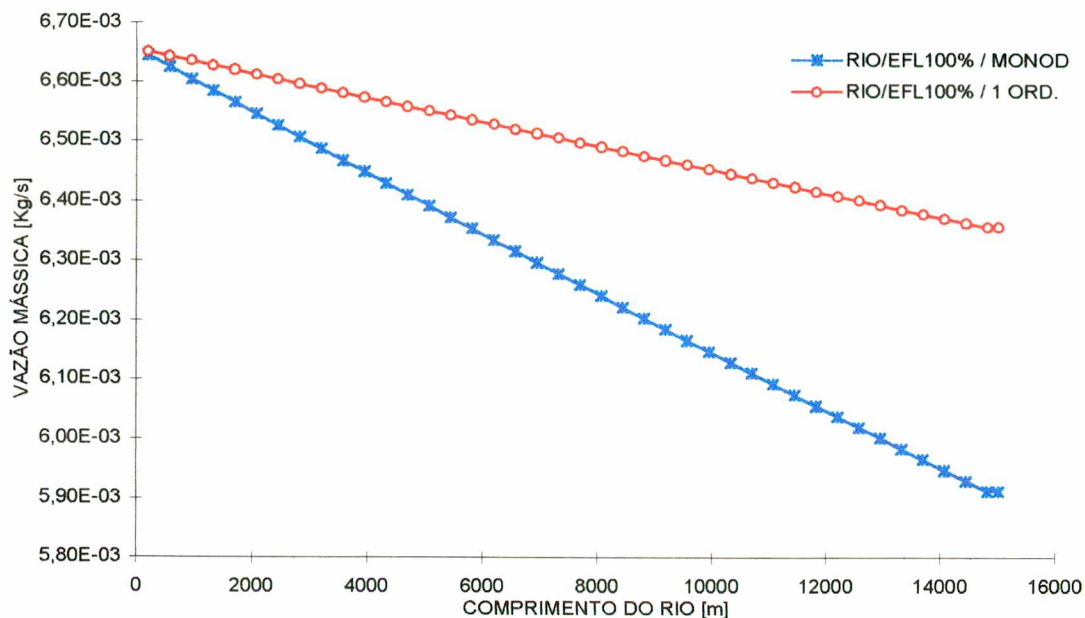


Figura 55 – Perfil da vazão mássica para glicose - efluente bruto – para mistura rio/efluente 100%, com diferentes cinéticas para comprimento do rio de 15.000m.

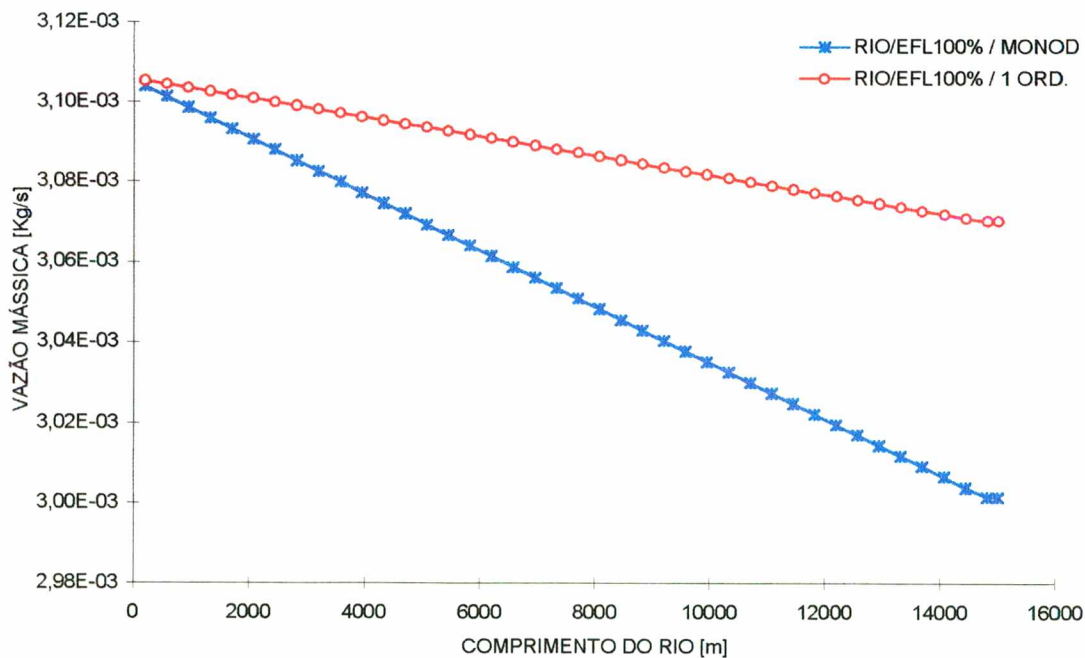


Figura 56 – Perfil da vazão mássica do OADA - efluente bruto – para mistura rio/efluente 100%, com diferentes cinéticas para comprimento do rio de 15.000m.

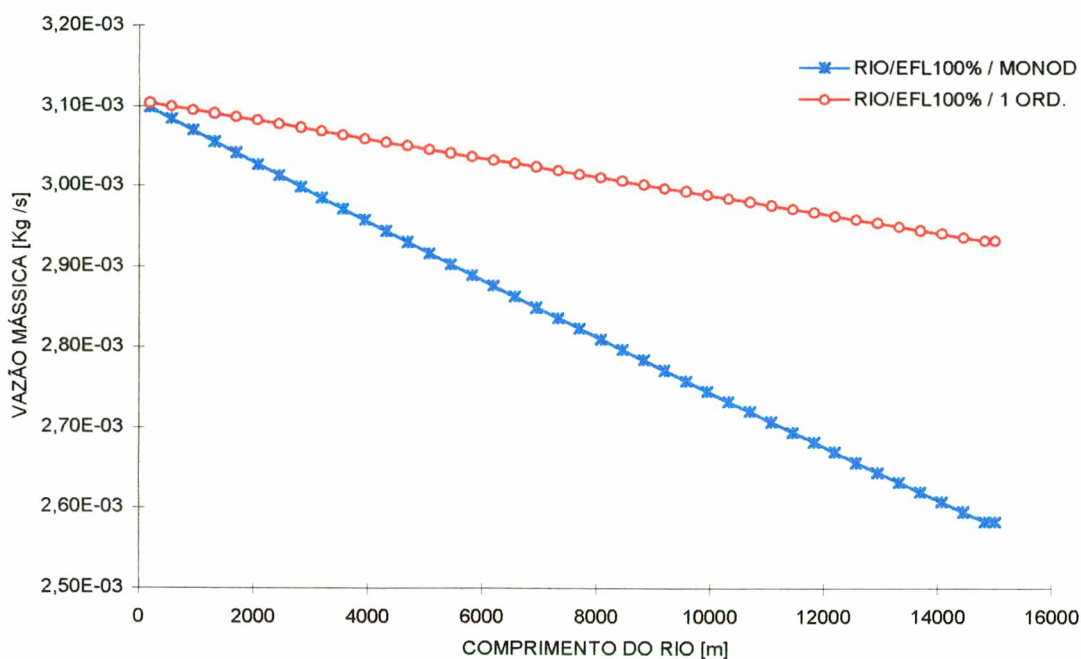


Figura 57 – Perfil da vazão mássica do CATA - efluente bruto – para mistura rio/efluente 100%, com diferentes cinéticas para comprimento do rio de 15.000m.

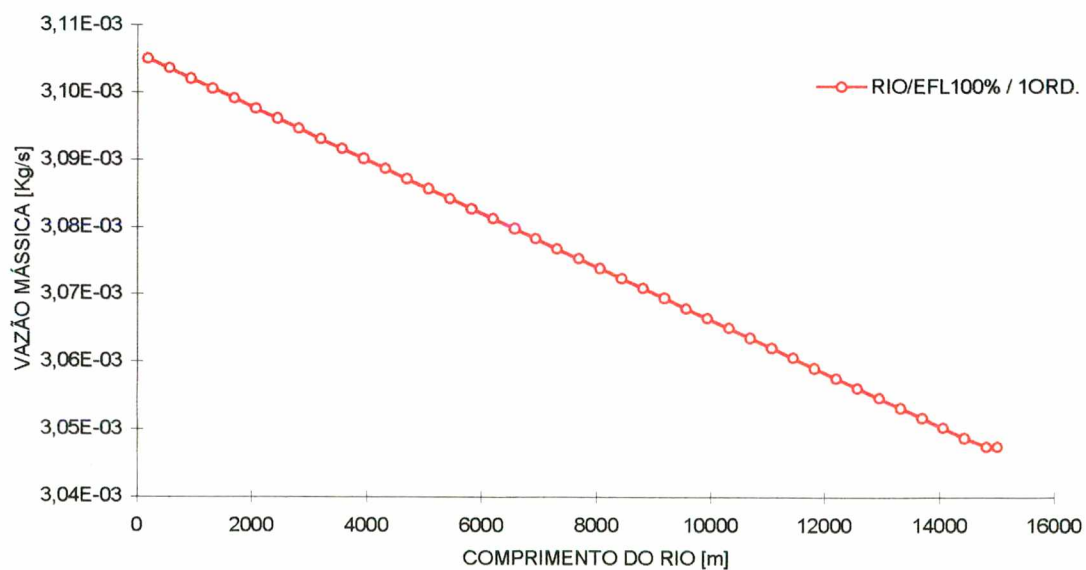


Figura 58 – Perfil da vazão mássica do LAS - efluente bruto – para mistura rio/efluente 100%, com cinética de primeira ordem para comprimento do rio de 15.000m.

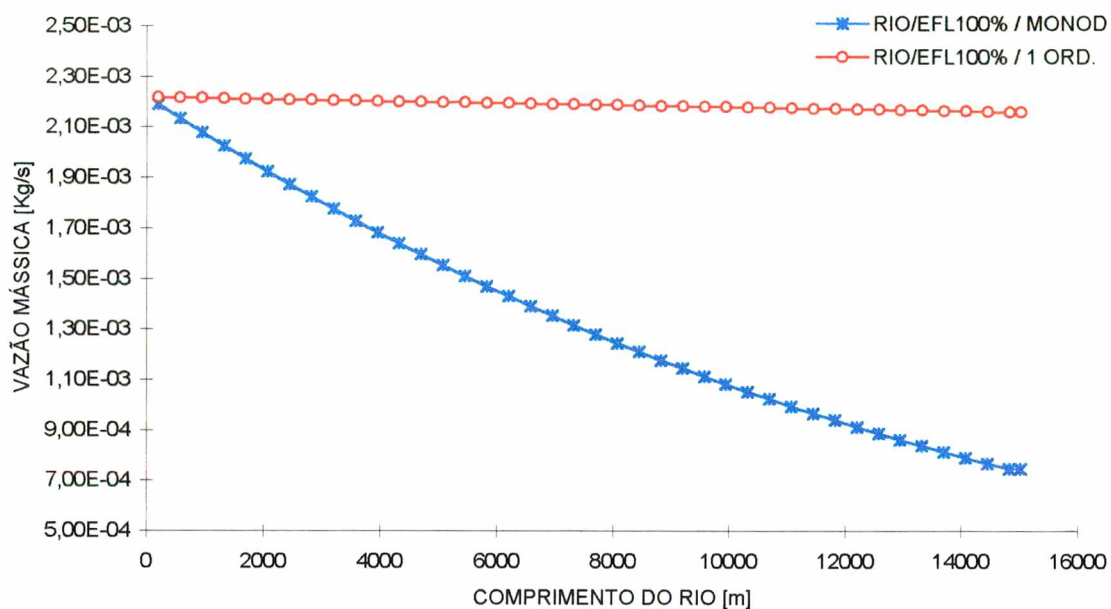


Figura 59 – Perfil da vazão mássica da anilina - efluente bruto – para mistura rio/efluente 100%, com diferentes cinéticas para comprimento do rio de 15.000m.

A biodegradabilidade das espécies químicas, para 14000 m do local do despejo do efluente, para cinética de Monod é: glicose – 10% , OADA – 3,1%, CATA – 15% e anilina – 63% e para a cinética de primeira ordem é: glicose – 4%, OADA – 1,5%, CATA – 5,1% , LAS – 1,7% e anilina – 2,4%.

Conforme se pode verificar, em todos os casos estudados do efluente bruto, quanto maior a distância do despejo de efluente, maior é a biodegradabilidade do poluente.

4.2.3 Resultados obtidos para a descarga de efluente tratado.

Com o objetivo de avaliar a biodegradabilidade de um efluente tratado, é estudada a descarga deste em um rio, com a vazão de $16.000\text{m}^3/\text{h}$, com diferentes regiões de misturas rio/efluente – 100% , 50% e 25% – e para os dois modelos cinéticos, de Monod e primeira ordem, considerando-se o comprimento do rio de 5.000m.

Os perfis de vazão mássica para as espécies químicas glicose, OADA, CATA, LAS e anilina são mostrados nas Figuras 60, 61, 62, 63 e 64, respectivamente.

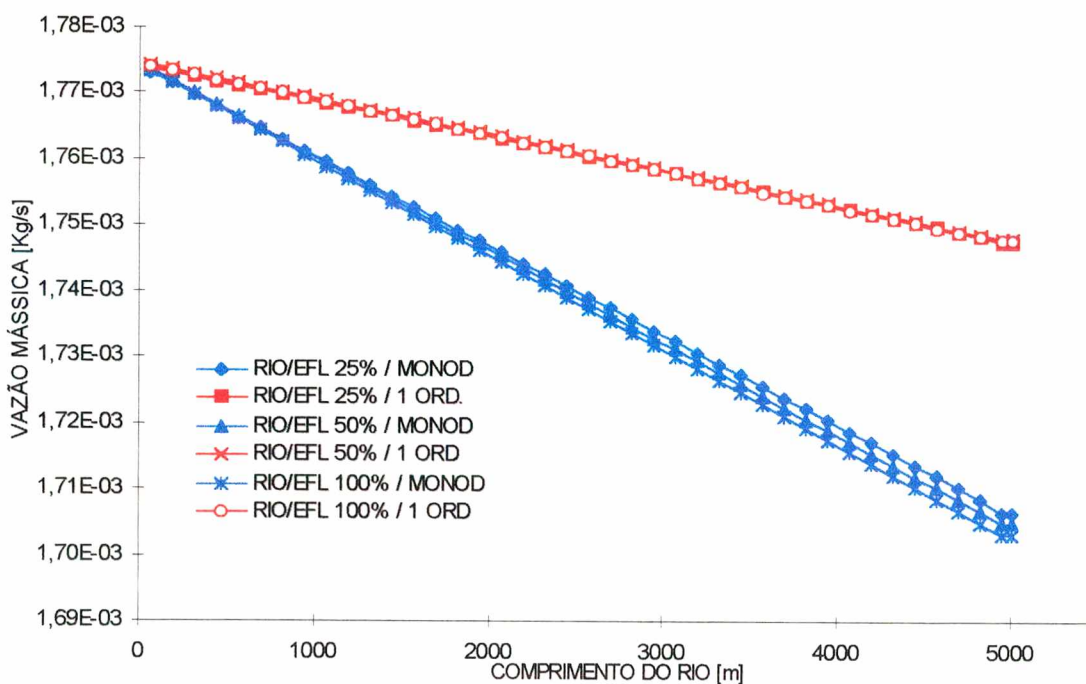


Figura 60 – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas.

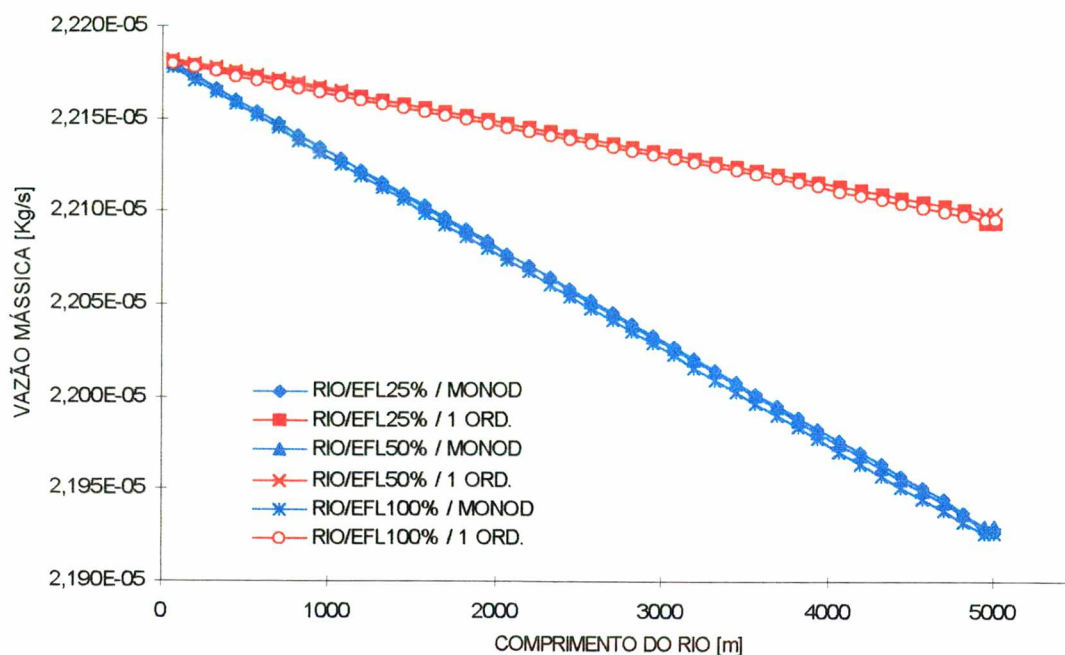


Figura 61 – Perfil de vazão mássica do OADA - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas.

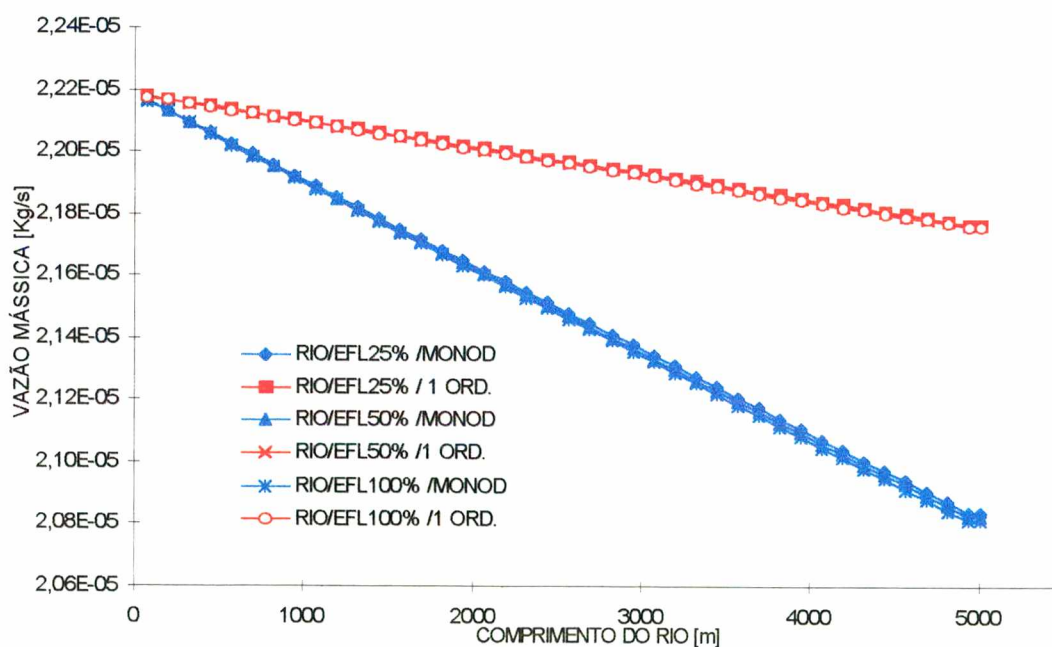


Figura 62 – Perfil de vazão mássica do CATA - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão $16.000\text{m}^3/\text{h}$, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas.

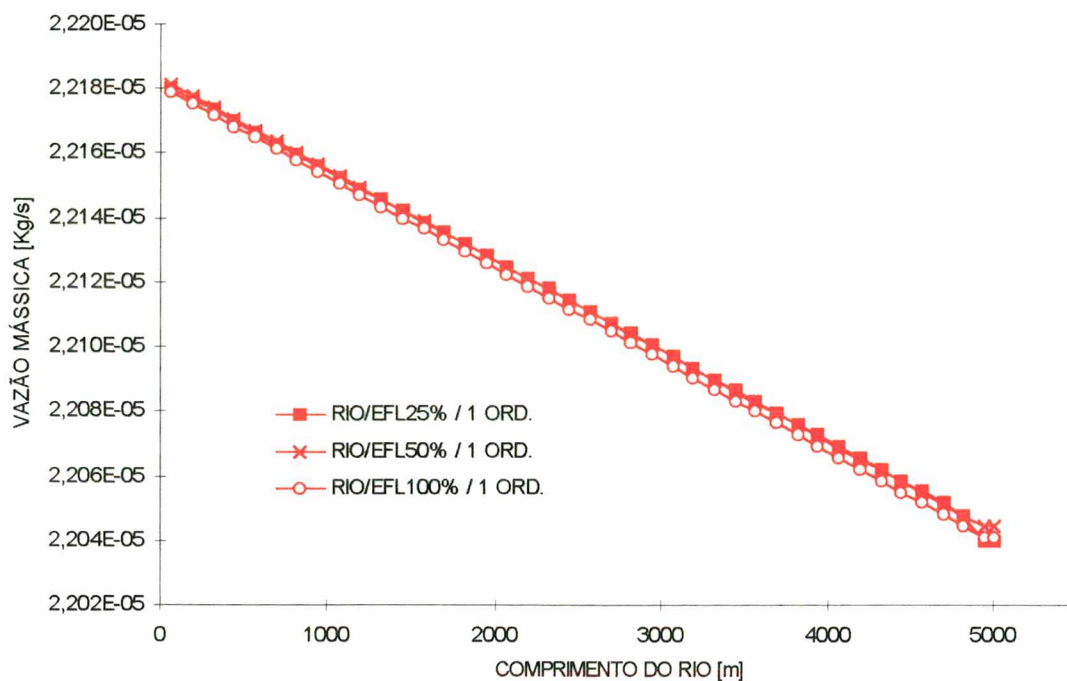


Figura 63– Perfil de vazão mássica do LAS - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão 16.000m³/h, para diferentes misturas rio/efluente e cinética de primeira ordem.

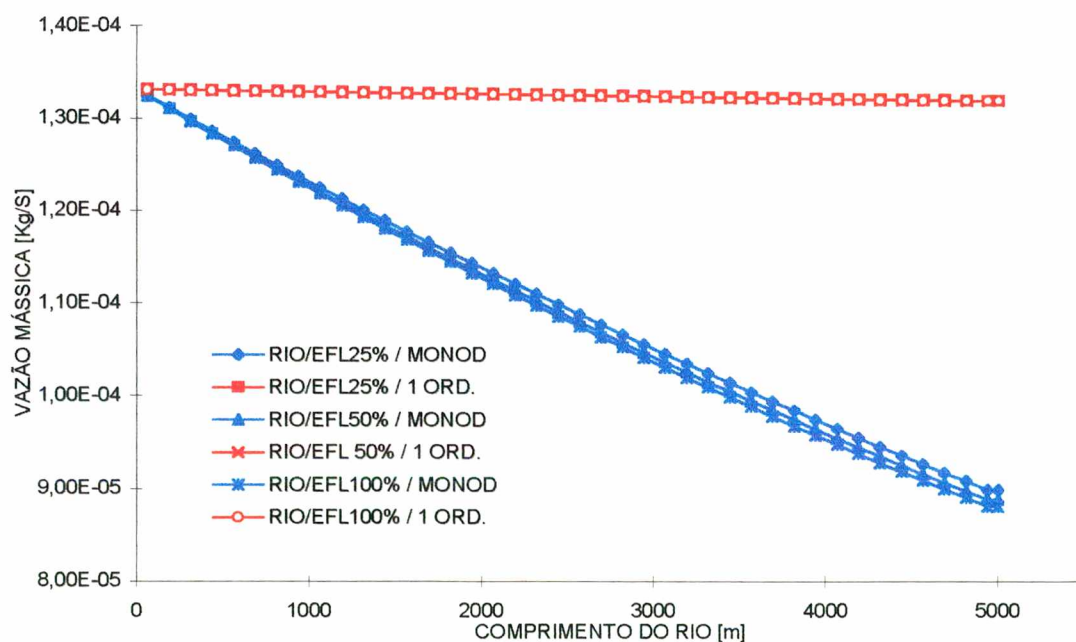


Figura 64 – Perfil de vazão mássica da anilina - efluente tratado - para comprimento de 5.000m, vazão 16.000m³/h, para diferentes misturas rio/efluente e diferentes cinéticas.

Nas Figura 61, 62 e 63 pode-se observar que os perfis de vazão mássica para as diferentes regiões de mistura rio/efluente são praticamente coincidentes, tanto para cinéticas de Monod como para de primeira ordem, sendo que a biodegradabilidade diminui quanto maior a distância do ponto de despejo do efluente. Isto acontece porque, sendo muito baixa a concentração do efluente tratado, a ordem de grandeza com relação ao K_I é muito inferior, tornando o termo do denominador da Equação (9) uma constante, o que torna o modelo cinético de Monod semelhante a um modelo de primeira ordem.

Para os casos da glicose (Figura 60) e anilina (Figura 64) se observa um comportamento típico de cinética de Monod. No primeiro caso, a concentração da glicose é mais elevada que as demais espécies químicas. No segundo caso, o valor de K_I é muito menor, quando comparado com as outras espécies químicas estudadas, fazendo com que a presença da concentração, ainda que baixa, no denominador da Equação (9), seja importante.

As Figuras 65, 66, 67 e 68 apresentam os perfis de concentração adimensionalizada para as espécies químicas, glicose, OADA, CATA e anilina, respectivamente, considerando-se o Modelo de Monod e a mistura rio/efluente de 50%. Conforme se pode verificar, quanto maior a distância do ponto de despejo de efluente, menor é a concentração de todas as espécies químicas estudadas.

Na margem do rio, estas concentrações são menores, pois o tempo de residência é maior, aumentando a degradabilidade, devido à menor velocidade do escoamento nestas posições.

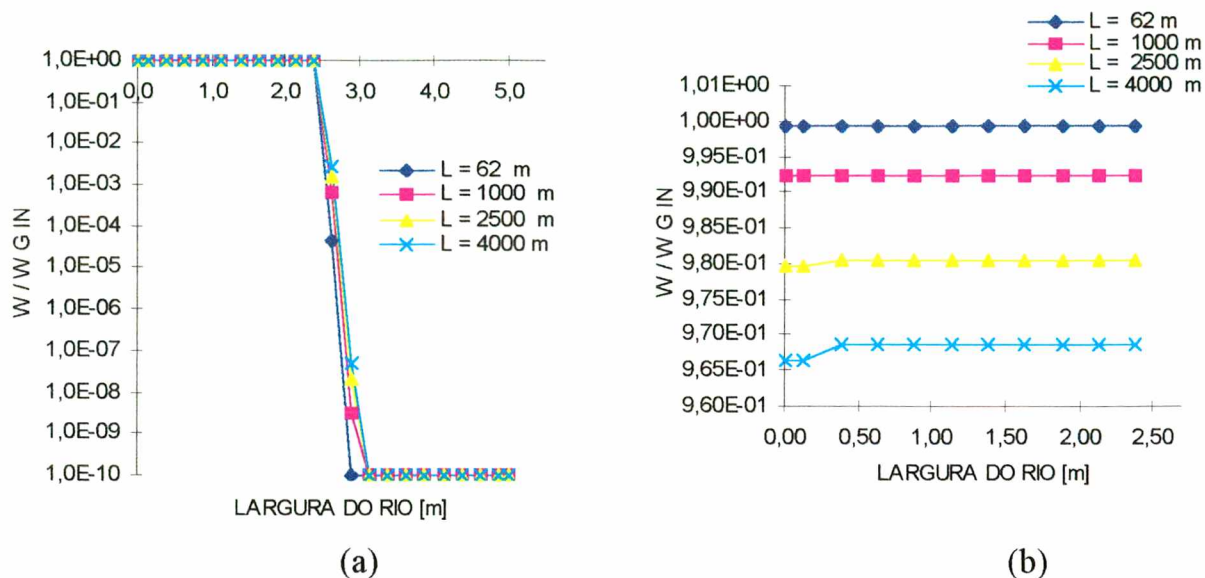


Figura 65 – Perfil de concentração da glicose - efluente tratado - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

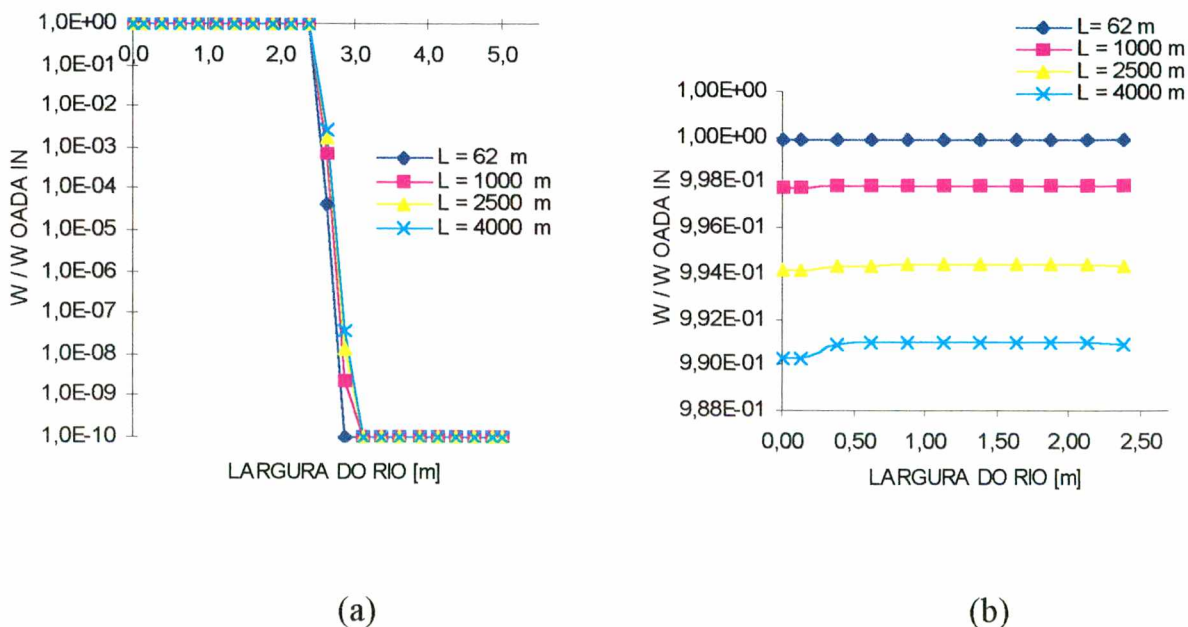


Figura 66 – Perfil de concentração do OADA - efluente tratado - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

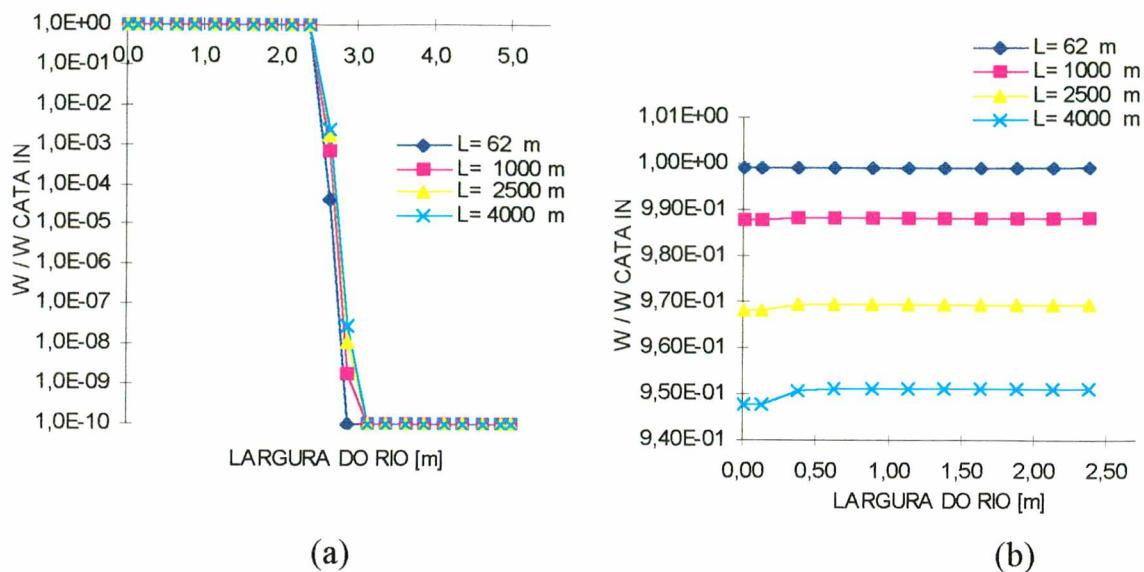


Figura 67 – Perfil de concentração do CATA - efluente tratado - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

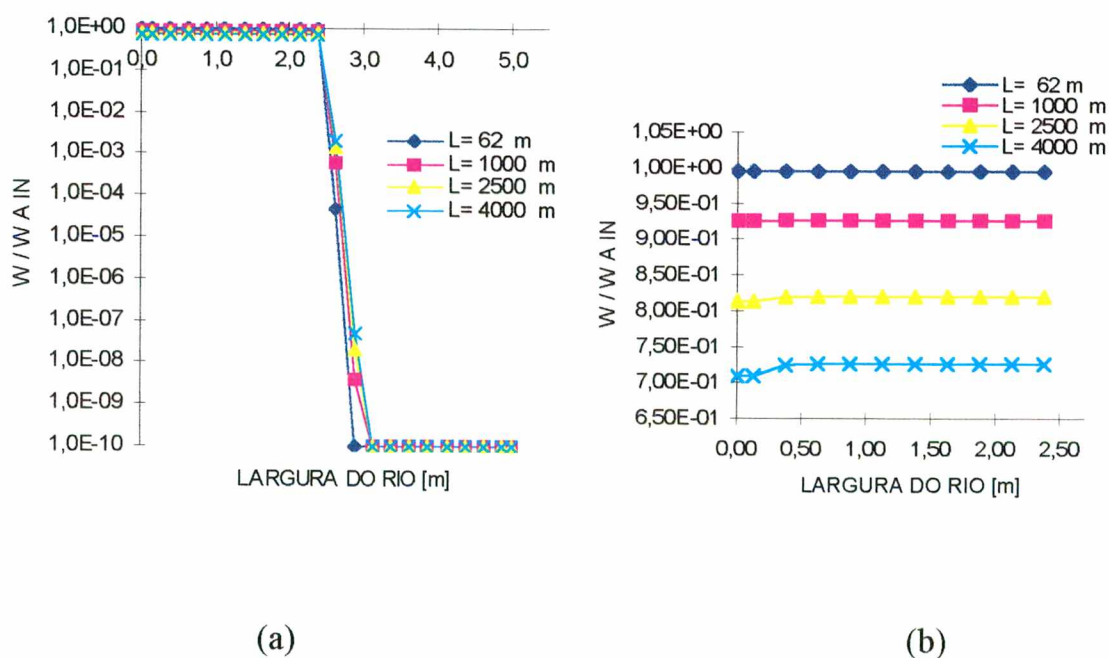


Figura 68 – Perfil de concentração da anilina - efluente tratado - para mistura rio/efluente 50%, com cinética de Monod para diferentes seções do rio. Distância da margem: (a) 5,0m e (b) 2,5m.

Os perfis de concentração adimensionalizada para as regiões de misturas rio/efluente de 100% e 25% não são apresentados visto que, quando se trata de cinética de primeira ordem, os perfis são praticamente iguais aos já descritos para o efluente bruto. Mesmo para a glicose e a anilina, a diferença entre os perfis é imperceptível.

Para a cinética de primeira ordem, os perfis de concentração adimensionalizada são idênticos aos apresentados para o efluente bruto.

A biodegradabilidade das espécies químicas, considerando-se o Modelo de Monod, para 4.000m do local de descarga e para região de mistura rio/efluente 100%, é: glicose 3,3%, OADA 0,9%, CATA 4,9% e anilina 28,5%. Para região de mistura rio/efluente 50% é: glicose 3,2%, OADA 0,9%, CATA 4,9% e anilina 27,9%. Para a região mistura 25% é: glicose 3,1%, OADA 0,9%, CATA 4,9% e anilina 27,2%.

Utilizando-se o modelo de primeira ordem, para todas as misturas, a biodegradabilidade das espécies químicas é igual e apresenta o seguinte índice: glicose 1,2%, OADA 0,3%, CATA 1,5%, LAS 0,5% e anilina 0,7%.

Um resumo da biodegradabilidade das espécies químicas que representam o efluente da indústria têxtil, para os casos estudados, está demonstrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Biodegradabilidade das espécies químicas – efluente bruto e tratado – para comprimento de 4.000m, para diferentes cinéticas e misturas rio/efluente.

Espécies Químicas	Efluente Bruto				Efluente Tratado			
	Monod			Primeira ordem	Monod			Primeira ordem
	Misturas Rio/Efluente				Misturas Rio/Efluente			
	100%	50%	25%	100%,50% e 25%	100%	50%	25%	100%,50% e 25%
Glicose	3,1%	2,9%	2,6%	1,2%	3,3%	3,2%	3,1%	1,2%
OADA	0,9%	0,9%	0,8%	0,3%	0,9%	0,9%	0,9%	0,3%
CATA	4,8%	4,6%	4,3%	1,5%	4,9%	4,9%	4,9%	1,5%
LAS				0,5%				0,5%
Anilina	24%	21%	17%	0,7%	28,5%	27,9%	27,2%	0,7%

4.3 RESULTADOS OBTIDOS COM A DESCARGA DE DOIS EFLUENTES .

Em virtude das indústrias têxteis estarem instaladas em regiões bastante próximas, como é o caso da bacia do rio Itajaí-Açú, é importante considerar-se a possibilidade de lançamento de mais de um efluente em um mesmo manancial hídrico.

Diante disto, é estudada a descarga de dois efluentes, representados por uma única espécie química, em dois pontos diferentes do rio. A distância entre os dois despejos é de 4.000m; a mistura rio/efluente, para ambas as descargas, é de 100%. A espécie química estudada é a glicose. As soluções são obtidas através da utilização dos dois modelos cinéticos.

As Figuras 69 e 70 apresentam o perfil de vazão mássica e de concentração da glicose, respectivamente, ao longo do comprimento do rio, para o efluente bruto. Mais uma vez pode-se observar que, quando é utilizado o Modelo de Monod, o aumento de concentração reduz a biodegradabilidade da espécie química, pois esta, que para um único despejo é de 7,5 % (para um comprimento de 10.000 m), passa a ser 6,7 % .

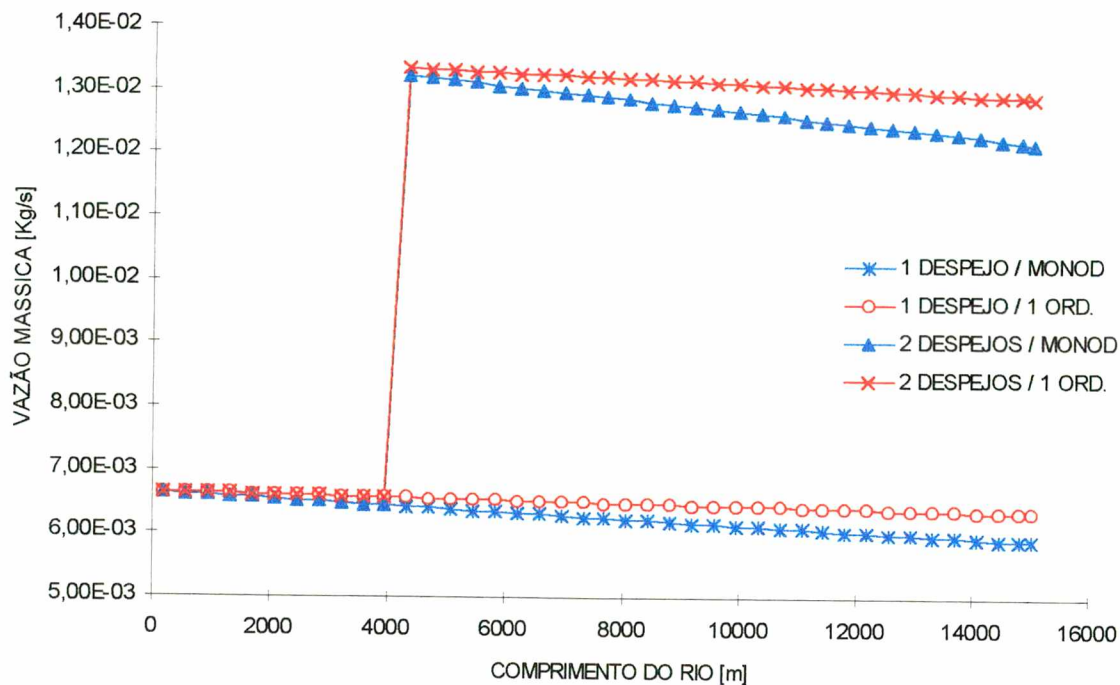


Figura 69 – Perfil de vazão mássica da glicose – efluente bruto - para um e dois despejos.

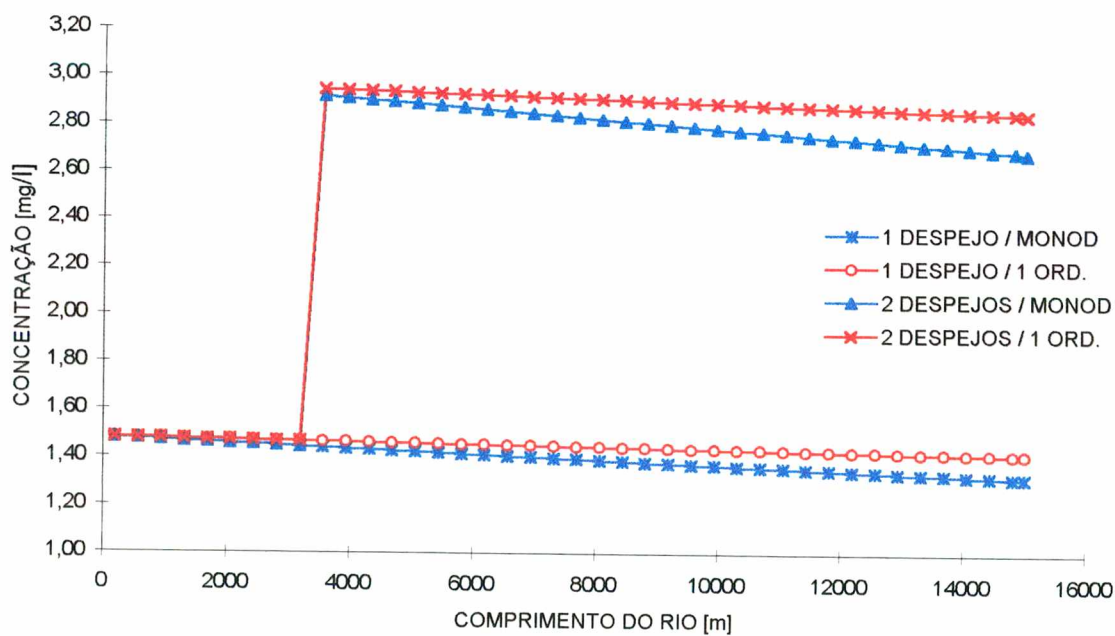


Figura 70 – Perfil de concentração da glicose – efluente bruto - para um e dois despejos.

O perfil de vazão mássica e de concentração da glicose, para o efluente tratado, são apresentados nas Figuras 71 e 72, respectivamente. No caso do efluente tratado, para um comprimento de 10.000m, a biodegradabilidade é de 8,0 % para um único despejo e 7,7 % para dois despejos.

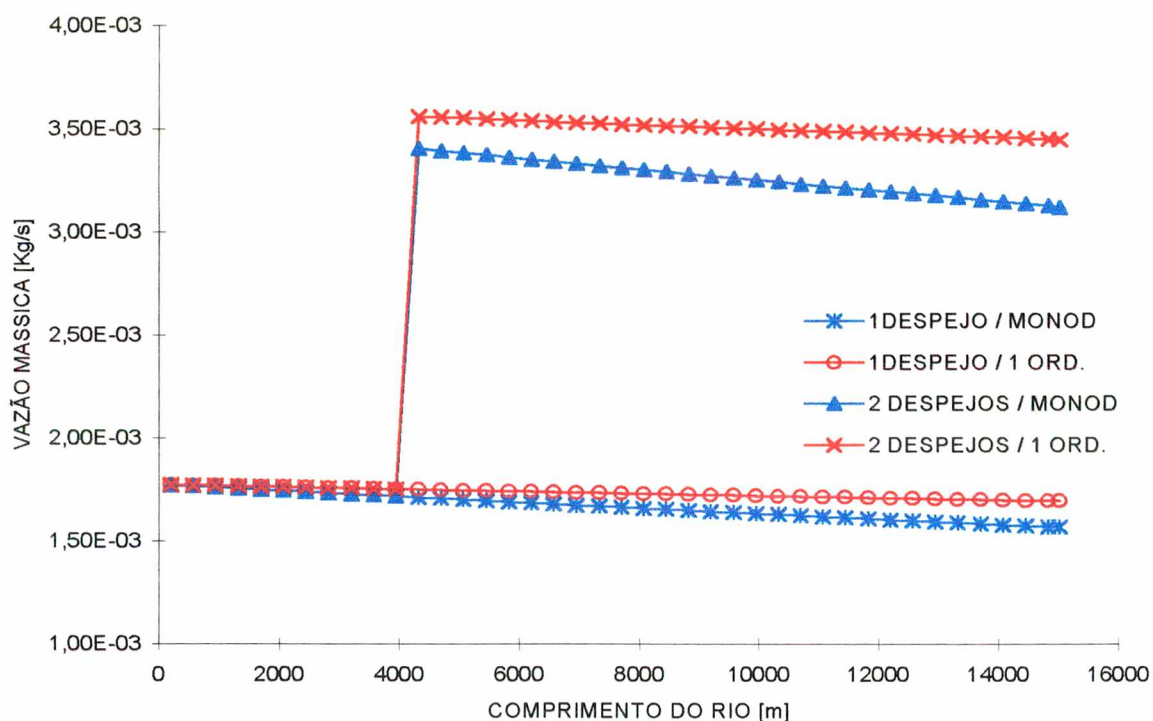


Figura 71 – Perfil de vazão mássica da glicose - efluente tratado- para um e dois despejos.

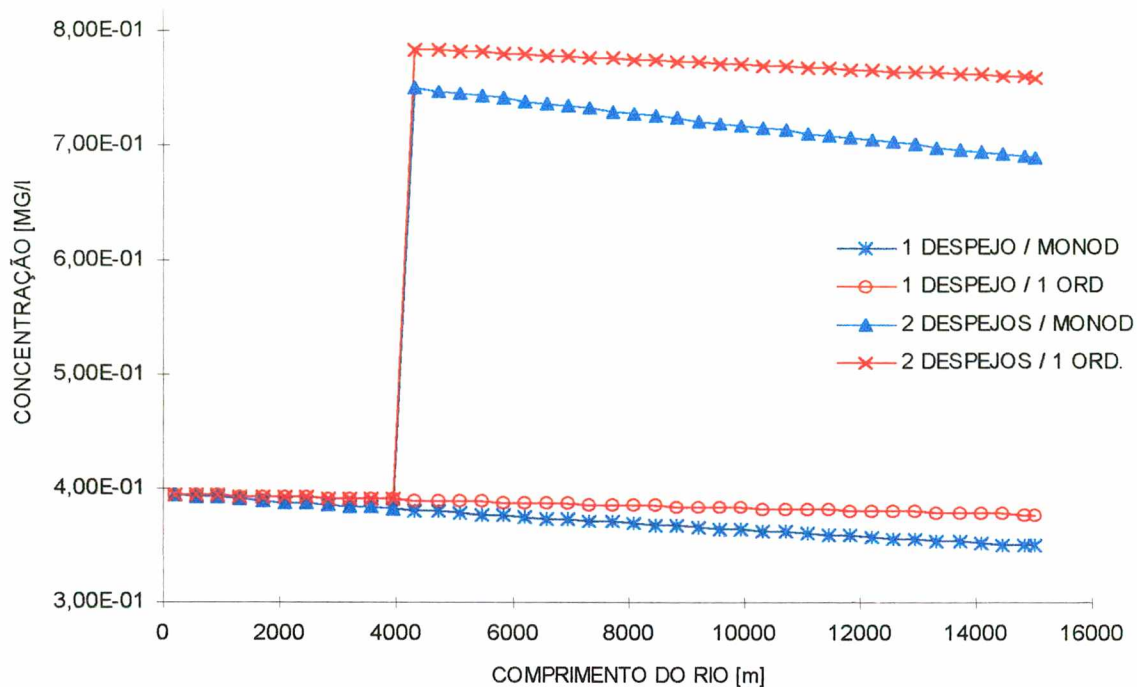


Figura 72 – Perfil de concentração da glicose - efluente tratado - para um e dois despejos.

Para a cinética de primeira ordem, para todos os casos, efluente tratado e bruto, a biodegradabilidade para uma distância de 10.000 m do despejo do efluente é de 2,9%.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No desenvolvimento do presente trabalho, que tem por objetivo principal o estudo da poluição de rios por descarga de efluente líquido industrial, através de uma metodologia numérica, são resolvidas simultaneamente as equações de conservação da massa, quantidade de movimento e espécie química.

A modelagem do problema físico, utilizada para conhecer os campos de velocidade, concentração e vazão mássica ao longo do comprimento do rio, considera que o escoamento é laminar, bidimensional e isotérmico, e que o fluido é newtoniano incompressível. A metodologia numérica utilizada é o Método de Volumes Finitos, com o arranjo de variáveis co-localizadas e função da interpolação WUDS.

Para avaliar a metodologia utilizada neste trabalho, é resolvido o problema da descarga contínua de efluentes em rios proposto por Roldão *et al.* (1991), sendo os resultados obtidos comparados com dados analíticos e com outros esquemas numéricos.

Com relação ao método analítico, observa-se que os resultados obtidos com as malhas 60x30 e 80x30 apresentam excelente concordância. O desvio máximo relativo à solução analítica entre a formulação proposta no trabalho e os métodos numéricos apresentados por Roldão *et al.* (1991), para um mesmo tamanho de malha, é de 6,5% para a malha 40x20; 17% para QUAL2E e 3,2% para QUICKEST. Para malhas mais refinadas (60x30 e 80x30), o desvio máximo relativo é inferior a 2,5%.

Estes resultados indicam que a metodologia empregada fornece resultados bastante precisos para a avaliação de problemas de descarga contínua de poluentes solúveis biodegradáveis em rio.

Após avaliada a metodologia, é estudada a descarga de um efluente bruto da indústria têxtil, com vazão de 160 m³/h em um rio com vazão de 16.000m³/h, para diferentes regiões de misturas rio/efluente (100%, 50% e 25%) e para os modelos cinéticos de primeira ordem e Monod, chegando-se as conclusões que seguem.

Em qualquer situação e utilizando-se qualquer dos modelos cinéticos, a vazão mássica de poluente diminui gradativamente ao longo do comprimento do rio.

Para a cinética de primeira ordem, a vazão mássica em qualquer ponto do rio independe da região de mistura rio/efluente, enquanto que, para a cinética de Monod, a vazão mássica de um componente numa dada posição do rio é menor à medida que a fração mássica do poluente diminui, ou seja, quanto maior sua diluição.

A biodegradabilidade das espécies químicas, nos casos estudados, é sempre maior quando utilizado o Modelo de Monod, em relação ao modelo de primeira ordem.

A biodegradação da anilina é elevada. Considerando-se o Modelo de Monod, a anilina degrada, em um comprimento de 5.000m, 24% de sua carga inicial para a região de mistura rio/efluente 100%. Ainda considerando o mesmo modelo, a espécie que menos degrada é o OADA, que tem uma redução de apenas 0,9% de sua carga inicial para a região de mistura rio/efluente 100%.

Para o modelo de primeira ordem, a espécie química que mais degrada é o CATA, com uma redução de 1,5% de sua carga inicial, e a que menos degrada é o OADA, com 0,3% de redução. Estes resultados decorrem dos coeficientes adotados nos modelos cinéticos.

No Modelo Cinético de Monod, a anilina, apesar de possuir uma velocidade máxima de biodegradação ($R_{\max A}$ igual a $1,670 \text{ E-}07 \text{ Kg/m}^3\text{s}$) semelhante às demais espécies, possui a constante de meia saturação (K_A igual a $2,19 \text{ E-}03 \text{ Kg/m}^3$) baixa em relação a elas, o que torna maior sua taxa de biodegradação. No que se refere ao OADA, além desta espécie possuir uma menor velocidade máxima de biodegradação ($R_{\max OADA}$ igual a $6,944 \text{ E-}08 \text{ Kg/m}^3\text{s}$), possui uma constante de meia saturação (K_{OADA} igual a $3,30 \text{ E-}02 \text{ Kg/m}^3$) elevada, o que reduz consideravelmente sua taxa de biodegradação, comparada com as das demais espécies.

Considerando o modelo de primeira ordem, a degradabilidade da espécie química CATA é maior e da espécie OADA é menor, uma vez que aquela é a que possui a maior constante de taxa (k_{CATA} igual a $3,47 \text{ E-}06 \text{ s}^{-1}$), enquanto que esta possui a menor (k_{OADA} igual a $6,94 \text{ E-}07 \text{ s}^{-1}$).

Para regiões de misturas rio/efluente 50% e 25% verifica-se, em todos os casos, a presença de uma pequena dispersão transversal. Esta, contudo, não é afetada pelas

espécies químicas e tampouco pela cinética de biodegradação, mas apenas pela concentração das espécies químicas na região de mistura rio/efluente. Na região de mistura de 25%, esta dispersão é mais significativa.

Os perfis de concentração adimensionalizada de uma dada espécie química, para as diferentes regiões de mistura rio/efluente, são, em todos os casos estudados, iguais para a cinética de primeira ordem, o que significa que a biodegradabilidade da espécie química independe da mistura. Já para o Modelo de Monod, nas distâncias a partir do despejo de efluentes superiores a 2.000m, os perfis de concentração adimensionalizada diminui à medida que a diluição inicial do efluente aumenta, o que torna a biodegradabilidade, em todos os casos, maior quando utilizada uma mistura de 100%.

Ao avaliar a influência da vazão da corrente líquida sobre a biodegradabilidade, verifica-se que, em todos os casos estudados (vazão 16.000, 12.000 e 8.000m³/h), a biodegradação, considerando as diferentes cinéticas, é favorecida quando reduzida a vazão, o que ocorre em virtude do aumento no tempo de residência.

A expansão do domínio de cálculo de 5.000m para 15.000m, para a descarga do efluente bruto, com mistura rio/efluente 100%, permite concluir que a condição de contorno imposta à saída do domínio de cálculo não interfere na solução, pois os valores de vazão mássica do poluente em uma dada distância do despejo são praticamente os mesmos, independente do comprimento de rio utilizado. Também se pode dizer que quanto maior a distância com relação ao despejo do efluente, maior a biodegradabilidade do poluente.

Ao estudar a descarga de um efluente tratado, observa-se que sua biodegradabilidade, para uma distância de 5.000m do local da descarga, é maior que para o efluente bruto. Por outro lado, mesmo para a cinética de Monod, as vazões mássicas dos surfactantes são independentes da mistura rio/efluente. Isto ocorre devido à baixa concentração destas espécies químicas, o que torna este modelo semelhante a um de primeira ordem.

Para a glicose e a anilina verifica-se um comportamento típico do Modelo de Monod. Com relação à glicose, este comportamento se deve a sua concentração ser mais elevada que as demais espécies. Já no que se refere à anilina, isto se deve a sua concentração que, mesmo sendo baixa, apresenta ordem de grandeza significativa em relação à sua constante de meia saturação (K_A igual a $2,19 \text{ E-}03 \text{ Kg/m}^3$). Em ambos os casos, o denominador da equação da taxa de biodegradação do Modelo de Monod – Equação (9) – é variável.

Outro caso estudado neste trabalho é o da descarga de dois efluentes em pontos diversos do rio. Estes efluentes, distantes 4.000m um do outro, são compostos de glicose. Verifica-se, então, que após 10.000m do último despejo, a biodegradabilidade, utilizando-se o Modelo de Monod, é menor do que quando ocorre um única descarga, tanto para despejos brutos, quanto tratados. Para o modelo cinético de primeira ordem, a biodegradabilidade manteve-se a mesma.

As conclusões mais importantes podem ser resumidas nos seguintes itens:

- o conhecimento do modelo cinético de biodegradação é muito importante para que se possa prever o impacto ambiental provocado por uma dada espécie química.

- os resultados obtidos com a utilização do Modelo de Monod apresentam uma maior biodegradabilidade, quando comparados com os resultados obtidos com a cinética de primeira ordem.
- em regime laminar, a mistura do efluente com o rio é bastante lenta. Assim, para que se conheça a verdadeira concentração da espécie química em um dado local e as conseqüências dela advindas, como toxicidade, turbidez, oxigênio consumido etc., é necessário conhecer previamente em que volume do rio o efluente está sendo diluído.
- a metodologia empregada neste trabalho permite prever o impacto ambiental provocado pela descarga contínua de um efluente.

A partir das conclusões apresentadas, podem ser sugeridos novos trabalhos que utilizem o modelo completo de biodegradação, representado pelas Equações (130), (131) e (132). Neste trabalho são determinadas as concentrações das espécies químicas envolvidas em qualquer ponto do rio. Resolvidas as equações mencionadas, será possível determinar-se a concentração das espécies químicas em qualquer ponto do rio e o nível de concentração de oxigênio dissolvido.

Sugere-se, ainda, a avaliação e solução do problema levando em conta a descarga descontínua de contaminantes, que são casos típicos de acidentes; o levantamento de dados experimentais do efluente em estudo (dados cinéticos de biodegradação e perfis de concentração no rio); assim como, a busca da solução para o problema tridimensional, considerando-se a profundidade do rio, em regime turbulento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIBA, S., SHODA, M. e NAGATANI, M. Kinetics of Product Inhibition in Alcohol Fermentation, Biotech. Bioeng., v. 10, p. 845-864, 1968.
- ALEXANDER, M. Biodegradation and bioremediation. São Diego Academic Press, 1994, 302p.
- ARAÚJO, M. e MELO e CASTRO, E. M. Manual de engenharia têxtil. volume II. Lisboa Fundação Calouste Gulbenkian, , 1987, 1648 p.
- BAKER, L. A. Environmental Chemistry of lakes and reservoirs. Washington American Chemical Society, 1994, 627 p.
- BORDEN, R. C. e BEDIENT, P. B. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation 1. Theoretical development. Water Resources Research, v. 22, n.13, p. 1973-1982, dez. 1986.
- BORTOLI, A. L. de. O Uso de Variáveis Co-localizadas na Solução de Escoamentos Supersônicos sobre corpos de Geometrias Arbitrárias, Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1990.
- BRAILE, P. M. e CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuais industriais. São Paulo CETESB, 1979, 764 p.
- BROWN, L. C. e BARNWELL Jr., T. O. Computer program documentation for the enhanced stream water quality model QUAL2E, Report EPA/600/3-85/0654, US Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, USA, 1978.
- CHEN, Y., ABRIOLA, L. M., ALVAREZ, P. J. J., ANID, P. J. e VOGEL, T. M. Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material comparisons with experimental measurements. Water Resources Research, v. 28, n. 7, p. 1833-1847, jul. 1992.

- COLLIER, A. M. A handbook of textiles. 1 ed. Oxford Pergamon Press, 1972, 258 p.
- CORREIA, V. M., STEPHENSON, T. e JUDD, S. J. Characterization of textile wastewaters - a review. Environment Technology, v. 15, p. 917-929, jul. 1994.
- DANG, J. S., HARVEY, D. M., JOBBAGY, A. e GRADY, C. P. L. J. Evaluation of biodegradation kinetics with respirometric data. Research Journal WPCF, v. 61, n. 11/12, p. 1711-1721, 1989.
- ECKENFELDER, W. W. J. Water quality engineering for practicing engineers. New York Barnes & Nobel, Inc, 1970, .328 p.
- EDWARDS, V. H., The Influence of High Substrate Concentrations on Microbial Kinetics, Biotech. Bioeng., v.12, p. 679-712, 1970.
- EPA. Textile processing industry. U.S. Environmental Protection Agency, Washington. EPA-625/7-78-002, 1978.
- FATMA. Programa de proteção e recuperação ambiental da bacia hidrográfica do rio Itajaí-Açú, 1995.
- FRANÇA, M. F., Estudo Comparativo de Métodos para o Tratamento do Acoplamento Pressão-Velocidade, Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1991.
- GILBERT, P.A. e LEE, C.M. "Biodegradation Tests Use and Value". *in*, MAKI, Alan W.; DICKSON, Kenneth L. e CAIRNS JÚNIOR, John – editores. Biotransformation and Fate of Chemicals in the Aquatic Environment. Washington American Society for Microbiology, p. 34-45, 1980.
- GRAY, N.F. Biology of Wastewater Treatment. New York Oxford University Press, 1992, 828p.
- HAN K. e LEVENSPIEL O. (1988) - Extended Monod Kinetics for substrato, product and cell inhibitions - Biotechnology and Bioeng, 32, n 4, p. 430-437, 1988.
- KAPPELER, J. e GUJER, W. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. Wat. Sci. Tech. v. 25, n. 6, p. 125 - 139, 1992.
- KINDRED, J.Scott e CELIA, Michael A. Contaminant transport and Biodegradation, 2. conceptual model and test simulations. Water Resources Research, v. 25, n. 6, p.1149-1159, jun. 1989.
- KLEIN, L. River Pollution 1. Chemical Analysis, Butterworths Co., London, UK, 1971.

- KOUSSIS, A. D., KOKITKAR, P. e MEHTA, A. Modeling DO conditions in streams with dispersion. Journal of Environmental Engineering, v.116 n.3, p.601-614.; Mai/Jun, 1990.
- LARSON, R. J. Role of biodegradation Kinetics in predicting environmental fate in MAKI, A. W. ; DICSON, K. L. e CAIRNS, J. Jr. Biotransformation and fate of chemicals in aquatic environment. Washington American Society for Microbiology, p.67-86 1980.
- LEE, C., RUSSEL, J. e WHITE, G. F. Modelling the kinetics of biodegradation of anionic surfactants by biofilm bacteria from polluted riverine sites a comparison of five classes of surfactant at three sites. Water Research, v. 29, n. 11, p. 2491-2497, 1995.
- LEE, K. J. e ROGERS, P. L., The Fermentation Kinetics of Ethanol Production by *Zimomonas mobilis*, The Chemical Eng. J., v. 27, p. B31-B38, 1983.
- LEE, S. E. e SUH, Y. S. Biochemical characterization of wastewater by electrolytic respirometer. Wat. Sci. Tech., v. 31, n. 9, p. 91-100, 1995.
- LEONARD, B. P. A Stable and Accurate Convective Modelling Procedure Based on Quadratic Upstream Interpolation, Comput. Methods Applied Mech. Eng., v. 19, p. 59-98, 1979.
- LONGO, A. N. Sistemas de tratamento de águas residuais têxteis. Química Têxtil, v. 20, p.19-22, 1987.
- MALISKA, C. R. A Solution Method for Three-dimensional Parabolic Fluid Flow Problems in Non-orthogonal Coordinates. Ph.D. Thesis, University of Waterloo, Canada, 1981.
- MALISKA, C. R. Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional fundamentos e coordenadas generalizadas. Rio de Janeiro LTC, 1995, 424 p.
- MALISKA, C. R., Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional - Coordenadas Generalizadas, Monografia submetida como requisito para o concurso de Professor Titular na área de Ciências Térmicas, Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, 1992.
- MALISKA, C. R. ; SILVA, A. F. C.; POLINA, S. e PEREZ, J. A. O. Heat Transfer Predictions of Thermal Discharges in Water Bodies. IX Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Florianópolis-SC, p. 45-48, 1987.
- MALISKA, C. R., Solução Numérica de Problemas de Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos em Coordenadas Genealizadas, I ENCIT, Rio de Janeiro, 1986.

- MARCHI, C. H., MALISKA, C. R. e BORTOLI, A. L. de, The Use of Co-located Variables in the Solution of Supersonic Flows, COBEM 89 - X Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 1989.
- MEDEIROS, S. H. W. Estudo da Poluição de Rios por Descarga de Efluentes Líquidos, Utilizando o Método de Volumes Finitos. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1995.
- MENEZES, L. A. P. Estudo de Esquemas de Alta Resolução em Algoritmos Simultâneos e Seqüenciais, Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1995.
- MISHRA, G. e TRIPATHY, M. A critical review of the treatments for decolorization of textiles effluent. Colourage, p. 35-38, out. 1993.
- NASSEHI, V. e BIKANGAGA, J. H., A Mathematical Model for the Hydrodynamics and Pollutants Transport in Long and Narrow Tidal Rivers, Appl. Math. Modelling, v. 17, p. 415-422, 1993.
- NEMEROW, N. L. Industrial water pollution. Massachusetts Addison-Wesley Publishing Company, 1978, 738 p.
- PATANKAR, S. V. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere Publishing Co., Washington, USA, 1980.
- PEREZ, J. O., Simulação Numérica de Descargas Térmicas em Corpos D'Água Rasos de Geometria e Profundidade Variáveis, Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1987.
- PERRY, R. H. e CHILTON, C. H., Chemical Engineer's Handbook, 5a. ed., McGraw-Hill, 1973.
- PIRT, S. J. Principles of microbe and cell cultivation. Oxford Blackwell Scientific Publications, 1975, 274 p.
- PONTER, J. J. e SNIDER, E. H. Long-term biodegradability of textile chemicals. J. Wat. Pollut. Control Fed. v. 48, n 9, p. 2198-2210, September, 1976.
- RAITHBY, G. D. e TORRANCE, K. E., Upstream-Weighted Differencing Schemes and their Application to Elliptic Problems Involving Fluid Flow, Computers and Fluids, v. 2, p. 191-206, 1974.
- RAITHBY, G. D., Predictions of Dispersion by Surface Discharge, Basin Investigation and Modelling Section, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, Canada, 1976.

- REHM, H. J. e REED G. Biotechnology. volume 8 - Microbial Degradations -, 1987.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. e POLING, B. E., The Properties of Gases and Liquids, 4a. ed., McGraw-Hill, New York, USA, 1987.
- RIFAI, H. S. e BEDIENT, P. Comparison of biodegradation kinetics with an instantaneous reaction model for groundwater. Water Resources Research, v. 26, n 4, p. 637-645, April, 1990.
- ROACHE, P. J. Computational Fluid Dynamics. *Hermosa Publishers*, Albuquerque, N.M., USA, 1976.
- ROLDÃO, J. S. F.; SOARES, J. H. P.; WROBEL L. C.; BÜGE, T. R. e DIAS N. L. C. Pollutant Transport Studies in The Paraíba do Sul River, Brazil. Water Pollution Modeling, Measuring and Prediction, p. 167-180, 1991.
- ROQUES, H.; MASBERMAT, L e TSACROYANNIS, J. Essais de mise au point d'un modèle général de croissance des microorganismes englobant les phénomènes de nitrification et la métabolisation de matières hydrocarbonées. Water Research, v. 10, p. 265-270, 1976.
- SANIN, L. B. B. A indústria têxtil e o meio ambiente. Tradução de Agostinho S. Pacheco. Calquim, Trabalho apresentado no XIV Congersso da FLAQT - Caracas, p. 13-34, 1997.
- SCHLÜTER, K. Valutazione ecologica dei procutotti di imbozzimatura. Tintoria, n 5, v. 91, p. 44-48, mai. 1994.
- SCHMIDT, Steven K.; SIMKINS, Stephen e ALEXANDER, Martin. Models for the kinetics of biodegradation of organic compounds not supporting growth. Applied and Environmental Microbiology, p. 323-331, ago. 1985.
- SCHNEIDER, G. E. e ZEDAN, M. A Modified Strongly Implicit Procedure for the Numerical Solution of Field Problems. Numerical Heat Transfer, v. 4, p. 1-19, 1981.
- SCHNOOR, J. L. Environment Modeling Fate and Transport of Pollutant in Water, Air And Soil. A Wiley - Intercienze Publication. John Wiley e Sons, Inc., 1996, p. 682.
- SIDDIQI, M. A. e LUCAS, K. Correlations for prediction of diffusion in liquids. Can. J. Chem. Eng. v. 64, p. 839-843, out. 1986.
- SILVA, A. F. C. Um Procedimento em Volumes Finitos para a Solução de Escoamentos de Qualquer Velocidade, Tese (Doutor em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1991.

- SILVA, A. Simulação Numérica de Sistemas Gasosos em Reatores Tubulares utilizando o Método de Volumes Finitos, Dissertação (Mestre em Engenharia Química), 1996.
- SIMKINS, S. e ALEXANDER, M. Models for mineralization kinetics with the variables of substrate concentration and population density. Applied and Environmental Microbiology, p. 1299-1306, jun. 1984.
- SUBBA-RAO, R. V.; RUBIN, H. E. e ALEXANDER, M. Kinetics and extent of mineralization of organic chemicals at trace levels in freshwater and sewage. Appl. Environ. Microbiol. v. 43, p. 1139-1150, 1982.
- SWISHER, R. D. Surfactant Biodegradation. Volume 18. 2 ed. New York Marcel Dekker, 1987, 1085 p.
- THOMPSON, J. F., WARSI, Z. U. A. e MASTIN, C. W., Numerical Grid Generation, Elsevier Sc. Pub. Co., Inc., USA, 1985.
- TROTMAN E. R. Dyeing and chemical technology of textile fibres. 6 ed. Worcester (England) Charles Griffin & Company Limited, 1984, 587 p.
- TSIHRINTZIS, V. A., FUENTES, H. R. e RODRIGUEZ, L. Calibration and verification of Qual2E water quality model in Sub-tropical. Canals Proc.1995 Int Conf. Water Resour. Eng., San Antonio Tx ASCE, p 214-218, 1995.
- TÜNAY, O. *et al.* Color removal from textile wastewaters. Wat. Sci. Tech., v. 34 n 11, p 9-16, 1996.
- ULSON DE SOUZA, A. A. e MALISKA, C. R., Utilização de Malhas Adaptativas em Problemas com Recirculação, Simpósio Mineiro de Mecânica Computacional, Belo Horizonte, p. 320-326, 1991.
- ULSON DE SOUZA, A. A., Um Esquema para Minimização da Difusão Numérica na Solução de Escoamentos em Geometrias Arbitrárias, Tese (Doutor em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1992.
- ULSON DE SOUZA, S. M. A. G., Um Esquema Numérico Utilizando Variáveis Colocalizadas com Função de Interpolação Completa para a Solução de Problemas de Escoamento de Fluidos. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1992.
- VALLE, J. A. B., Aplicação do Método de Volumes Finitos na Solução de Problemas de Escoamento de Fluidos com Transferência de Massa, Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 1995.

VAN DOORMAAL, J. P. e RAITHBY, G. D., Enhancements of the SIMPLEC Method for Predicting Incompressible Fluid Flows, Numerical Heat Transfer, v. 7, p. 147-163, 1984.

VERSTEEG, H. K. e MALALASEKERA, W. An introduction to computational fluid dynamics the finite volume method. Londres Longman Scientific & Technical, 1995, 257 p.

WEAST, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, 64a. ed., CRC Press, Inc., USA, 1983.

WROBEL, L. C., BUGE, T. R. e PRODANOFF J. H. A. A study of river pollution using the QUICKEST finite difference algorithm. Hydrosoft, v.2 ,n 4 , p 172-175,1989.