

INTRODUÇÃO À MODELAGEM
DA
POLUIÇÃO AMBIENTAL

Maurício Felga Gobbi, Ph.D.
Universidade Federal do Paraná

Prefácio

Esta é uma apostila que serve como texto para o curso “Dispersão Ambiental de Poluentes.”

Maurício F. Gobbi.

Sumário

Prefácio	iii
Sumário	v
1 Introdução	1
1.1 O papel da ciência no problema da poluição	1
1.1.1 Ciências básicas	1
1.1.2 Hidrologia	1
1.1.3 Meteorologia	1
1.1.4 Engenharia	1
1.1.5 Ciências sociais e humanas	1
2 Conservação e Transporte	3
2.1 As leis de conservação	4
2.1.1 Teorema do transporte de Reynolds	4
2.1.2 Conservação da massa	4
2.1.3 Conservação da quantidade de movimento	6
2.1.4 Conservação da energia	7
2.1.5 Equação de estado	8
2.2 Redução de dimensão e equações integradas	8
2.3 Difusão molecular, difusão turbulenta, e dispersão	10
2.3.1 Difusão molecular	10
2.3.2 Difusão turbulenta	11
2.3.3 Dispersão	14
2.4 Cargas	17
2.4.1 Sistemas completamente misturados	17
2.4.2 Sistemas unidimensionais	18
2.4.3 Sistemas bidimensionais	21
2.4.4 Sistemas tridimensionais	22
2.5 Problemas	24

3	Processos Físicos, Químicos e Biológicos	29
3.1	Radiação e balanço de energia	29
3.1.1	Balanço radiativo na superfície	30
3.2	Balanço de energia em uma superfície	34
3.3	Estratificação vertical	35
3.3.1	Estabilidade e frequência de Brunt-Väisälä	36
3.4	Sedimentação	37
3.4.1	Particionamento de substâncias químicas no sedimento	37
3.4.2	Decantação	38
3.4.3	Ressuspensão	38
3.5	Reações químicas	39
3.5.1	Lei de Guldberg e Waage - Ação das Massas	39
3.5.2	Influência da temperatura na taxa de reação	40
3.5.3	Ordem de reações	41
3.5.4	Cinética de enzimas: modelo de Michaelis-Menton	43
3.5.5	Reações em seqüência	44
3.5.6	Reações reversíveis - sistemas complexos	45
3.5.7	Estado de transição, energia livre, e energia de ativação	46
3.6	Equilíbrio químico	47
3.6.1	Dissociação da água	47
3.6.2	Potencial hidrogênico - pH	48
3.6.3	Ácido-base	48
3.6.4	Oxidação-redução	49
3.6.5	Influência da temperatura no equilíbrio químico	51
3.6.6	Adsorção	53
3.7	Oxigênio dissolvido e DBO	54
3.8	Nitrogênio, fósforo, e algas	56
3.8.1	Nitrogênio	56
3.8.2	Fósforo	57
3.8.3	Algas	58
3.9	Eutrofização de corpos d'água	60
3.10	Problemas	60
4	Soluções Analíticas	65
4.1	65
4.2	Problemas	65
5	Poluição Hídrica	67
5.1	Rios e canais	67
5.1.1	Equação do transporte longitudinal	67
5.1.2	Mistura transversal	69

5.1.3	Mistura vertical	69
5.2	Lagos e reservatórios	70
5.2.1	Tempo de residência	70
5.2.2	Estratificação	71
5.2.3	Penetração convectiva	72
5.2.4	Mistura por ação do vento	75
5.3	Estuários, baías, e águas oceânicas	78
5.3.1	Mistura por cisalhamento da maré	79
5.3.2	Efeito da maré aprisionada	81
5.3.3	Mistura vertical	81
5.3.4	Mistura transversal	82
5.3.5	Mistura causada pela vazão do rio	82
5.4	Águas subterrâneas	83
5.4.1	Hidráulica do meio poroso	84
5.4.2	Equação de transporte em um meio poroso	86
5.4.3	Coefficientes de dispersão	87
5.5	Problemas	89
6	Poluição na Atmosfera	93
6.1	Introdução	93
6.2	Composição química da atmosfera	93
6.3	Estabilidade atmosférica	93
6.4	Modelo Gausseano para a atmosfera	93

Capítulo 1

Introdução

1.1 O papel da ciência no problema da poluição

1.1.1 Ciências básicas

1.1.2 Hidrologia

1.1.3 Meteorologia

1.1.4 Engenharia

1.1.5 Ciências sociais e humanas

Capítulo 2

Conservação e Transporte

Neste capítulo apresentaremos noções básicas de transporte de grandezas físicas no ambiente através de equações matemáticas que representam leis universais da física. Em geral, trabalharemos com coordenadas cartesianas (x, y, z) , representando as três dimensões espaciais, e t representará o tempo. Quase sempre a direção z representará a direção vertical, paralela à aceleração gravitacional \mathbf{g} . Como praticamente todo transporte de poluentes se dá no estado fluido e/ou através de escoamentos de fluidos, utilizaremos a seguinte notação: μ será a viscosidade absoluta (ou dinâmica) do fluido em questão, ν será a sua viscosidade cinemática, ρ será a sua densidade (ou massa específica). O vetor velocidade do fluido será $\mathbf{u} \equiv (u, v, w)$ e p será a pressão no fluido. Usaremos extensivamente o operador vetorial gradiente $\nabla \equiv (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ e o laplaciano $\nabla^2 \equiv \nabla \cdot \nabla$.

A quantidade de um soluto (por exemplo, um poluente) num meio fluido será expressada por um escalar representando a concentração, quando quisermos expressar quantidade intensiva do poluente (quantidade de poluente por unidade de massa do fluido), ou por um escalar representando a massa ou volume de poluente contida num volume finito do meio fluido. A concentração pode ser expressa de várias formas: ppm (partes por milhão) ou $[M_{\text{soluto}}M_{\text{total}}^{-1}]$, $[M_{\text{soluto}}L_{\text{total}}^{-3}]$, etc (aqui, $[M]$ e $[L]$ são unidade de massa e comprimento, respectivamente). Uma unidade usada por químicos é a concentração molar, com frequência simbolizada por M , e significando o número de moles¹ da substância por litro de solução. Nesta seção, a menos que seja explicitado o contrário, estaremos expressando concentração em $[M_{\text{soluto}}M_{\text{total}}^{-1}]$.

¹Um mol possui a massa de $6,02 \times 10^{23}$ moléculas.

2.1 As leis de conservação

Nesta seção apresentaremos as leis de conservação que formam a base de toda a modelagem de transporte ambiental em sistemas envolvendo escoamentos de fluidos.

2.1.1 Teorema do transporte de Reynolds

Considere um volume de fluido $V = \iiint_V dV$ arbitrário, porém fixo no espaço (volume de controle) contendo uma certa propriedade extensiva do fluido (energia, massa de um soluto, etc) Λ e a propriedade intensiva λ associada a Λ . Assim, por definição,

$$\Lambda = \iiint_V \lambda \rho dV. \quad (2.1)$$

O teorema do transporte de Reynolds se refere à variação temporal da quantidade Λ de um volume de fluido no instante em que esse volume ocupa o volume fixo V . Se o fluido estiver em repouso, a taxa de variação temporal da quantidade Λ , $\frac{d\Lambda}{dt}$ será simplesmente calculada como a derivada $\iiint_V \frac{\partial}{\partial t} (\lambda \rho) dV$. Caso o fluido esteja em movimento, devemos contabilizar a quantidade Λ que entra e sai do volume V devido ao movimento do fluido. Essa quantidade deverá ser igual ao fluxo advectivo de Λ através da superfície (de controle) S em torno do volume de controle (fluxo advectivo é aquele devido ao transporte por advecção, ou seja pela velocidade macroscópica do fluido). O fluxo de Λ através da superfície de controle é calculado integrando-se o fluxo através de cada elemento de área $d\mathbf{S}$ (vetor área elementar normal à superfície e apontando para fora de V) multiplicado pela projeção do vetor velocidade no sentido perpendicular à superfície em cada elemento de área da superfície, $\mathbf{u} \cdot d\mathbf{S}$, multiplicado ainda pela grandeza intensiva λ e pela densidade ρ . Assim, a taxa de variação temporal de Λ fica:

$$\frac{d\Lambda}{dt} = \iiint_V \frac{\partial}{\partial t} (\lambda \rho) dV + \oiint_S \lambda \rho \mathbf{u} \cdot d\mathbf{S}. \quad (2.2)$$

A equação 2.2 é conhecida como *Teorema do Transporte de Reynolds*. Esse teorema pode ser generalizado para um volume de controle que se move, mas esse caso não será apresentado aqui.

2.1.2 Conservação da massa

A equação para um volume de controle da conservação da massa de um poluente ou qualquer espécie A com concentração C_A presente em um fluido

diz que a massa total M_A da espécie é conservada ao acompanharmos o fluido quando ele ocupa o volume V , ou seja, sua taxa de variação deve ser igual ao somatório de fontes e sumidouros de A :

$$\iiint_V \frac{\partial}{\partial t} (C_A \rho) dV + \iint_S C_A \rho \mathbf{u} \cdot d\mathbf{S} = \text{fontes} + \text{sumidouros}. \quad (2.3)$$

as fontes e sumidouros podem ser divididas entre àquelas no interior do volume e as que atravessam a superfície por processos não-advectivos (por exemplos, processos difusivos):

$$\text{fontes} + \text{sumidouros} = \iiint_V f dV - \iint_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}. \quad (2.4)$$

Na definição 2.4, f é uma função fonte generalizada interna ao volume e \mathbf{j} é o vetor fluxo difusivo através da superfície em cada elemento $d\mathbf{S}$. O fluxo difusivo pode ser calculado utilizando-se a lei de Fick para difusão molecular:

$$\mathbf{j} = -\rho D \nabla C_A, \quad (2.5)$$

onde D é o coeficiente de difusividade molecular de massa. Naturalmente se não houver fontes e/ou sumidouros de A , a massa de A permanece constante.

Um caso particularmente interessante é o da conservação da massa do fluido em si. Nesse caso, supondo nenhuma fonte e/ou sumidouro, em 2.3 temos simplesmente $C_A = 1$ e a equação fica:

$$\iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \iint_S \rho \mathbf{u} \cdot d\mathbf{S} = 0. \quad (2.6)$$

Voltando ao caso da conservação da massa de um soluto, utilizando o teorema da divergência de Gauss,

$$\iiint_V \nabla \cdot \mathbf{f} dV = \iint_S \mathbf{f} \cdot d\mathbf{S}, \quad (2.7)$$

na equação 2.3 com para transformar as integrais de superfície em integrais de volume temos:

$$\iiint_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (C_A \rho) + \nabla \cdot (C_A \rho \mathbf{u}) - (f + \nabla \cdot (\rho D \nabla C_A)) \right] dV = 0. \quad (2.8)$$

Como o volume de controle é arbitrário, o integrando na equação 2.8 deve ser nulo, e obtemos uma equação diferencial parcial que deve ser satisfeita em todos os pontos do domínio:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_A \rho) + \nabla \cdot (C_A \rho \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\rho D \nabla C_A) = f, \quad (2.9)$$

A equação 2.9 é a equação diferencial da conservação da massa de um soluto no fluido.

Para a conservação da massa do fluido como um todo, pode-se obter uma equação similar, apenas fazendo $C_A = 1$ e $f = 0$ (supondo que não há fontes/sumidouros de massa do fluido):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (2.10)$$

ou, usando o conceito de derivada material

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla, \quad (2.11)$$

a equação 2.10 se torna:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2.12)$$

e, supondo que o fluido tem densidade uniforme a equação 2.9 se torna

$$\frac{DC_A}{Dt} \equiv \frac{\partial C_A}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) C_A = \nabla \cdot (D \nabla C_A) + \sum_i f_i. \quad (2.13)$$

onde re-definimos as fontes e sumidouros $\sum_i f_i \equiv f/\rho$.

Os termos de fontes e sumidouros $\sum_i f_i$ referem-se tanto a lançamentos e afluências da espécie em questão no meio fluido, quanto a uma infinidade de processos físicos (decantação, absorção, adsorção, etc), químicos (reações químicas, decaimento, etc), e biológicos (decomposição, consumo, fotossíntese, morte, etc) capazes de modificar a concentração da espécie. Vários desses processos serão estudados no próximo capítulo.

Em casos em que as fontes e sumidouros envolvem mais incógnitas que precisam ser modeladas (por exemplo, outra espécie poluente, ou algum soluto natural contido num corpo d'água), devemos ter várias equações no sistema acopladas entre si, que devem ser resolvidas simultaneamente. Assim, considerando que temos n espécies simultâneas com concentrações C_j , ($j = 1, 2, \dots, n$), o sistema de n equações a ser resolvido teria a forma:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) C_j = D_j \nabla^2 C_j + \sum_i f_{ij}(C_1, C_2, \dots, C_j), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.14)$$

2.1.3 Conservação da quantidade de movimento

A conservação de quantidade de movimento é a equação que rege o escoamento do fluido em questão, juntamente com a conservação da massa 2.10.

Este texto não tem a pretensão de fornecer ao leitor uma exposição completa de Mecânica dos Fluidos, assunto esse tratado em uma enorme bibliografia disponível. Entretanto, é importante frisar que o conhecimento do campo de velocidade $\mathbf{u} \equiv (u, v, w)$ é fundamental para que se possa resolver as equações de transporte de uma ou mais espécies poluentes. Assim, via de regra, consideraremos que o campo de velocidade é conhecido, e que nossas incógnitas serão apenas as concentrações das espécies imersas no fluido.

Apenas para constar, as equações de conservação da quantidade de movimento, conhecidas como equações de Navier-Stokes, são dadas pela equação vetorial:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \nabla p + \mathbf{g} + \nu \nabla^2 \mathbf{u}. \quad (2.15)$$

Para escoamentos turbulentos, onde nossas velocidades $\mathbf{u} = (u, v, w)$ e pressão p são médias espaciais, temporais, ou amostrais, as equações podem ser obtidas tomando-se a média de cada termo da equação 2.15, o que, com a adição de algumas hipóteses e simplificações que estão fora do escopo deste texto, nos fornece o seguinte sistema, conhecido como equações médias de Reynolds:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \nabla p + \mathbf{g} + (\nu + \nu_T) \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (2.16)$$

onde ν_T é um coeficiente de viscosidade turbulenta, que é de difícil determinação por ser dependente do escoamento. Esse termo de viscosidade turbulenta aparece matematicamente por causa das não linearidades das equações de Navier-Stokes. O problema de se encontrar valores para ν_T é conhecido como *problema de fechamento da turbulência*.

2.1.4 Conservação da energia

Nesse texto consideraremos que a energia mecânica e a energia interna (temperatura) de um fluido são desacopladas, ou seja, não há aumento de temperatura devido à dissipação de energia mecânica. Assim, pode-se escrever a equação da conservação de energia interna para a temperatura T do fluido, após algumas simplificações, numa forma análoga à equação para massa do soluto:

$$\frac{DT}{Dt} \equiv \frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T = \alpha \nabla^2 T + \sum_i f_i. \quad (2.17)$$

Aqui, α é a difusividade térmica do fluido, e $\sum_i f_i$ são fontes e sumidouros de calor devido a afluências, reações, etc.

2.1.5 Equação de estado

Um fluido contendo n espécies dissolvidas de concentrações C_j ($j = 1, 2, \dots, n$) tem como equação de estado geral uma relação entre a densidade ρ , a pressão p , a temperatura T , e as concentrações de cada espécie C_j :

$$\rho = \rho(p, T, C_1, \dots, C_n). \quad (2.18)$$

A equação de estado mais conhecida é a de um gás ideal dada pela seguinte relação entre ρ , p , e T :

$$\rho = \frac{p}{RT}, \quad (2.19)$$

onde R é uma constante própria do gás.

Equações de estado para sistemas mais complexos devem ser obtidas à medida que se fazem necessárias na modelagem.

2.2 Redução de dimensão e equações integrais

Em princípio, todos os problemas com os quais lidamos são tridimensionais (3D) no espaço e variam no tempo, e são, portanto, extremamente complexos. Entretanto, é comum em problemas de modelagem de transporte de poluentes simplificarmos o problema buscando uma redução do número de dimensões. No espaço, essa redução pode ser de 3D para 2D, para 1D, e até para 0D (ou seja para um problema pontual). Pode-se também buscar soluções que não variam com o tempo (regimes permanentes). Há entretanto uma certa confusão relacionada a como a redução de dimensionalidade espacial é feita. Vamos tentar elucidar essa questão de forma mais ou menos genérica.

Em geral o que queremos fazer é eliminar das equações diferenciais, algumas derivadas parciais, para que a obtenção de soluções seja mais simples. Em vários casos, particularmente em casos em que buscamos soluções analíticas, o que fazemos é simplesmente supor que a nossa variável é constante em uma ou mais direções.

Como exemplo trivial podemos supor que num dado reservatório contendo matéria orgânica, a mistura é muito rápida de modo que a concentração c de DBO não é função de qualquer coordenada espacial dentro do reservatório, o que nos possibilita dizer que as derivadas espaciais $\partial c/\partial x$, $\partial c/\partial y$, $\partial c/\partial z$ são nulas. A equação 2.13 para a concentração do cloro se torna então:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_i f_i. \quad (2.20)$$

Suponha agora o caso mais sofisticado de um corpo d'água unidimensional (um rio) onde c varia apenas na direção x . Desprezando $\partial c/\partial y$, $\partial c/\partial z$ da equação 2.13, temos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \sum_i f_i. \quad (2.21)$$

Em contraste ao exemplo acima, vamos supor que não sabemos como c varia na seção transversal, mas, não obstante, queremos eliminar as direções y e z do problema. O que podemos fazer então é, ao invés de simplesmente desprezar as derivadas espaciais, é integrar a equação na seção transversal de área A (que é função de x em geral). Por conveniência, vamos integrar a equação na forma 2.9 dividida por ρ constante:

$$\begin{aligned} & \iint_s \frac{\partial c}{\partial t} dydz + \iint_s \frac{\partial (cu)}{\partial x} dydz + \iint_s \frac{\partial (cv)}{\partial y} dydz + \iint_s \frac{\partial (cw)}{\partial z} dydz = \\ & \iint_s \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dydz + \iint_s \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) dydz + \iint_s \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) dydz \\ & + \iint_s \sum_i f_i dydz. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Note que os dois últimos termos do lado esquerdo da equação são nulos pois não há transporte advectivo médio nas direções y e z , além disso, não há transporte difusivo médio nessas direções, portanto os termos difusivos em y e z também são nulos (os dois termos centrais no lado direito). Integrando os termos restantes usando a regra de Leibniz, e usando a notação $\bar{*} = \frac{1}{A} \iint_s * dydz$ temos:

$$\frac{\partial (\bar{c}A)}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{c}uA)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\overline{D \frac{\partial c}{\partial x}} A \right) + \sum_i \bar{f}_i A \quad (2.23)$$

Vamos escrever a velocidade e a concentração como uma média na seção mais os desvios em relação à média: $u = U + u'$ e $c = C + c'$. Em geral u e c são correlacionados na seção, de modo que $\bar{c}u \neq \bar{c}\bar{u}$. Entretanto a correlação entre os dois $\overline{c'u'}$ tem no transporte médio um efeito difusivo que chamamos de dispersão. Definindo D_L de forma que $D_L \frac{\partial C}{\partial x} \equiv \overline{D \frac{\partial c}{\partial x}} - \frac{\partial}{\partial x} (\overline{c'u'})$, temos:

$$\frac{\partial (CA)}{\partial t} + \frac{\partial (CUA)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial C}{\partial x} A \right) + \sum_i \bar{f}_i A. \quad (2.24)$$

A menos do fato de que em 2.24 temos valores médios na seção transversal e de termos D_L no lugar de D , as equações 2.21 e 2.24 podem ser comparadas, e é fácil mostrar que elas são formalmente iguais apenas no caso da

área da seção transversal ser constante ao longo do canal e no tempo. Em suma, o exemplo acima mostra que quando queremos reduzir a dimensão de um problema, muitas vezes não é correto simplesmente desprezarmos termos da equação diferencial. Devemos fazer uma análise cuidadosa para que efeitos tridimensionais importantes sejam levados em conta, como é o caso da variação da área da seção, no exemplo acima.

2.3 Difusão molecular, difusão turbulenta, e dispersão

Na seção anterior vimos o aparecimento do conceito de dispersão. Nesta seção faremos uma breve introdução aos conceitos de difusão molecular, de difusão turbulenta e compararemos com a dispersão, já que, sendo fenômenos com efeitos parecidos, eles freqüentemente provocam confusão.

2.3.1 Difusão molecular

A difusão molecular é a parte do transporte de um soluto em um fluido devido unicamente à agitação (movimento browniano) das moléculas que compõem o fluido. A figura 2.1 ilustra o processo.

A aleatoriedade do movimento das moléculas pode ser representada por um processo conhecido como *Passeio Aleatório* que exemplificamos a seguir. Dado um espaço unidimensional (os casos bi e tridimensionais são análogos), suponha que uma molécula ocupando a posição x em t tem 25% de chance de se deslocar durante um intervalo Δt para $x + \Delta x$ e outros 25% de chance de se deslocar para $x - \Delta x$, além de 50% de chance de permanecer em x . Vamos chamar de $P[n\Delta x, m\Delta t]$ a probabilidade da partícula estar em $n\Delta x$ no instante $m\Delta t$. Assim, é fácil ver que:

$$\begin{aligned}
 P[n\Delta x, (m+1)\Delta t] &= \frac{P[(n-1)\Delta x, m\Delta t]}{4} \\
 &+ \frac{P[n\Delta x, m\Delta t]}{2} \\
 &+ \frac{P[(n+1)\Delta x, m\Delta t]}{4}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Quando Δx e Δt são pequenos, podemos escrever as seguintes séries de Tay-

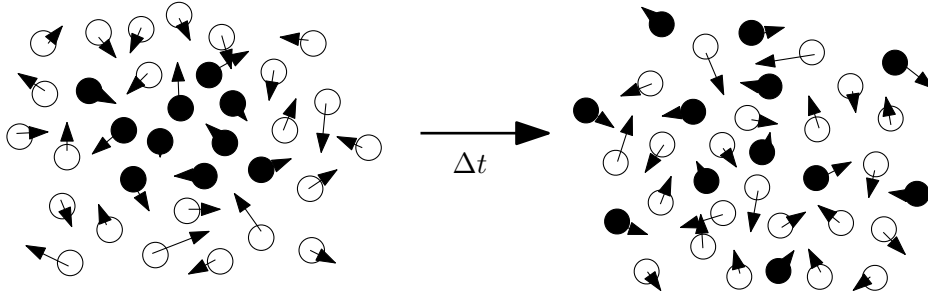


Figura 2.1: Difusão molecular: a concentração de um soluto diminuindo entre dois instantes consecutivos. Círculos escuros representam moléculas de soluto, enquanto que círculos claros são moléculas do fluido puro.

lor:

$$\begin{aligned}
 P[(n \pm 1)\Delta x, m\Delta t] &= P \pm \frac{\partial P}{\partial x}\Delta x + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\Delta x^2 \pm \frac{1}{6}\frac{\partial^3 P}{\partial x^3}\Delta x^3 + O(\Delta x^4) \\
 P[n\Delta x, (m+1)\Delta t] &= P + \frac{\partial P}{\partial t}\Delta t + O(\Delta t^2),
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

onde, no lado direito das equações 2.26, P e suas derivadas são calculadas no ponto $n\Delta x, m\Delta t$. Substituindo 2.26 em 2.25, manipulando algebricamente, e tomando o limite quando $\Delta x^2, \Delta t \rightarrow 0$, tem-se:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left(\frac{\Delta x^2}{4\Delta t}\right) \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \tag{2.27}$$

A equação 2.3.1 é formalmente a equação da difusão. Isso mostra que a equação da difusão, que rege o transporte espacial difusivo da concentração de uma substância ao longo do tempo, é um processo aleatório análogo ao passeio aleatório que acabamos de mostrar. A concentração de uma substância num ponto, portanto, pode ser vista como uma medida macroscópica da probabilidade de se encontrar uma molécula dessa substância na vizinhança daquele ponto. Fica a cargo do leitor interpretar o análogo do coeficiente de difusividade no passeio aleatório, $\frac{\Delta x^2}{4\Delta t}$.

2.3.2 Difusão turbulenta

Considere a seguinte equação de transporte bidimensional para a concentração a contendo termos advectivos e difusivos (o caso tridimensional é análogo):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(cu)}{\partial x} + \frac{\partial(cv)}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right), \tag{2.28}$$

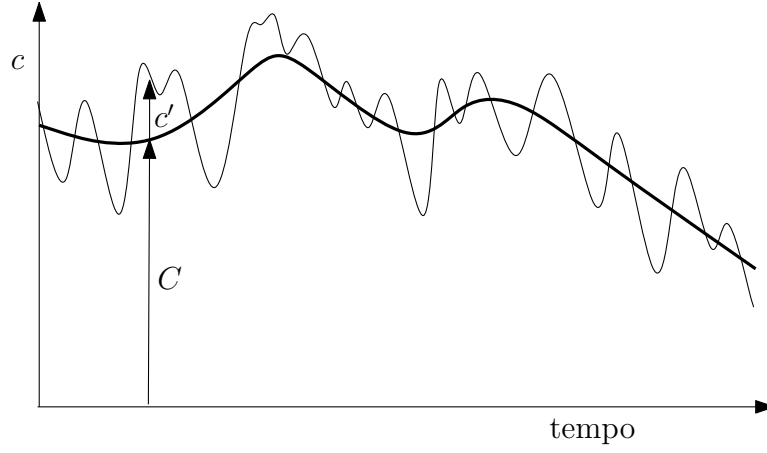


Figura 2.2: Processo turbulento: a concentração de um soluto flutua em torno de uma média.

onde, por conveniência, utilizamos a equação da continuidade do fluido incompressível $\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$ para escrever: $u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial (cu)}{\partial x} + \frac{\partial (cv)}{\partial y}$.

Suponha que o nosso escoamento é turbulento, e que queremos estudar o comportamento médio (amostral, temporal, ou espacial) da concentração. Usando letras maiúsculas para a média, temos que os valores instantâneos, pontuais de u , v , a , podem ser escritos como uma média somada à flutuação em torno da média:

$$c = C + c', \quad u = U + u', \quad v = V + v'. \quad (2.29)$$

A figura 2.2 ilustra o processo para uma variável (concentração c) em função do tempo. O mesmo ocorre para as velocidades e em todas as direções espaciais, além do tempo. Obviamente o motivo de estudarmos o escoamento médio é a nossa incapacidade de determinarmos o escoamento instantâneo (as flutuações) em todos os pontos.

Substituindo 2.29 em 2.28 e tomando a média da equação, temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\overline{C + c'})}{\partial t} + \frac{\partial \left[\overline{(C + c')(U + u')} \right]}{\partial x} + \frac{\partial \left[\overline{(C + c')(V + v')} \right]}{\partial y} \\ = D \left[\frac{\partial^2 (\overline{C + c'})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (\overline{C + c'})}{\partial y^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Obviamente, $\overline{C} = C$, $\overline{CU} = CU$, $\overline{CV} = CV$, $\overline{Cu'} = \overline{Cv'} = \overline{c'U} = \overline{c'V} = 0$.

A equação da continuidade média fica: $\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0$, e a equação para a

média do transporte turbulento fica:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial (\overline{c'u'})}{\partial x} - \frac{\partial (\overline{c'v'})}{\partial y} \quad (2.31)$$

Infelizmente, a determinação dos termos de correlações de flutuações turbulentas, $\partial (\overline{c'u'})/\partial x + \partial (\overline{c'v'})/\partial y$, é extremamente complexa e está no cerne das mais avançadas pesquisas em escoamentos turbulentos. Sabe-se, porém, que esses termos têm um papel similar ao da difusão laminar. Assim, é comum se definirmos o parâmetro D_t (*coeficiente de difusão turbulenta*) a ser determinado através de modelos, ou de medições, de forma que

$$D_t \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \equiv D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial (\overline{c'u'})}{\partial x} - \frac{\partial (\overline{c'v'})}{\partial y}. \quad (2.32)$$

A equação diferencial para de transporte turbulento médio da grandeza A fica:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = D_t \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right). \quad (2.33)$$

Na dedução da equação acima, supusemos que D_t é constante no espaço. No caso mais geral, entretanto, ele varia. Assim, é mais comum o termo de difusão turbulenta aparecer na forma abaixo, onde escrevemos a equação para o transporte médio turbulento com notação vetorial (que pode ser tridimensional):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) C = \nabla \cdot (D_t \nabla C). \quad (2.34)$$

Muitas vezes a difusão turbulenta pode ser anisotrópica, ou seja ela pode ter coeficientes de difusão nas diferentes direções. Se este for o caso, podemos generalizar a equação 2.34 para:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) C = \nabla \cdot \left(D_{tx} \frac{\partial C}{\partial x}, D_{ty} \frac{\partial C}{\partial y}, D_{tz} \frac{\partial C}{\partial z} \right). \quad (2.35)$$

Quando o escoamento é turbulento, ocorre difusão por efeitos similares à dispersão por cisalhamento (veja a próxima seção), porém, os gradientes de velocidade são muito mais erráticos e caóticos. Assim a análise de dispersão por cisalhamento que faremos na próxima seção não se aplica a escoamentos turbulentos, e temos que usar um método mais empírico.

O escoamento turbulento se caracteriza pela presença de infindáveis vórtices aos quais pode-se associar uma velocidade característica (velocidade orbital) u_* e um comprimento característico (tamanho do vórtice) d . Por

análise dimensional, é fácil ver que se supusermos que a difusão turbulenta D_t ($[L^2T^{-1}]$) é apenas função de u_* e d , temos:

$$D_t \sim u_* d = \beta u_* d, \quad (2.36)$$

onde β é um coeficiente empírico adimensional, normalmente por volta de 0,1.

Por um argumento similar, o tempo característico para ocorrência da mistura por difusão turbulenta é:

$$\tau \sim \frac{d}{u_*}. \quad (2.37)$$

2.3.3 Dispersão

O termo dispersão, apesar do seu uso mais ou menos corriqueiro para situações diversas, possui um significado bastante específico em modelagem de problemas de mecânica dos fluidos. Na seção 2.2 vimos o aparecimento do conceito de coeficiente dispersão (naquele caso chamado de dispersão longitudinal). A figura 2.3 ilustra o funcionamento da dispersão longitudinal. Ao integrarmos uma equação numa dada direção (nessa seção chamemos a direção vertical de y), o cisalhamento de velocidade tende a fazer com que a concentração seja advectada com diferentes velocidades em diferentes pontos y , assim, na solução integrada em y esse efeito aparece como se fosse uma difusão molecular ou turbulenta. O nome do efeito, entretanto, é dispersão, e só existe em problemas onde se integra a(s) equação(ões) em uma ou mais direções.

Para justificar a expressão matemática da dispersão longitudinal análoga à da difusão molecular, ou seja que o fluxo devido à dispersão é $D_L \frac{\partial C}{\partial x}$, considere um canal bidimensional com velocidade apenas na longo do canal x , porém variando na vertical $u(y, t)$ e com concentração $c(y, t)$. Para facilitar, considere a profundidade constante h . A velocidade e concentração podem ser escritas como: $u(y, t) = U(t) + u'(y, t)$, $c(y, t) = C(t) + c'(y, t)$, onde U e C são médias na seção: $U = \frac{1}{h} \int_0^h u dy$ e $C = \frac{1}{h} \int_0^h c dy$. A equação do transporte laminar de c para (x, y) ,

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right), \quad (2.38)$$

fica

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial c'}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} + U \frac{\partial c'}{\partial x} + u' \frac{\partial C}{\partial x} + u' \frac{\partial c'}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c'}{\partial y^2}, \quad (2.39)$$

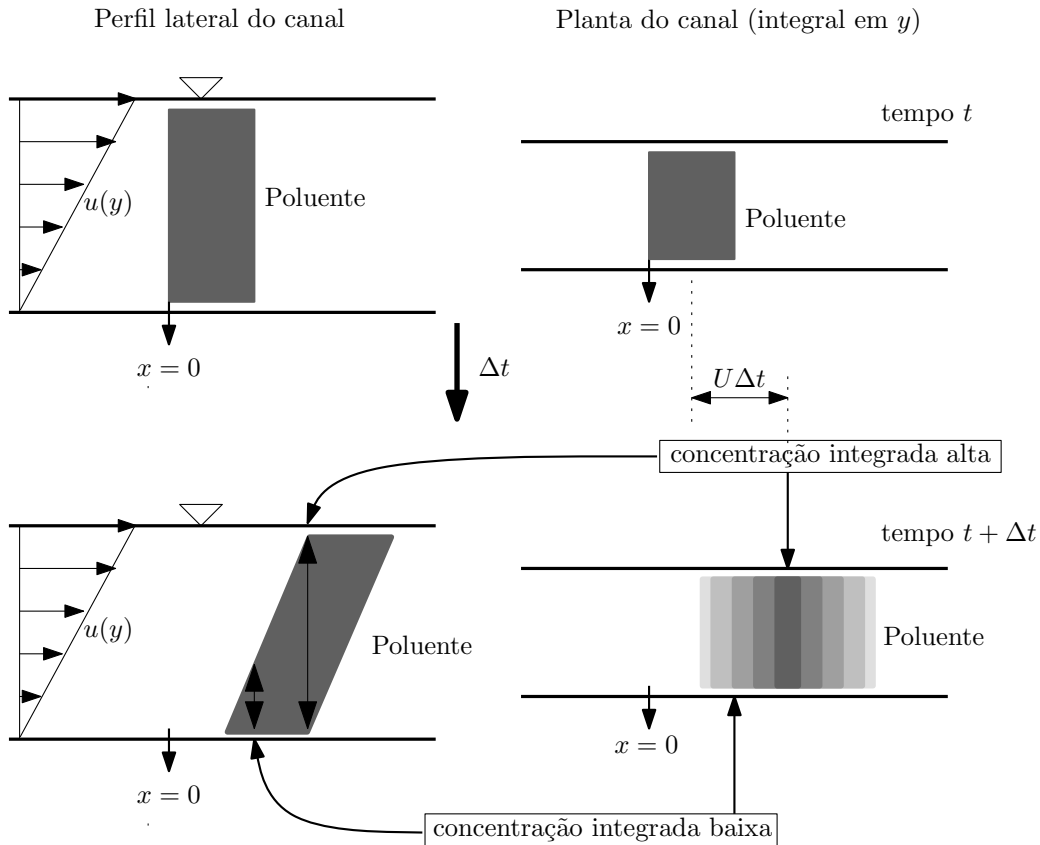


Figura 2.3: Dispersão longitudinal. No painel superior a concentração do poluente está localizada e uniforme na vertical. Algum tempo depois, o cisalhamento na advecção pelo corpo d'água com maior velocidade na parte superior que na parte inferior, além de adveccionar o poluente canal abaixo, provoca um efeito que, aos olhos do sistema integrado na vertical, se assemelha a uma difusão. Esse efeito, que é puramente devido ao fato de que o sistema foi integrado em y , é chamado de dispersão.

onde usamos $v = 0$ e desprezamos a difusão molecular em x , $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$, por ela ser desprezível em comparação à advecção em x . Considere agora um observador se movendo com a velocidade média U do fluido, o seu sistema de coordenadas é: $\tau = t$ e $\xi = x - Ut$, e a equação, nesse sistema é

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial c'}{\partial \tau} + u' \frac{\partial C}{\partial \xi} + u' \frac{\partial c'}{\partial \xi} = D \frac{\partial^2 c'}{\partial y^2}. \quad (2.40)$$

Note que agora as derivadas em ξ são relacionados ao transporte dispersivo apenas. Se tomarmos a média em y da equação 2.40, temos

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + u' \frac{\partial c'}{\partial \xi} = 0, \quad (2.41)$$

Subtraindo 2.41 de 2.40:

$$\frac{\partial c'}{\partial \tau} + u' \frac{\partial C}{\partial \xi} + u' \frac{\partial c'}{\partial \xi} - \overline{u' \frac{\partial c'}{\partial \xi}} = D \frac{\partial^2 c'}{\partial y^2}. \quad (2.42)$$

Vamos agora fazer uma análise de escalas. Admitindo uma escala de tempo a ser determinada T , que a velocidade u' é da ordem da velocidade U , que o desvio da concentração c' é pequeno, ou seja, $c' = \epsilon \ll 1$, e que y é da ordem de h , os respectivos termos da equação 2.42 ficam com as seguintes ordens de grandeza (a equação abaixo está escrita de forma esquemática e os termos são ordens de grandeza):

$$\frac{\epsilon}{T} + \frac{1}{T} + \frac{\epsilon}{T} - \frac{\epsilon}{T} = \frac{D\epsilon}{h^2}, \quad (2.43)$$

Multiplicando por T , vemos que segundo termo é de ordem 1 enquanto que os outros termos do lado esquerdo são $\ll 1$, portanto o balanço deverá ser entre o segundo termo do lado esquerdo e o termo do lado direito:

$$u' \frac{\partial C}{\partial \xi} = D \frac{\partial^2 c'}{\partial y^2}. \quad (2.44)$$

Supondo que $\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial \xi}$ é constante a equação 2.44 pode ser integrada duas vezes em y e:

$$c'(y) = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial \xi} \int_0^y \int_0^y u' dy dy \quad (2.45)$$

O fluxo dispersivo de massa (como a difusão turbulenta) está relacionado com o fluxo de massa causado pelos desvios (flutuações) de velocidades associadas com desvios (flutuações) de concentração:

$$\dot{M}_{disp} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial \xi} \int_0^h u' \int_0^y \int_0^y u' dy dy dy, \quad (2.46)$$

onde supomos que $\frac{\partial c'}{\partial y} = 0$ em $y = 0$ e usamos $\int_0^h u' c'(0) dy = 0$. Note que podemos então escrever o fluxo de forma análoga a uma difusão:

$$\dot{M}_{disp} = -hD_L \frac{\partial C}{\partial \xi}, \quad (2.47)$$

o que nos leva à seguinte equação de dispersão longitudinal:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2}, \quad D_L = -\frac{1}{hD} \int_0^h u' \int_0^y \int_0^y u' dy dy dy \quad (2.48)$$

ou, voltando para as variáveis x e t :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.49)$$

Concluindo, a dispersão, a difusão molecular (laminar), e a difusão turbulenta são fenômenos diferentes mas que matematicamente, aparecem nas equações de forma similar. Por isso, muitas vezes os coeficientes são combinados em um único. Via de regra, a difusão molecular é desprezada por ser várias ordens de grandeza menor que a turbulenta e que a dispersão. Oportunamente, quando estivermos lidando com problemas de sistemas particulares (rios, lagos, atmosfera, etc), faremos considerações à cerca dos tamanhos da dispersão e da difusão turbulenta.

2.4 Cargas

O tipo de termo fonte mais elementar que pode haver é uma carga. Lançamentos de esgoto em um rio ou lago, ou lançamento de gases por uma chaminé, são exemplos comuns. Aqui apresentamos as idéias básicas para inclusão de cargas em equações diferenciais tridimensionais como a equação 2.14, e também para problemas uni e bidimensionais integrados. Mas primeiramente tomemos um problema em um volume completamente misturado.

2.4.1 Sistemas completamente misturados

Se o problema for posto em termos de uma concentração C de um soluto, dentro do volume V , temos:

$$\frac{dC}{dt} = f(t). \quad (2.50)$$

No caso geral o termo fonte f é uma função do tempo, e deverá ter unidades de concentração $[C]$ por tempo $[T]$. Se o lançamento $F(t)$ em sua origem for

fornecido em unidades de massa [M] por [T], então, temos que transformá-lo em unidade [CT⁻¹]. Se a concentração for dada em [ML⁻³], basta fazermos,

$$f(t) = \frac{F(t)}{V}. \quad (2.51)$$

Se a concentração for dada em [MM⁻¹], fazemos,

$$f(t) = \frac{F(t)}{\rho V}, \quad (2.52)$$

onde ρ é a densidade do fluido no volume.

Naturalmente, $f(t)$ pode ser qualquer função do tempo, inclusive descontínua. Há um caso, porém que merece uma observação, que é o de um lançamento de carga instantâneo (obviamente isso é uma idealização matemática). Suponha que o lançamento ocorreu instantaneamente em $t = t_c$, e que a carga lançada foi de exatamente F_0 em [M] (kg por exemplo). Nesse caso devemos incluir o lançamento na forma de uma função delta de Dirac, $\delta(t - t_c)$ (lembrando que a função $\delta(t - t_c)$ tem unidade de [T⁻¹]):

$$f(t) = \frac{F_0}{\rho V} \delta(t - t_c), \quad (2.53)$$

EXEMPLO

Em um reservatório de água (densidade $\rho = 998 \text{ kg/m}^3$) com volume constante onde entra água limpa com vazão $Q = 2 \text{ m}^3/\text{dia}$, é feito um lançamento de carga de um material inerte a taxa de $F = 25 \text{ g/hora}$. A água sai do reservatório com concentração C . Qual é a concentração C (em $\text{kg}_{\text{sóluto}}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$) de equilíbrio no reservatório?

Solução:

Como o material está em equilíbrio, $dC/dt = 0$, e a carga lançada deverá estar saindo do reservatório. a vazão de saída deverá ser igual à de entrada Q , já que o volume permanece constante. A massa de material saindo do reservatório por unidade de tempo é $\rho C Q$ e deverá equilibrar o lançamento F . Portanto,

$$\rho C Q = F \Rightarrow C = \frac{F}{\rho Q} = \frac{25 \times 10^{-3} \text{ kg} \times (1/3.600 \text{ s})}{998 \text{ kg/m}^3 \times 2 \times 1/86.400 \text{ m}^3/\text{s}} = 3 \times 10^{-4} \text{ kg}_{\text{sóluto}}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}. \checkmark$$

2.4.2 Sistemas unidimensionais

Para um sistema unidimensional (variando em x ; os casos de sistemas variando em y e z são análogos) como um rio ou um lago lateralmente misturado

(normalmente para lagos usamos a variável z), digamos que temos a equação (tiramos a difusão por brevidade) para concentração $C(x, t)$ de um poluente A (em $[\text{MM}^{-1}]$):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = f(x, t). \quad (2.54)$$

Se a equação envolver variação de (CA) (ou seja, $\partial(CA)/\partial t + \dots$), deveremos multiplicar todas as cargas abaixo pela área A . Se o lançamento $F(t)$ for pontual em $x = x_c$, onde a seção transversal perpendicular a x possui área A , e for dado em $[\text{MT}^{-1}]$, o termo lançamento da carga $f(x, t)$ que deverá ter unidade $[\text{CT}^{-1}]$ pode ser escrito como:

$$f(x, t) = \frac{F(t)}{\rho A} \delta(x - x_c). \quad (2.55)$$

Se além de pontual em $x = x_c$, o lançamento for instantâneo em $t = t_c$ e corresponder a uma carga F_0 (em $[\text{M}]$), o termo $f(x, t)$ fica:

$$f(x, t) = \frac{F_0}{\rho A} \delta(x - x_c, t - t_c), \quad (2.56)$$

onde $\delta(x - x_c, t - t_c) = \delta(x - x_c)\delta(t - t_c)$ é a delta de Dirac bidimensional em (x_c, t_c) . Caso o lançamento da carga $F(x, t)$ não seja pontual, e sim, ao longo de todo ou de uma parte do domínio x , e também ocorra ao longo do tempo, em geral, esse lançamento é dado em unidades de massa por unidade de tempo por comprimento, $[\text{MT}^{-1}\text{L}^{-1}]$, e o termo fica:

$$f(x, t) = \frac{F(x, t)}{A}. \quad (2.57)$$

Nos casos unidimensionais acima, se a carga for dada em unidades de concentração C em $([\text{MM}^{-1}])$ associada a uma vazão Q $([\text{L}^3\text{T}^{-1}])$, vazão por unidade de comprimento q $([\text{L}^3\text{T}^{-1}\text{L}^{-1}])$, ou volume V $([\text{L}^3])$ lançado, teríamos: em 2.55, $F(t) = \rho CQ$; em 2.56, $F_0 = \rho CV$; e em 2.57, $F(x, t) = \rho Cq$.

A figura 2.4 ilustra o caso de um lançamento pontual $F(t)$ em um local de um rio.

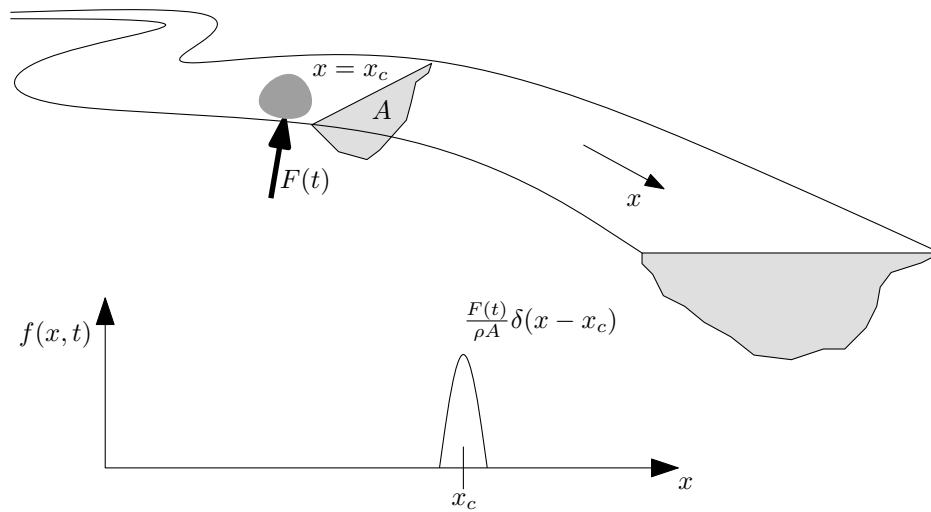


Figura 2.4: Carga lançada pontualmente num rio em x_c . A função $f(x, t)$ que tem largura infinitesimal e altura infinita, está representada esquematicamente no painel inferior.

EXEMPLO

Considere um sistema unidimensional com água ($\rho = 990 \text{ kg m}^{-3}$) (um canal em x com área da seção igual a $A = 2 \text{ m}^2$) e um despejo instantâneo em $t = 0 \text{ s}$ de $F = 50 \text{ g}$ de HCl feito no ponto $x = 0 \text{ m}$. Sabendo que a equação da difusão pura é $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$, e que o coeficiente de difusão *molecular* é $D = 1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$: (i) determine a concentração C_1 no ponto $x = 0$ em $t = 1$ dia; (ii) determine em quanto tempo a concentração em $x = 0 \text{ m}$ irá cair para $0,1C_1$; (iii) determine se é possível que a concentração atinja $C_1/2$ no ponto $x = 2 \text{ m}$. Use a concentração em kg m^{-3} ou kg/kg , especificando.

Solução:

Tomando a transformada de Fourier em x da equação, temos:

$$\frac{d\hat{C}}{dt} = -D\omega^2\hat{C} \Rightarrow \hat{C}(\omega, t) = \hat{C}_0(\omega)e^{-D\omega^2 t}.$$

Aplicando a transformada de Fourier na condição inicial:

$$C(x, 0) = \frac{F}{A}\delta(x) \Rightarrow \hat{C}(\omega, 0) = \frac{F}{A}.$$

Então $\hat{C} = \frac{F}{A}$, e $\hat{C}(\omega, t) = \frac{F}{\rho A}e^{-D\omega^2 t}$. A transformada inversa dá

$$C(x, t) = \frac{F}{2A\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$

Baseado na solução acima: (i) $C(x = 0, t = 86400) = 0,6654 \text{ kg m}^{-3}$.

(ii) $t = \frac{F^2}{2^2 A^2 0,1^2 C_1^2 \pi D} = 8,6409 \times 10^6 \text{ s}$ (100 dias!!). (iii) Não é possível, pois o valor máximo que a função C atinge no ponto $x = 2 \text{ m}$ é $0,03 \text{ kg m}^{-3}$ (esta determinação fica como exercício).✓

2.4.3 Sistemas bidimensionais

Vários sistemas se encaixam nessa categoria, como rios e estuários integrados lateralmente, ou lagos, oceanos e até a atmosfera, integrados verticalmente. Para nossa análise vamos supor um problema nas direções (x, y) e integrado em z (os outros casos são análogos). Vamos supor novamente a equação para $C(x, y, t)$ (em $[MM^{-1}]$) sem os termos difusivos (por brevidade) na forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = f(x, y, t). \quad (2.58)$$

Em alguns casos, a equação aparece multiplicada pelo tamanho h do domínio em z : $\frac{\partial Ch}{\partial t} + \dots$, nesse caso, os termos fontes abaixo devem ser multiplicados por h .

Vamos supor que o lançamento da carga seja pontual em (x_c, y_c) e instantâneo em t_c , e seja dado por F_0 em unidade de massa $[M]$. O termo fonte na equação deve então ser:

$$f(x, y, t) = \frac{F_0}{\rho h} \delta(x - x_c, y - y_c, t - t_c), \quad (2.59)$$

onde $\delta(x - x_c, y - y_c, t - t_c) = \delta(x - x_c)\delta(y - y_c)\delta(t - t_c)$ é a delta de Dirac tridimensional em (x_c, y_c, t_c) .

Se o lançamento for pontual, porém ao longo do tempo, e a carga for $F(t)$ ($[MT^{-1}]$):

$$f(x, y, t) = \frac{F(t)}{\rho h} \delta(x - x_c, y - y_c). \quad (2.60)$$

Se o lançamento for em uma área e for função de (x, y, t) , com carga igual a $F(x, y, t)$ ($[ML^{-2}T^{-1}]$):

$$f(x, y, t) = \frac{F(x, y, t)}{\rho h}. \quad (2.61)$$

Finalmente, se o lançamento for ao longo de uma linha definida por $[x(s), y(s)]$ (onde s é o comprimento acompanhando a linha), com carga igual a $F(s, t)$ ($[ML^{-1}T^{-1}]$):

$$f(x, y, t) = \frac{F(x(s), y(s), t)}{\rho h} \delta(n), \quad (2.62)$$

onde n é a direção normal à linha em cada ponto $[x(s), y(s)]$. A figura 2.5 ilustra em um reservatório esse caso de um lançamento de carga $F(x(s), y(s), t)$ ao longo de uma linha $[x(s), y(s)]$, onde s é o comprimento da linha até o ponto em questão e a função $\delta(n)$ está localizada no eixo n perpendicular a s .

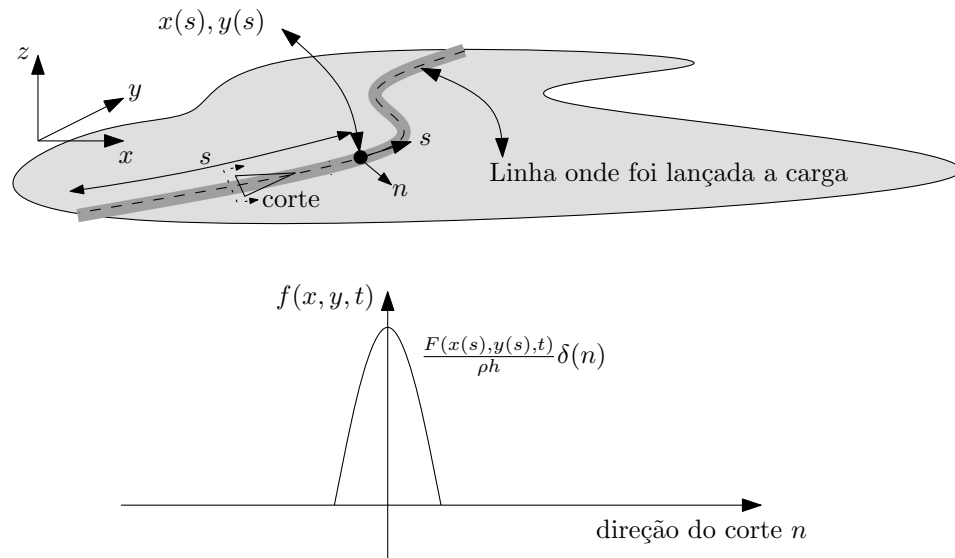


Figura 2.5: Carga lançada ao longo de uma linha num lago em $y = y(x)$. Um corte da função $f(x, y, t)$ que tem largura infinitesimal e altura infinita, está representada esquematicamente no painel inferior.

EXEMPLO

Uma carga tóxica solúvel em água é lançada em um reservatório hídrico (densidade $\rho = 1.000 \text{ kg/m}^3$) cilíndrico (profundidade $h = 2 \text{ m}$ e raio $R = 200 \text{ m}$) ao longo de uma linha passando pelo centro e cruzando diametralmente o tanque. A carga saiu a uma taxa de $F = 0,02 \text{ kg m}^{-1} \text{ hora}^{-1}$ durante 2 dias inteiros, e parou. A longo prazo, considerando que a carga se misturou e se dissolveu na água completamente, determine a concentração da substância em kg/kg e em kg m^{-3}

Solução:

A carga em kg total ao longo do diâmetro em 2 dias é:

$$M = F \Delta L \Delta t = F(2R) \Delta t = 0,02 \times 400 \times 2 \times 86400 / 3.600 = 384 \text{ kg.}$$

O volume do reservatório é $V = \pi h R^2 = 251.200 \text{ m}^3$. A concentração é $M/V = 1,5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, ou $M/\rho V = 1,5 \times 10^{-6} \text{ kg/kg}$. ✓

2.4.4 Sistemas tridimensionais

Qualquer problema complexo de dispersão em água, atmosfera, e solo, em que se queira detalhes do transporte em todas as direções, terá que ser governado por uma equação para a concentração $C(x, y, z, t)$ (em $[\text{MM}^{-1}]$) do

tipo (novamente, pela brevidade retiramos a difusão):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = f(x, y, z, t). \quad (2.63)$$

Nesses casos, se a carga F_0 (em $[\text{MT}^{-1}]$) for lançada pontual e instantaneamente em (x_c, y_c, z_c, t_c) o termo fonte será:

$$f(x, y, z, t) = \frac{F_0}{\rho} \delta(x - x_c, y - y_c, z - z_c, t - t_c), \quad (2.64)$$

onde $\delta(x - x_c, y - y_c, z - z_c, t - t_c) = \delta(x - x_c)\delta(y - y_c)\delta(z - z_c)\delta(t - t_c)$ é a delta de Dirac quadridimensional em (x_c, y_c, z_c, t_c) . Se o lançamento da carga for disperso no espaço e no tempo $F(x, y, z, t)$ ($[\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}]$), teremos simplesmente:

$$f(x, y, z, t) = F(x, y, z, t). \quad (2.65)$$

Se o lançamento da carga for ao longo de uma linha definida por $(x(s), y(s), z(s), t)$, com carga igual a $F(x(s), y(s), z(s), t) = F(s, t)$ ($[\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}]$):

$$f(x, y, z, t) = \frac{F(x(s), y(s), z(s), t)}{\rho} \delta(n_1, n_2), \quad (2.66)$$

onde (n_1, n_2) são as coordenadas de um plano sempre perpendicular a s . Finalmente, se o lançamento da carga for ao longo de uma superfície definida por $(x(r, s), y(r, s), z(r, s), t)$, com carga igual a $F(x(r, s), y(r, s), z(r, s), t) = F(r, s, t)$ ($[\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}]$):

$$f(x, y, z, t) = \frac{F(x(r, s), y(r, s), z(r, s), t)}{\rho} \delta(n), \quad (2.67)$$

onde n é a direção normal à superfície.

Em muitos casos, principalmente para soluções numéricas, podemos substituir a função $\delta(x - x_c, y - y_c, \dots)$ por uma distribuição com um certo espalhamento. Por exemplo, podemos substituir $\delta(x - x_c)$ por uma gaussiana com média x_c e variância σ^2 (σ deve ser apropriado para cada caso, dependendo do quanto se quer que a fonte seja espalhada em torno de x_c). Tomando o cuidado de que a integral sob a função deve ser unitária:

$$\delta(x - x_c) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-(x-x_c)^2/(2\sigma^2)}. \quad (2.68)$$

No caso geral, chamando de \mathbf{x} o vetor de coordenadas centralizadas na fonte (x_1, x_2, \dots) e de \mathbf{A} a matriz de covariâncias, que dará o espalhamento

da fonte em torno do ponto $\mathbf{x} = 0$ (ou seja, \mathbf{A} é a generalização da variância em distribuições multivariadas),

$$\delta(\mathbf{x}) \rightarrow \left[\frac{|\mathbf{A}^{-1}|}{(2\pi)^n} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{x} \right], \quad (2.69)$$

onde \mathbf{A}^{-1} é a matriz inversa.

2.5 Problemas

1. Mostre que, em geral, se um problema de concentração de soluto (de uma dada espécie) é permanente (C não muda com o tempo), esse mesmo problema para a mesma espécie pode deixar de ser permanente se trocarmos a unidade de concentração de: (i) ppm para mg l^{-1} ; (ii) mg l^{-1} para ml m^{-3} .
2. Faça uma pesquisa e descubra em que unidades normalmente se apresentam concentrações de: (i) H_2S na atmosfera, (ii) O_2 na água, (iii) O_2 na atmosfera, (iv) vapor d'água na atmosfera, (v) água líquida na atmosfera (nuvens).
3. Use o Teorema do Transporte de Reynolds para obter a seguinte expressão para a derivada material (taxa de variação temporal da partícula de fluido que está num dado instante passando pelo ponto x, y, z) da concentração C de um soluto em um fluido com densidade ρ constante e uniforme: $DC/Dt \equiv \partial C/\partial t + u\partial C/\partial x + v\partial C/\partial y + w\partial C/\partial z$.
4. Partindo da equação do Teorema do Transporte de Reynolds, mostre que a conservação da massa do fluido como um todo é 2.13 (considere que não há fontes ou sumidouros).
5. Partindo da equação 2.9, deduza a equação 2.13.
6. Faça uma pesquisa e descubra uma equação do gás ideal para o ar úmido, ou seja, considerando a concentração de vapor d'água q_v (kg/kg), encontre a relação $\rho = \rho(p, T, q_v)$.
7. Mostre que na equação 2.24 os dois últimos termos do lado esquerdo e os dois termos centrais do lado direito se anulam.
8. Mostre que a equação 2.24 se reduz à equação 2.21 quando a área da seção é constante, usando $u = U$, $c = C$, e $D_L = D$.

9. Na equação 2.3.1 do passeio aleatório, o coeficiente de difusão é $\left(\frac{\Delta x^2}{4\Delta t}\right)$. Sabemos que a difusão molecular é uma propriedade *molecular* da mistura fluido-soluto. Pergunta-se: como poderia então o coeficiente na forma dada conter informação física (molecular) da mistura se ele contém apenas Δx e Δt ? Ou seja, como você interpreta esse coeficiente na forma apresentada?
10. A partir da equação 2.30, encontre a equação 2.31.
11. Considere um sistema unidimensional com água ($\rho = 990$ kg) (um canal em x com área da seção igual a $A = 2$ m²) e um despejo instantâneo em $t = 0$ s de $F = 50$ g de HCl feito no ponto $x = 0$ m. Sabendo que a equação da difusão pura é $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$, e que o coeficiente de difusão é turbulento $D = 0,5$ m²s⁻¹: (i) determine a concentração C_1 no ponto $x = 0$ em $t = 1$ dia; (ii) determine em quanto tempo a concentração em $x = 0$ m irá cair para $0,1C_1$; (iii) determine se é possível que a concentração atinja $C_1/2$ no ponto $x = 2$ m. Use a concentração em kg m⁻³ ou kg/kg, especificando; (iv) compare as respostas com o exemplo resolvido para o caso laminar.
12. Desenvolva a álgebra que levou da equação 2.39 à equação 2.40.
13. Na seção 2.3.3 estudamos o caso bidimensional de um escoamento em canal (x, y) . Você seria capaz de estender a análise para um canal tridimensional onde x seria a dimensão longitudinal, e (y, z) as dimensões na seção transversal? Tente.
14. Sabendo que a equação para dispersão para um poluente seguindo a velocidade média de um rio é (usar para a água $\rho = 1000$ kg/m³):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2}, \quad D_L = -\frac{1}{hD} \int_0^h u' \int_0^y \int_0^y u' dy dy dy,$$

Se o perfil de velocidade do rio é o dado na figura 2.6: (i) Calcule D_L em função de D , e depois calcule D_L para $D = 0,0001$ m²/s e $D = 2$ m²/s; (ii) Determine se D_L pode ser menor que D , e interprete *fisicamente* seu resultado.

15. Utilizando o valor de D_L do problema anterior: (i) faça a conversão da equação de ξ para as variáveis independentes x e t (lembrando $\xi = x - Ut$ onde U é a velocidade média); (ii) Encontre a solução permanente ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$) com condições $C(x = 0) = 10$ g_{soluto}/kg, $\frac{dC}{dx}(x = 0) = 0$.

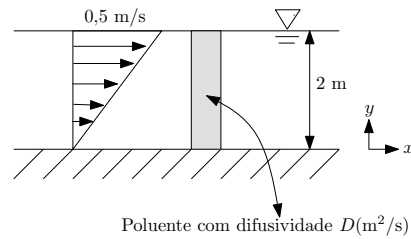


Figura 2.6: Perfil de velocidade.

16. Uma medição num lago de área $A = 100 \text{ km}^2$ e profundidade aproximadamente constante de $h = 1,5 \text{ m}$, registrou concentração média de um poluente no valor de $C = 6 \text{ g/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$. Se o poluente foi lançado instantaneamente no tempo $t = t_0$ em um ponto (x_0, y_0) , desenvolva o termo fonte para essa carga que entraria na equação da evolução da concentração C do poluente: $\frac{DC}{Dt} = f(x, y, t)$. Note que o problema seria bi-dimensional na horizontal (x, y) .
17. Resolva 2.52 para $C(t)$ com: (i) $f(t) = 0,02t$, $C(0) = 0$; (ii) $f(t) = e^{-0,05t}$, $C(0) = 20$; (iii) $f(t) = 2,5 \cos \frac{t}{24}$, $C(0) = 2,5$.
18. Resolva 2.54 para $C(x, t)$: (i) $f(x, t) = 2\delta(x)$, $C(0) = 0$; (ii) $f(x, t) = 0$ exceto para $-1 < x < 1$ onde $f(x, t) = 10$, $C(0) = 0$.
19. Em referência à equação 2.62, encontre uma parametrização $x(s)$ e $y(s)$ para o caso de uma carga que é lançada em uma linha circular em torno do ponto $(0, 0)$ com raio de 5 km.
20. Um trecho de rio (densidade da água = 999 kg/m^3) com 2 km recebe uma carga total de 40 kg de um poluente. A carga é uniforme (constante) ao longo do seu comprimento e foi lançada instantaneamente em $t = 10$ dias. O rio tem seção transversal de 2 metros e profundidade e largura 70 m. A equação para a concentração C (kg/m^3) do poluente no rio é do tipo $DC/Dt = f$ onde f é a função forçante representando o despejo. Escreva a função f para esta situação.
21. Uma carga é lançada em uma seção de um rio com profundidade $h = 2 \text{ m}$, e largura $B = 25 \text{ m}$. A equação para a concentração C do poluente (em unidade mg de poluente por Litros de água) em questão nesse rio é fornecida para você, e ela contém o termo de lançamento do poluente no lado direito:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + 1,7 \frac{\partial C}{\partial x} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 17\delta(x - 2470, t - 950)$$

δ é a função delta de Dirac. Olhando apenas para esses dados e para a equação, determine quanto (em kg) foi despejado de poluente. Explique como foi esse lançamento: instantâneo?? Pontual??? Ao longo de todo o rio??? Ao longo do tempo??? Em suma: explique!!!

Capítulo 3

Processos Físicos, Químicos e Biológicos

No capítulo 2 vimos várias propriedades que dizem respeito ao transporte mecânico de qualquer espécie presente em um fluido. Tratamos principalmente da lei da conservação da massa (equações de transporte de massa), onde apareceram termos de fontes e sumidouros. Esses termos podem provocar aumento ou redução da espécie no sistema e eles se referem a processos físicos (por exemplo decantação de particulados ou evaporação), químicos (por exemplo reações químicas em geral), e biológicos (por exemplo crescimento e morte de algas). Neste capítulo vamos estudar como esses processos podem ser modelados. Essencialmente, estaremos buscando formas matemáticas de incluir esses processos nas equações de transporte do capítulo 2 através dos termos de fonte e sumidouro.

3.1 Radiação e balanço de energia

Corpos d'água e a superfície da terra em geral têm como fonte de energia a radiação solar, e a radiação atmosférica. Frequentemente são necessárias informações sobre energia disponível para certos processos ocorrerem. Por exemplo, o crescimento de *phytoplankton* depende da fotossíntese, que por sua vez, depende da radiação solar. A evaporação da água ou de óleo numa superfície também depende, entre outros fatores da energia vinda radiação incidente na superfície. A própria temperatura de um fluido com superfície livre tem como principal fonte de energia a radiação solar. Vejamos, portanto algumas considerações sobre a radiação que se fazem necessárias na modelagem de vários sistemas.

3.1.1 Balanço radiativo na superfície

O balanço energético de radiação (em Wm^{-2}) numa superfície livre (em contato com a atmosfera) é o seguinte:

$$R_n = (R_s + R_l)(1 - \alpha) - R_e, \quad (3.1)$$

onde R_n é a radiação líquida (energia disponível na superfície), R_s é a radiação solar incidente, R_l é a radiação de onda longa incidente (radiação atmosférica), α é o albedo da superfície (que é uma propriedade física da superfície em questão), tal que $\alpha(R_s + R_l)$ é a radiação refletida de volta para a atmosfera, R_e é a radiação emitida pela superfície, calculada por:

$$R_e = \epsilon\sigma T_s^4, \quad (3.2)$$

onde ϵ é a emissividade da superfície em questão, σ é a *constante de Stefan-Boltzman* ($5,667 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$) e T_s é a temperatura (K) da superfície. Em casos em que se queira trabalhar com com uma função linear da temperatura (por exemplo, para se obter soluções T_s analíticas para equações envolvendo R_e), pode-se usar a seguinte linearização:

$$R_e \approx 73,6 + 1,17T_s. \quad (3.3)$$

Vejam como o conceito de radiação pode ser usado em um modelo simples de temperatura da água num tanque exposto à radiação constante. Supondo, para simplificar, que não há trocas de calor sensível nem de calor latente (evaporação) entre a água e a atmosfera, toda a radiação líquida será usada para esquentar a água do tanque. A energia necessária para esquentar 1 kg de água de 1 K mantendo a pressão (ou volume) constante é a propriedade termodinâmica chamada de calor específico a pressão (ou volume) constante, c_p (ou c_v). Vamos supor $c_v = c_p$ ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) para este caso, e finalmente vamos supor que a temperatura no tanque é homogênea (uniforme). Assim, a taxa de variação de temperatura no tanque pode ser calculada como:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A}{c_v\rho V} [(R_s + R_l)((1 - \alpha) - (73,6 + 1,17T))], \quad (3.4)$$

onde V é o volume do tanque, A é sua área horizontal, e ρ é a densidade da água. A equação 3.4 é linear, podendo ser re-escrita na forma:

$$\frac{dT}{dt} + K_1T + K_2 = 0, \quad (3.5)$$

e resolvida de forma trivial (ver problemas). O lado direito de 3.4 contém exatamente todos os termos fontes e sumidouros de temperatura deste problema simplificado.

Em casos em que não há medições de radiação para alimentar os modelos, utiliza-se formulações analíticas e/ou empíricas para o cálculo da radiação solar R_s e radiação de onda longa R_l ¹.

Radiação de onda longa - R_l

A radiação de onda longa R_l pode ser modelada de forma simplificada como função da temperatura do ar no nível do solo T_a (em Kelvin) e da fração de nuvens N ($0 \leq N \leq 1$) por²:

$$R_l = \epsilon_l \sigma T_a^4 (1 - N) + N \sigma T_a^4, \quad (3.6)$$

onde

$$\epsilon_l = 0,643 \left(\frac{e_a}{T_a} \right)^{1/7}, \quad (3.7)$$

e e_a é a pressão de vapor do ar em Pa.

EXEMPLO

Calcular a radiação de onda longa emitida por uma atmosfera com temperatura do ar no solo de $T_a = 24^\circ\text{C}$, umidade específica $q_v = 0,016 \text{ kg/kg}$, pressão de 100.000 Pa e nebulosidade de 60%.

Solução:

De hidro-meteorologia: $q_v = \frac{0,622e_a}{p}$, então $e_a = 2.572 \text{ Pa}$.

Usando $R_l = \epsilon_l \sigma T_a^4 (1 - N) + N \sigma T_a^4$, temos: $R_l = 420 \text{ W m}^{-2}$. ✓

Radiação solar - R_s

A radiação solar é função da latitude ϕ ($\pi/2 \leq \phi \leq \pi/2$), da época do ano medida pela declinação do sol δ , e do horário medido pelo ângulo horário ω ($-\pi \leq \omega \leq \pi$, 15° por hora, zero ao meio dia, manhãs positivas). Essas dependências geram o ângulo de zênite θ_z , tal que:

$$\cos \theta_z = \sin \delta \sin \phi + \cos \delta \cos \phi \cos \omega. \quad (3.8)$$

O ângulo de declinação solar δ (radianos) é função do dia do ano n ($n = 1$ em 01/01 e $n = 365$ em 31/12), e pode ser aproximado pela fórmula (usando

¹M. Iqbal, *An Introduction to Solar Radiation*, Academic Press, 1983; ou K. N. Liou, *An Introduction to Atmospheric Radiation*, International Geophysics Series, Vol. 84, 2nd Ed., Academic Press, 2002.

²Ver Brutsaert.

$\Theta = 2\pi(n - 1)/365$:

$$\begin{aligned} \delta = 0,006918 & - 0,399912 \cos \Theta + 0,070257 \sin \Theta \\ & - 0,006758 \cos 2\Theta + 0,000907 \sin 2\Theta \\ & - 0,002697 \cos 3\Theta + 0,00148 \sin 3\Theta. \end{aligned} \quad (3.9)$$

A distância entre a terra e o sol (devido à trajetória elíptica) influencia a radiação solar, e pode ser medida pela excentricidade, que é função também da época do ano e pode ser aproximada por:

$$E_0 = 1 + 0,033 \cos \left(\frac{2\pi n}{365} \right). \quad (3.10)$$

O ângulo horário refere-se ao horário solar real, que é diferente do horário local em nossos relógios por causa da diferença entre a nossa longitude e a longitude do horário padrão local, e por causa de erro E_t na formulação elíptica da trajetória do sol e da inclinação do eixo norte-sul da terra em relação ao plano da elipse. A hora solar que entra na formulação na forma do ângulo horário ω é:

$$\text{hora solar} = \text{hora local} + 4(L_p - L_l) + E_t, \quad (3.11)$$

onde L_p é a longitude padrão, L_l é a longitude local, ambos em graus, e o erro no tempo é calculado pela *equação do tempo*:

$$\begin{aligned} E_t = 229,18 (& 0,0000758 + 0,001868 \cos \Theta - 0,032077 \sin \Theta \\ & - 0,014615 \cos 2\Theta - 0,04089 \sin 2\Theta) . \end{aligned} \quad (3.12)$$

A constante 229,18 acima transforma o erro do tempo E_t de radianos para minutos. O horário solar é então convertido para ângulo horário para ser usado em 3.8. Para o horário de Brasília (também São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Paraná, etc.), a longitude padrão é 60° W. Na equação 3.11, note que: a cada 15° temos 1 hora; $\|L_p - L_l\| < 15$ e $(L_p - L_l)$ será positivo quando L_l está a leste de L_p ; o resultado do lado direito de 3.11 será em minutos horários (60 minutos = 1 hora). É importante não confundir, nessas fórmulas, minutos horários com minutos estereográficos.

Com estes parâmetros geométricos em mãos, podemos estimar, num dado local e numa dada hora e dia, qual é a radiação solar que chega no topo da atmosfera (antes da radiação interagir com a atmosfera):

$$R_{s0} = E_0 R_{cs} \cos \theta_z, \quad (3.13)$$

R_{cs} é a constante solar (fluxo médio que chega no ponto da terra mais próximo do sol), igual a $R_{cs} = 1367 \text{ W m}^{-2}$.

EXEMPLO

Fazer um gráfico radiação extra-atmosférica em Curitiba ao longo do dia 25 de novembro.

Solução:

Precisamos de θ_z para a latitude de Curitiba $-25,4^\circ$ ($=-0,443$ rad) em 25 de novembro como função do ângulo horário ω . Primeiramente, para o dia 25 de novembro, $\Theta = 5,629$ e a declinação solar é $\delta = -0,3562$. Então

$$\cos(\theta_z) = \sin(-0,3562) \sin(-0,443) + \cos(-0,3562) \cos(-0,3562) \cos \omega.$$

A excentricidade é

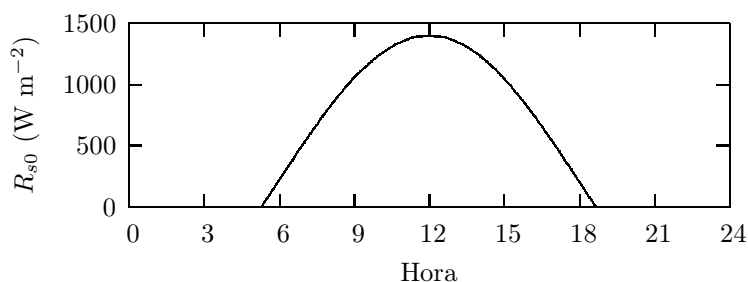
$$E_0 = 1 + 0,033 \cos(5,6463) = 1,0265.$$

A radiação será então

$$R_{s0} = E_0 R_{cs} \cos \theta_z \Rightarrow$$

$$R_{s0} = 1,0265 \times (1367 \sin(-0,3562) \sin(-0,443) + \cos(-0,3562) \cos(-0,443) \cos \omega).$$

No gráfico, os valores negativos foram cortados pois representam noite.



✓

Há vários modelos para estimar a radiação solar (R_s) que efetivamente chega na superfície da terra. Vamos apresentar um desses modelos.

$$R_s = E_0 R_{cs} (\tau_{ray} \tau_{vap}) \cos \theta_z. \quad (3.14)$$

onde: $\tau_{ray} \rightarrow$ transmitância por espalhamento de Rayleigh nas moléculas do ar, $\tau_{vap} \rightarrow$ transmitância através do vapor d'água. Esses parâmetros podem ser modelados por:

$$\tau_{ray} = 1,021 - 0,084 [m_1 (949 \times 10^{-11} p + 0,051)], \quad (3.15)$$

onde p é a pressão atmosférica local (Pa) na superfície da terra, e

$$m_1 = \frac{35}{(1 + 1224 \cos^2 \theta_z)^{1/2}}. \quad (3.16)$$

$$\tau_{vap} = 1 - \frac{2,9m_1m_2}{(1 + 141,5m_1m_2)^{0,635} + 5,925m_1m_2}, \quad (3.17)$$

na qual $m_2 = 0,493R_h p_s / T$, R_h é a umidade relativa do ar na superfície, p_s é a pressão de saturação de vapor d'água calculada por $p_s \approx \exp(26,23 - 5416/T)$, e T é a temperatura do ar local em K.

Note que a equação 3.14 pode fornecer radiação negativa quando $\cos \theta_z < 0$, nesse caso estamos no período noturno, e os valores de R_s devem ser forçados para zero.

Como na atmosfera há água líquida (nuvens, neblina, etc.), a radiação solar real atingindo o solo é sempre menor que aquela de céu claro, e para nebulosidade representada pelo percentual do céu encoberto N ($0 \leq N \leq 1$) a radiação solar pode corrigida por um fator dependente de N :

$$0,94 (1 - 0,65N^2) R_s. \quad (3.18)$$

R_n dada por 3.1 é a quantidade de radiação líquida atingindo a superfície. Se quisermos a radiação penetrando um corpo d'água, podemos usar decaimento exponencial com a profundidade z do tipo $R_n e^{-\lambda z}$, onde λ depende da turbidez do corpo d'água.

3.2 Balanço de energia em uma superfície

Dada uma superfície horizontal, a radiação líquida é a fonte de energia disponível para:

- aquecer o ar imediatamente acima;
- aquecer o ambiente (solo ou líquido) abaixo da superfície;
- provocar mudanças de fase, transpiração, evaporação.

O balanço de energia pode ser escrito como:

$$R_n = H + LE - G, \quad (3.19)$$

onde R_n é a radiação líquida disponível na superfície em questão, H é o fluxo de calor sensível que aquece a atmosfera imediatamente acima da superfície, LE é o fluxo de calor latente (energia usada para evaporar) para o ar, e G é o fluxo de calor sensível para baixo da superfície. A figura 3.1 ilustra o balanço.

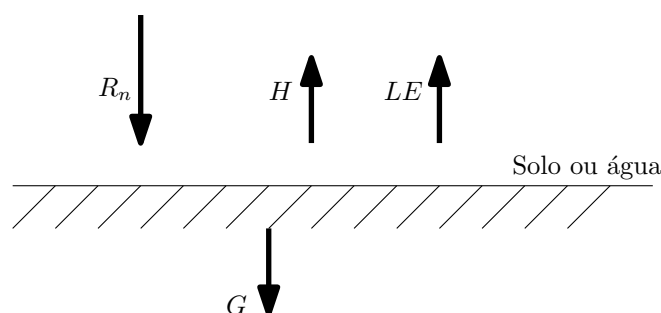


Figura 3.1: Balanço de energia numa superfície. A radiação líquida é o fluxo energético repartido entre aquecimento do ar, aquecimento do solo (água), e evaporação.

3.3 Estratificação vertical

Um dos processos físicos mais importantes em dispersão de poluentes na natureza é a estratificação vertical, devido à sua capacidade de diminuir ou aumentar a capacidade do fluido de misturar um poluente.

Diz-se que um fluido está verticalmente estratificado quando ele está em relativo equilíbrio estável quanto a perturbações de velocidade vertical, ou seja, se uma parcela do fluido é deslocada na vertical, ela tende a voltar à sua posição original por forças de empuxo. Esta situação pode ocorrer tanto na atmosfera quanto em corpos d'água. Essencialmente a estratificação do fluido é tanto maior quanto maior for a diferença de densidade na vertical. A densidade de um fluido é, em geral, função da temperatura e de concentrações de eventuais solutos presentes no fluido. Na atmosfera, o principal soluto é o vapor d'água, e em corpos d'água, o principal é a salinidade. Portanto a estratificação do fluido está intimamente ligada à equação de estado do fluido.

Vejam os que ocorre qualitativamente pensando apenas na variação da densidade da água com a temperatura. Imagine um reservatório de água bastante profundo numa região de clima temperado. Durante um inverno rigoroso, a água deste reservatório estará certamente bastante fria, com a água da superfície um pouco mais quente, pois ela está mais leve e por isso está na superfície. Ao se aproximar o verão, há um enorme aumento da intensidade e duração da radiação solar diária na superfície. Como sabemos essa radiação decai para quase zero a poucos metros de profundidade. Portanto, ao longo do verão haverá um aumento de temperatura da água próxima à superfície, e esse aumento será mais intenso que o da água do fundo. Sabe-se que a

densidade da água cai com o aumento da temperatura (exceto próximo ao congelamento). Assim, a água mais quente na superfície ficará ainda mais leve que a água do fundo, e ela tenderá a permanecer na superfície, enquanto que a água mais fria tenderá a ficar no fundo. A essa tendência de camadas de fluido “quererem” ficar num mesmo nível da vertical chamamos de estratificação.

Nesta seção veremos alguns conceitos básicos de estratificação vertical por gradiente de temperatura, ou seja, para fluidos puros. As idéias são análogas para estratificação gradientes de concentração de um ou mais solutos.

3.3.1 Estabilidade e frequência de Brunt-Väisälä

Seja a equação de estado:

$$\rho = \rho(T). \quad (3.20)$$

Tomemos um fluido a uma temperatura de referência T_0 , para a qual a sua densidade é ρ_0 . Podemos então escrever que, se a função $\rho(T)$ for suficientemente suave, a primeira aproximação da série de Taylor fornece:

$$\rho \approx \rho_0 + \left. \frac{d\rho}{dT} \right|_{T_0} (T - T_0) = \rho_0 [1 - \alpha (T - T_0)]. \quad (3.21)$$

onde $\alpha = 1/\rho_0 d\rho/dT|_{T_0}$. Em água doce, para temperaturas abaixo de 20°C , $\alpha \approx 2,6 \times 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$.

Se a temperatura do fluido é função da vertical z , podemos escrever para um fluido em repouso que $\rho = \rho_0 + \rho_r(z)$, além disso, se o fluido estiver se movendo, podemos dizer que sua densidade flutua em torno do valor de repouso:

$$\rho(x, y, z, t) = \rho_0 + \rho_r(z) + \rho'(x, y, z, t). \quad (3.22)$$

Considere que uma parcela com volume V de fluido em repouso é levada para uma distância h para a posição $z+h$ com relação a posição original z . Na nova posição, aplicando a segunda lei de Newton $\sum F = md^2h/dt^2$, e lembrando que as forças em questão são o peso e o empuxo (estamos desprezando o atrito com partículas vizinhas):

$$V \frac{d^2h}{dt^2} [\rho_0 + \rho_r(z)] = Vg [\rho_r(z+h) - \rho_r(z)]. \quad (3.23)$$

Supondo $\rho_0 \gg \rho_r(z)$, ou $\rho_0 + \rho_r(z) \approx \rho_0$. Usando esse fato, e $[\rho_r(z+h) - \rho_r(z)] \approx d\rho_r = \frac{d\rho_r}{dz}h$, temos:

$$\frac{d^2h}{dt^2} [\rho_0] = \frac{d\rho_r}{dz}gh, \quad (3.24)$$

ou

$$\frac{d^2h}{dt^2} + N^2h = 0, \quad (3.25)$$

onde

$$N^2 = -\frac{g}{\rho_0} \frac{d\rho_r}{dz}. \quad (3.26)$$

N é conhecido como a frequência de Brunt-Väisälä. Note que se N for um número real, a solução fundamental de 3.26 é uma senóide, ou seja, parcelas de fluido tendem a querer voltar para sua posição original: uma parcela de água que sobe, tenderá a ficar mais pesada que a água vizinha e descer; se ela desce abaixo da posição de equilíbrio, ela fica mais leve que a água vizinha e tende a subir. Esta é a situação de estabilidade, e é o usual para fluidos estratificados. Se, ao contrário, N é imaginário ($N^2 < 0$), a solução de 3.26 será uma exponencial positiva e outra negativa, a solução exponencial positiva leva um deslocamento inicial h a crescer com o tempo, pois quando uma parcela de água sobe, ela fica mais leve e tende a subir ainda mais, e vice-versa para uma parcela que desce. Esta situação é de instabilidade, e normalmente elas não se sustentam por períodos prolongados, já que rapidamente o fluido tende a se rearranjar para uma situação mais estável.

Vários efeitos tendem a quebrar a estratificação, como convecção, mistura pelo vento, etc. Mais detalhes de estratificação serão apresentados nos próximos capítulos.

3.4 Sedimentação

Sedimentação aqui se refere aos processos físicos de decantação, erosão, e res-suspensão de sedimentos e resíduos num meio fluido (principalmente corpos d'água).

3.4.1 Particionamento de substâncias químicas no sedimento

Quando um produto químico está presente na forma dissolvida e particulada (adsorvida na forma de sedimentos) na água, é comum se particionar sua concentração usando um coeficiente k_p (unidade inversa à de concentração de sedimento $[C_s]^{-1}$) de particionamento, de modo que a concentração da substância dissolvida C e particulada C_p se relaciona com a concentração C_s de sedimento em suspensão e a concentração total C_t do produto químico da

seguinte forma:

$$C = \frac{1}{1 + k_p C_s} C_t; \quad C_p = \frac{k_p C_s}{1 + k_p C_s} C_t. \quad (3.27)$$

Para o sedimento de fundo (sedimento muito próximo ao fundo do corpo d'água), substitui-se C_s pela concentração de sedimentos de fundo. Uma substância química, portanto, pode estar presente na forma dissolvida, em sedimentos de fundo, e em sedimentos em suspensão. Nos modelos, podemos estar interessados nas concentrações de cada um em separado, para isso, devemos ter uma equação para cada concentração (dissolvido, suspensão, e fundo).

3.4.2 Decantação

Sedimentos (e substâncias químicas dissolvidas e adsorvidas no sedimento) presentes no fluido são transportados com a velocidade do fluido, mas podem também ser arrastados pela gravidade para baixo por serem mais pesados que o fluido. Em geral, essas partículas são pequenas o suficiente para que o atrito delas com o fluido seja o de um escoamento laminar. Nesse caso, admitindo uma partícula esférica de diâmetro d_s a velocidade terminal de decantação seria dada por (lei de Stokes):

$$w_s = \frac{g}{18\mu} (\rho_s - \rho) d_s^2. \quad (3.28)$$

Caso o escoamento não seja laminar, e a partícula tenha forma arbitrária, a fórmula geral seria:

$$w_s = \sqrt{\frac{2g(\rho_s - \rho)V}{C_d \rho A}}, \quad (3.29)$$

onde V é o volume da partícula, A é a área projetada no plano horizontal, e C_d é um coeficiente de atrito dependente do número de Reynolds $\frac{w_s \rho (V/A)}{\mu}$.

A taxa de sedimentação é um sumidouro que diminui a concentração C de um poluente particulado numa taxa $k_s = \frac{w_s}{h}$, onde h é a profundidade local do corpo d'água, tal que:

$$\frac{dC}{dt} = -k_s C = -\frac{w_s}{h} C. \quad (3.30)$$

3.4.3 Ressuspensão

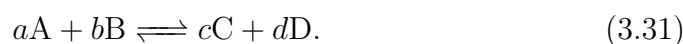
Quando a concentração de sedimentos num rio está em regime permanente, a taxa de ressuspensão anula a taxa de decantação. Há casos entretanto

em que a ressuspensão supera a decantação. Isso em geral ocorre quando há uma anomalia no escoamento. Em corpos d'água, em geral o fenômeno está associado a ventos soprando na superfície gerando ondas que por sua vez geram velocidades no fundo. A ressuspensão se dá nos casos em que a tensão gerada no fundo supera uma tensão crítica necessária para arrancar a partícula (sedimento). A ressuspensão pode também ser devida a um aumento da velocidade do fluido para valores acima de um valor crítico, o que aumentaria a turbulência próxima ao fundo. A formulação para cálculo da tensão crítica de ressuspensão é bastante complicada e não será tratada aqui. O leitor poderá encontrar essas formulações na literatura especializada de transporte de sedimentos.

3.5 Reações químicas

3.5.1 Lei de Guldberg e Waage - Ação das Massas

A taxa de uma reação é proporcional ao produto entre as concentrações das substâncias presentes elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos. Considere a seguinte reação química envolvendo substâncias A, B, C, e D:



As taxas de transformação para a direita e para a esquerda em 3.31 são:

$$k_{(\rightarrow)}[A]^a[B]^b \quad \text{e} \quad k_{(\leftarrow)}[C]^c[D]^d, \quad (3.32)$$

onde $[X]$ denota a concentração (molar, quase sempre em unidade $[\text{ML}^{-3}]$) de X.³ No caso de equilíbrio químico:

$$k_{(\rightarrow)}[A]^a[B]^b = k_{(\leftarrow)}[C]^c[D]^d. \quad (3.33)$$

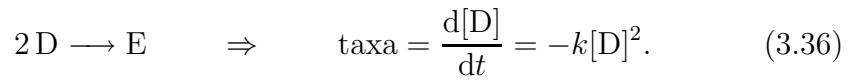
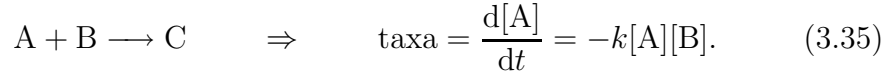
e a razão $K_{eq} \equiv k_{(\rightarrow)}/k_{(\leftarrow)}$ é a constante de equilíbrio da reação.

Caso a reação seja elementar, unidirecional, contendo apenas a transformação da espécie A na espécie B: $A \rightarrow B$, a taxa de reação química de acordo com a lei da ação das massas é:

$$\text{taxa} = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]. \quad (3.34)$$

³A rigor, em casos onde a reação envolve ionização, deveríamos usar a *atividade* da espécie, e não simplesmente sua concentração molar no balanço da reação. A atividade é a *concentração efetiva* dos íons participando do processo. Para soluções bem diluídas elas são praticamente iguais (que é o caso mais comum em ambientes aquáticos, de nosso interesse aqui).

A reação 3.34 é chamada de reação de primeira ordem. Reações de ordem superior também são possíveis. Por exemplo:



Os termos do tipo mostrado no lado direito de 3.34 a 3.36, são forçantes de decaimento (termos de sumidouro) quando negativos, ou de aumento (termos de fonte) quando positivos, e o parâmetro k dá a taxa de aumento/decaimento. Assim, esse tipo de termo aparece na equação de transporte (termos f_i 's em 2.13) quando há reações químicas envolvendo a substância cuja concentração está em questão. Aqui estamos desprezando os termos de advecção, difusão, dispersão, e mantendo apenas a taxa de variação temporal, para simplificar a notação.

3.5.2 Influência da temperatura na taxa de reação

A taxa de reação k é influenciada pela temperatura T do meio fluido onde ocorre a reação. Sabe-se que numa reação, há estados intermediários envolvendo os reagentes, e que a reação só pode ocorrer após um aumento da energia interna desse complexo intermediário. Essa energia “extra” ΔE_a é chamada de *energia de ativação*.

Sabe-se que a taxa de reação k é função da temperatura T , de ΔE_a , e da constante dos gases R :

$$k(T) = A e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}, \quad (3.37)$$

onde A é uma constante que depende da reação em questão. Considerando as temperaturas distintas T_1 e T_2 e seus respectivos k_{T_1} e k_{T_2} :

$$k(T_1) = k(T_2) e^{\frac{\Delta E_a}{RT_1 T_2} (T_1 - T_2)}. \quad (3.38)$$

Admitindo $\frac{\Delta E_a}{RT_1 T_2}$ aproximadamente constante:

$$k(T_1) = k(T_2) \theta^{(T_1 - T_2)}, \quad (3.39)$$

onde θ é uma constante pouco maior que a unidade ($1 \leq \theta \leq 1,1$). A tabela 3.1 mostra valores de theta para alguns processos envolvendo reação química. Comumente, a equação 3.39 é apresentada com $T_1 \equiv T$, e com $T_2 = 20^\circ\text{C}$, como temperatura de referência:

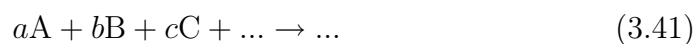
$$k(T) = k(20) \theta^{(T - 20)}. \quad (3.40)$$

PROCESSO	θ
DBO	1,047
Reaeração (O ₂)	1,024-1,037
Fotossíntese algal	1,065
Nitrificação	1,04
Intemperismo químico	1,02
Respiração de bactérias	1,03
Alimentação de <i>zooplankton</i>	1,07
Respiração de <i>zooplankton</i>	1,06

Tabela 3.1: Constante θ - efeito da temperatura nos processos.

3.5.3 Ordem de reações

A taxa da seguinte reação elementar:



é

$$\text{taxa} = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (3.42)$$

e a ordem da reação é

$$\text{ordem} = a + b + c \dots \quad (3.43)$$

diz-se também que a reação é de ordem a para o reagente A, b para o B, e assim por diante. A maioria dos casos de interesse caem em reações de ordem zero, um, e dois. A seguir, apresentamos rapidamente as reações de ordem zero, um, e dois. Reações de ordem mais altas não serão apresentadas por serem muito mais raras.

Reações de ordem zero

Quando a concentração da substância A cai numa taxa k_0 que não depende da sua concentração, temos uma reação de ordem zero:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0. \quad (3.44)$$

Exemplos de reações de ordem zero são: produção de metano, e liberação de produtos por hidrólise em sedimentos anaeróbios.

Reações de ordem um

Reações de ordem um (ou de primeira ordem) são as mais comuns em modelagem ambiental. Chamando a taxa de reação de k_1 , essas reações são do

tipo:



e as taxas de variação de concentração são:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad (3.46)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = +k_1[A]. \quad (3.47)$$

Outro tipo de reação de primeira ordem é a de crescimento: uma espécie A se duplica para 2A: $A \xrightarrow{k_1} 2A$:

$$\frac{d[A]}{dt} = +k_1[A]. \quad (3.48)$$

EXEMPLO

Resolver 3.46 e 3.47 para k_1 constante e condições iniciais (em $t = 0$) $[A] = A_0$ e $[B] = B_0$.

Solução:

Primeiramente vamos resolver 3.46, depois substituir a solução em 3.47. Separando as variáveis:

$$d[A]/[A] = -k_1 dt,$$

integrando entre $t = 0$ e t :

$$\ln [A] - \ln A_0 = -k_1 t \Rightarrow [A] = A_0 e^{-k_1 t},$$

que substituído em 3.47 fornece:

$$d[B]/dt = A_0 e^{-k_1 t}, \quad \xrightarrow{\text{integrando}} [B] = -A_0 e^{-k_1 t} + \text{constante}$$

Aplicando a condição inicial para B: $[B] = A_0 (1 - e^{-k_1 t}) + B_0$. ✓

Reações de ordem dois

Reações de ordem dois (ou de segunda ordem) são menos comuns, e normalmente resultam em equações não-lineares. Por exemplo:



e as taxas de variação de concentração são:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][A], \quad (3.50)$$

ou:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A]^2. \quad (3.51)$$

Outro tipo de reação de segunda ordem é:



que dá a seguinte equação para a concentração de A:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B]. \quad (3.53)$$

Note que em 3.53 temos no lado direito duas variáveis, e portanto devemos usar alguma informação extra sobre a concentração de B, se quisermos resolvê-la.

EXEMPLO

Resolver 3.51 para k_2 constante e condições iniciais (em $t = 0$) $[A] = A_0$.

Solução:

Separando as variáveis:

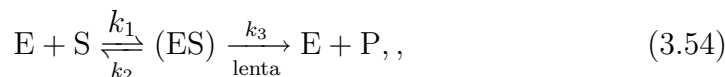
$$d[A]/[A]^2 = -k_2 dt,$$

integrando entre $t = 0$ e t :

$$1/[A] - 1/A_0 = -k_2 t \Rightarrow [A] = (1/A_0 - k_2 t)^{-1}. \checkmark$$

3.5.4 Cinética de enzimas: modelo de Michaelis-Menton

Considere a cinética de enzima simplificada contendo dois estágios de reação com uma enzima E, um substrato S, gerando um produto P. O esquema das reações é:



onde (ES) é o complexo enzima-substrato. As taxas de variação das concentrações de (ES) e P são:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] \quad (3.55)$$

e

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES]. \quad (3.56)$$

Admitindo que o substrato está em equilíbrio no processo, $\frac{d[ES]}{dt} = 0$, e que $k_2 \gg k_3$, resulta a seguinte relação de equilíbrio químico:

$$\frac{k_2}{k_1} \equiv K_{eq} = \frac{[E][S]}{[ES]}. \quad (3.57)$$

Chamando de $E_T = E + ES$ a quantidade total de enzima no sistema, é fácil notar que a equação 3.56 torna-se:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3 \frac{[E_T][S]}{K_{eq} + [S]}. \quad (3.58)$$

Note o efeito catalisador da enzima $[E_T]$, aumentando a produção de P. O modelo de Michaelis-Menton é obtido para crescimento de biomassa num ambiente onde S é a fonte de alimento. Substituindo-se $k_3[E_T]$ por $\mu_m[P]$, onde μ_m é a taxa de crescimento máximo de P:

$$\frac{d[P]}{dt} = \mu_m \frac{[S]}{K_{eq} + [S]} [P]. \quad (3.59)$$

Definindo

$$\mu(S) \equiv \mu_m \frac{[S]}{K_{eq} + [S]}, \quad (3.60)$$

temos

$$\frac{d[P]}{dt} = \mu(S)[P]. \quad (3.61)$$

Em casos mais complexos, onde há vários substratos S_1, S_2, \dots com várias constantes de equilíbrio K_{eq1}, K_{eq2}, \dots a função $\mu([S_1][S_2], \dots)$ torna-se:

$$\mu([S_1][S_2], \dots) = \mu_m f \left(\frac{[S_1]}{K_{eq1} + [S_1]}, \frac{[S_2]}{K_{eq2} + [S_2]}, \dots \right), \quad (3.62)$$

onde a função f depende do processo. Por exemplo, f pode ser o menor valor entre seus argumentos, a média, etc.

Comumente adota-se para a fórmula de Michaelis-Menton substituindo-se K_{eq} por uma concentração de meia saturação k_s , ou seja, o valor de S para a qual $\mu/\mu_m = \frac{1}{2}$.

3.5.5 Reações em seqüência

Considere o seguinte tipo de reação irreversível:



Um exemplo desse tipo de reação é o processo de nitrificação, no qual a amônia se transforma em nitrito, que por sua vez, se transforma em nitrato. Outro exemplo com componente biológico é a seqüência de decomposição aeróbica de matéria orgânica: $\text{DBO} \longrightarrow \text{O}_2 \longrightarrow 0$.

Esse tipo de reação gera um sistema acoplado de equações:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad (3.64)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = +k_1[A] - k_2[B], \quad (3.65)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = +k_2[B]. \quad (3.66)$$

Esse sistema em particular pode ser facilmente resolvido. Primeiramente resolve-se 3.64 para [A], com a qual pode-se resolver 3.65 para [B], e finalmente resolve-se 3.66 para [C].

3.5.6 Reações reversíveis - sistemas complexos

Reações como ácido-base e adsorção-dessorção são reversíveis do tipo:



para a qual o sistema de equações é:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_{xy}[X] + k_{yx}[Y], \quad (3.68)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_{yx}[Y] + k_{xy}[X]. \quad (3.69)$$

Casos ainda mais complexos como:



fornecem:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_{xy}[X] - k_{xz}[X] + k_{yx}[Y] + k_{zx}[Z], \quad (3.71)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_{yx}[Y] - k_{yz}[Y] + k_{xy}[X] + k_{zy}[Z], \quad (3.72)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = -k_{zx}[Z] - k_{zy}[Z] + k_{xz}[X] + k_{yz}[Y]. \quad (3.73)$$

3.5.7 Estado de transição, energia livre, e energia de ativação

Nesta seção vamos mostrar a conexão entre taxas de reações químicas e variáveis termodinâmicas como temperatura, entalpia, e entropia.

Já vimos que uma reação se completa quando os reagentes recebem suficiente energia (energia de ativação) nos estágios intermediários da reação. Considere a reação:



separada em dois estágios. Primeiramente, forma-se um complexo ativado ABC:



depois o complexo é dissociado:



Suponha que a energia de ativação para ocorrer a reação seja ΔE_a . Sabemos que quanto maior for o valor de E_a , menores são as chances da reação ocorrer, e menor será a taxa de reação no segundo estágio k_a :

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_a[ABC]. \quad (3.77)$$

A taxa de reação k_a pode ser escrita como

$$k_a = \frac{d[C]}{dt} = C_b \frac{T}{\hbar}, \quad (3.78)$$

onde $C_b = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ é a constante de Boltzman, $\hbar = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ é a constante de Planck, e T é a temperatura do meio em K. Supondo que o complexo ativado esteja em equilíbrio com os reagentes, e a constante de equilíbrio seja K_a :

$$K_a = \frac{[ABC]}{[A][BC]}, \quad (3.79)$$

e de 3.77 temos:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_a K_a [A][BC]. \quad (3.80)$$

Sabe-se que a energia de ativação é:

$$\Delta E_a = -RT \ln K_a, \quad (3.81)$$

então

$$k = k_a K_a = k_a \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right). \quad (3.82)$$

Da termodinâmica, podemos substituir a energia de ativação por

$$\Delta E_a = \Delta H_a - T\Delta S_a, \quad (3.83)$$

onde ΔH_a é a entalpia de ativação, e ΔS_a é a entropia de ativação.

Note que diminuindo ΔE_a , aumentamos a taxa da reação k . O papel de um catalisador é justamente reduzir ΔE_a para acelerar a taxa de reação.

3.6 Equilíbrio químico

Em modelos ambientais, as reações químicas podem entrar na forma de termos com taxas de reações como foi mostrado na seção anterior. Entretanto, algumas reações podem ocorrer muito mais rapidamente que o passo de tempo do modelo, ou seja, em uma escala de tempo muito menor que aquelas envolvidas na modelagem explicitamente. Nesse caso, pode-se considerar que essas reações estão localmente em equilíbrio químico e não incluir os vários reagentes no modelo de transporte explicitamente, e sim atualizarmos no nosso modelo as concentrações dos produtos químicos em questão considerando perfeito equilíbrio. Normalmente isso é feito através de atualizações de concentrações das espécies em sub-modelos de equilíbrio químico dentro do modelo global. Nesta seção veremos alguns dos tipos de equilíbrios mais comuns em problemas ambientais, particularmente veremos soluções envolvendo água.

Dada uma reação que qtinge o equilíbrio, denotamos a reação por:



Se as substâncias A, B, C, e D forem soluções, definimos a constante de equilíbrio por:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (3.85)$$

Quando uma substância é um sólido reagindo com um líquido, por convenção, a concentração do sólido é substituída por 1 (não entra no cálculo da constante de equilíbrio). Similarmente, se a reação se dá em uma solução aquosa, a concentração de água não entra na equação.

3.6.1 Dissociação da água

Em geral há na água íons de hidrogênio e hidróxidos diluídos em pequenas concentrações. A equação de equilíbrio é:



A constante de equilíbrio é:

$$K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.87)$$

O valor de K_w é aproximadamente constante para uma dada temperatura, e é igual a 10^{-14} a 25°C .

3.6.2 Potencial hidrogênico - pH

A quantidade de H^+ em uma solução é um importante parâmetro químico e dá origem ao conceito de pH, a concentração ou potencial hidrogênico:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]. \quad (3.88)$$

Quando o $\text{pH} < 7$, diz-se que a solução é um *ácido* (*solução ácida*), quando $\text{pH} > 7$ diz-se que a solução é uma *base* (*solução alcalina*). Vejamos agora equilíbrios *ácido-base*.

3.6.3 Ácido-base

Um ácido é uma substância que fornece um próton numa solução, enquanto uma base é uma substância que recebe um próton. Equilíbrios ácido-base envolvem ionização. Considere um ácido HA e a seguinte equação de equilíbrio:



A constante de equilíbrio é:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.90)$$

Nesse caso, o componente A^- é chamado de *base conjugada* de HA. Portanto, no equilíbrio, a presença de um ácido está associada à presença da sua base conjugada, e vice-versa. a equação 3.90 pode ser re-escrita como:

$$\frac{1}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.91)$$

Tomando o \log_{10} :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right), \quad (3.92)$$

onde definimos $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$.

Considere agora a equação de equilíbrio de uma base BOH:



A constante de equilíbrio é:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} . \quad (3.94)$$

Similarmente ao ácido, define-se $\text{p}K_b = -\log_{10} K_b$. Quanto maior o valor de K_a (K_b) mais forte é o ácido (base) e mais fraca é a base (ácido).

A água pode ter tanto o papel de ácido quanto de base numa solução. Por exemplo, na solução em equilíbrio:



a água recebe um próton para se tornar H_3O^+ , portanto ela tem papel de base. Em contrapartida, na reação:



a água doou um próton, e tem papel de ácido, tornando-se a base conjugada OH^- .

A tabela 3.2 mostra constantes de equilíbrio na escala p ($\text{p}K_a$, $\text{p}K_b$) a 25°C para várias soluções ácido-base.

3.6.4 Oxidação-redução

Em sistemas em equilíbrio sempre que um composto perde elétron(s), dizemos que ele sofreu *oxidação*, enquanto que quando um composto recebe elétron(s), dizemos que ele sofreu uma *redução*. Vários processos ambientais (inclusive envolvendo micro-organismos) envolvem oxidação-redução. Algumas reações de oxidação-redução são lentas, e nesses casos o equilíbrio não pode ser aplicado pois ele demoraria a ser atingido. A forma de lidar com esse tipo de equilíbrio é idêntica à dos equilíbrios ácido-base, porém agora temos que especificar a quantidade de elétrons como um dos componentes; na escala p temos um análogo ao que o pH é para prótons:

$$\text{p}\epsilon = -\log e^- , \quad (3.97)$$

onde e^- é a atividade elétrica e log é na base 10.

Numa reação qualquer $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, vale a equação de Nerst:

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{C^c D^d}{A^a B^b} , \quad (3.98)$$

NOME DO ÁCIDO	FÓRMULA DO ÁCIDO	BASE CONJUGADA	pK_a	pK_b
ácido perclórico	HClO_4	ClO_4^-	-7	21
ácido clorídrico	HCl	Cl^-	-3	17
ácido sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	-3	17
ácido nítrico	HNO_3	NO_3^-	-1	15
íon hidrônio	H_3O^+	H_2O	0	14
íon bissulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,9	12,1
ácido fosfórico	H_3PO_4	H_2PO_4^-	2,1	11,9
íon ferro aquoso	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2,2	11,8
ácido acético	CH_3COOH	CH_3COO^-	4,7	9,3
íon alumínio aquoso	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	4,9	9,1
dióxido de carbono aquoso	H_2CO_3	HCO_3^-	6,4	7,6
sulfeto de hidrogênio	H_2S	HS^-	7,0	7,0
íon di-Hidrogeno fosfato	H_2PO_4^-	HS^-	7,2	6,8
ácido hipoclorídrico	HOCl	OCl^-	7,6	6,4
cianeto de hidrogênio	HCN	CN^-	9,2	4,8
ácido bórico	H_3BO_3	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	9,3	4,7
íon amônio	NH_4^+	NH_3	9,3	4,7
ácido sílico	$\text{Si}(\text{OH})_4$	$\text{Si}(\text{OH})_3^-$	9,5	4,5
íon bicarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,3	3,7
íon silicato	$\text{SiO}(\text{OH})_3^-$	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	12,6	1,4
íon bissulfeto	HS^-	S^{2-}	14	0
água	H_2O	OH^-	14	0
amônia	NH_3	OH^-	23	-9
íon hidróxido	OH^-	O^{2-}	24	-10
metano	CH_4	CH_3^-	34	-20

Tabela 3.2: Equilíbrio ácido-base, em ordem decrescente de acidez.

onde $\Delta\mathcal{E}$ é o potencial de redução (em Volts) e $\Delta\mathcal{E}_0$ é o seu valor padrão. \mathcal{F} é a constante de Faraday. Usando padrão a $T = 25^\circ\text{C}$ e trocando o logaritmo para a base 10:

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}_0 - \frac{0,059159}{n} \log \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}, \quad (3.99)$$

A relação entre o potencial $\Delta\mathcal{E}$ e $p\epsilon$ é:

$$p\epsilon = \frac{\mathcal{F}\Delta\mathcal{E}}{RT \ln 10} \quad e \quad p\epsilon^0 = \frac{\mathcal{F}\Delta\mathcal{E}_0}{RT \ln 10} \quad (3.100)$$

Considere a seguinte reação:



O cálculo de $p\epsilon$ pode ser feito da seguinte forma:

$$p\epsilon = p\epsilon^0 + \frac{1}{n} \log \left(\frac{[\text{A}]}{[\text{A}^{n-}]} \right), \quad (3.102)$$

com

$$p\epsilon^0 = 16,9\Delta\mathcal{E}_0, \quad (3.103)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos, e $\Delta\mathcal{E}_0$ é o potencial padrão do eletrodo a 25°C . Dados $p\epsilon_0$ calcula-se $\Delta\mathcal{E}_0$, e vice-versa. A constante de equilíbrio, ou equivalentemente, valores de $\Delta\mathcal{E}_0$, dependem da reação. Algumas reações de oxidação-redução e seus respectivos $\Delta\mathcal{E}_0$'s estão mostradas na tabela 3.3. Algumas tabelas trazem a constante de equilíbrio da reação na forma $\log K$, a relação entre $\log K$ e $\Delta\mathcal{E}_0$ é: $\log K = 16,9n\Delta\mathcal{E}_0$, onde n é o número de elétrons envolvidos na reação.

3.6.5 Influência da temperatura no equilíbrio químico

Da termodinâmica, a seguinte equação é válida para a constante de equilíbrio K de uma reação (equação de Gibbs):

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}. \quad (3.104)$$

R é a constante dos gases, T é a temperatura, e ΔG^0 é a variação energia livre padrão da reação:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (3.105)$$

REAÇÃO	$p\epsilon_0$ (25° C)	$\Delta\mathcal{E}^0$ (25° C)
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na(s)}$	-46	-2,71
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-26	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-15	-0,44
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co(s)}$	-9,5	-0,28
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0	0
$\text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S(g)}$	0,47	0,14
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	2,7	0,16
$\text{AgCl(s)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$	3,7	0,22
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	12	0,34
$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	18	0,52
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	13,1	0,77
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$	13,5	0,80
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	18,8	1,06
$\frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	21	1,23
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$	104	1,23
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	42	1,23
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	46	1,36
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	31	1,82

Tabela 3.3: Reações oxidação-redução em equilíbrio, e respectivos $p\epsilon_0$ e E^0 a 25° C. Nas fórmulas das reações, (g) e (s) se referem a componentes no estado gasoso e sólido, respectivamente.

onde ΔH^0 é a variação da entalpia padrão durante a reação, e ΔS^0 é a variação da entropia padrão da reação. Se ΔS^0 não variar muito com a temperatura a uma pressão constante:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) \approx -\frac{\Delta H^0}{T^2}, \quad (3.106)$$

e, usando $\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT}$:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta G^0}{T} \frac{1}{R} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (3.107)$$

e finalmente, integrando entre T_{ref} e T :

$$\ln \frac{K(T)}{K_{\text{ref}}} = \frac{1}{R} \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta H^0}{T^2} dT. \quad (3.108)$$

Caso ΔH^0 varie pouco com a temperatura:

$$\ln \frac{K(T)}{K_{\text{ref}}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right). \quad (3.109)$$

$K(T)$ agora é função da temperatura, T_{ref} é a temperatura de referência (25° C = 298,15 K) e K_{ref} é a constante do equilíbrio a essa temperatura de referência.

Valores de variação da entalpia padrão ΔH^0 e/ou como calculá-las para as reações mais comuns podem ser encontrados na literatura de termodinâmica química com facilidade.

3.6.6 Adsorção

A adsorção é um processo pelo qual íons (A) inicialmente dissolvidos na água (concentração [A]) se ligam quimicamente no contato com superfícies sólidas (sedimentos, calhas de rios, fundo, etc.) e ficam “presas” na superfície e nos poros próximos à superfície. O processo normalmente se dá em direção a um equilíbrio relativamente rápido (minutos) entre a concentração $[A_{\text{ad-eq}}]$ adsorvida (nem partículas sólidas) e a concentração de equilíbrio $[A_{\text{eq}}]$ dissolvida na água. Nesse equilíbrio, cada íon do químico adsorvido é equilibrado por íon liberado pela superfície adsorvente. Um dos modelos de adsorção em equilíbrio mais comuns é o de *Langmuir*:

$$[A_{\text{ad-eq}}] = \frac{K_{\text{ad}}[A_{\text{eq}}]}{1 + K_{\text{ad}}[A_{\text{eq}}]}, \quad (3.110)$$

onde K_{ad} é dado em unidade inversa à de $[A]$ e é uma constante de equilíbrio que depende do soluto adsorvido e da superfície.

Em casos em que a modelagem de qualidade da água se dá em uma escala temporal da ordem da escala de equilíbrio da adsorção, pode-se incluir um termo de reação/adsorção na equação para $[A]$ da seguinte forma:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{ext} ([A] - [A_{eq}]), \quad (3.111)$$

acoplada com uma equação para A_{ad} :

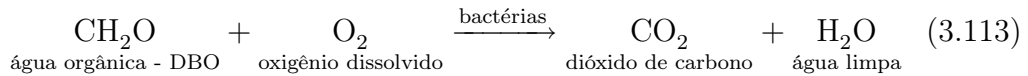
$$\frac{d[A_{ad}]}{dt} = -k_{int}\eta ([A_{ad}] - [A_{ad-eq}]), \quad (3.112)$$

onde k_{int} , k_{ext} são as taxas de transferência de massa interna (adsorvente) e externa (dissolvida em água), e η é a porosidade da superfície adsorvente. Na equação 3.111, $[A_{eq}]$ é a concentração dissolvida na água se o componente químico estivesse em equilíbrio com a fase adsolvida $[A_{ad}]$. Em 3.112, $[A_{ad-eq}]$ é a concentração adsolvida nas partículas sólidas, se o componente químico estivesse em equilíbrio com a fase dissolvida $[A]$.

3.7 Oxigênio dissolvido e DBO

Um dos processos mais importantes em modelagem de dispersão de poluentes em ambientes aquáticos é o de degradação aeróbica de matéria orgânica. Um dos indicadores da qualidade da água quanto à quantidade de matéria orgânica presente é a *demanda bio-química de oxigênio* - ou DBO.

A reação envolvendo processos bio-químicos pela ação bacteriológica que degrada matéria orgânica (DBO carbonácea) pode ser representada por:



onde o oxigênio dissolvido (OD) e o carbono orgânico são consumidos pelas bactérias para gerar gás CO_2 . O consumo de oxigênio pode ser compensado pela reaeração do corpo d'água, que pode levar a concentração de OD ao nível saturado. Um corpo d'água ambientalmente sadio deve possuir concentração de OD de, no mínimo 5 mg/l.

As equações para evolução das concentrações C de OD e D de DBO são:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{bact}DC + k_a(C_{sat} - C), \quad (3.114)$$

$$\frac{dD}{dt} = -k_{bact}DC, \quad (3.115)$$

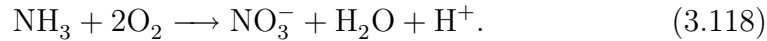
onde k_{bact} é a taxa de degradação em unidade $([C][T])^{-1}$, k_a é a taxa de reaeração, e C_{sat} é a concentração de saturação de OD, que é função da temperatura e salinidade. Como 3.114 e 3.115 são não lineares, é comum utilizar-se uma aproximação de primeira ordem:

$$\frac{dC}{dt} = -k_d D + k_a (C_{\text{sat}} - C), \quad (3.116)$$

$$\frac{dD}{dt} = -k_d D, \quad (3.117)$$

onde $k_d = k_{\text{bact}} C$ é uma taxa de desoxigenação. Note que as unidades de k_d e $k_{\text{bact}} C$ são diferentes, e que a utilização de k_d como constante é apenas uma aproximação.

Outros processos de demanda de oxigênio como nitrificação e respiração de *phytoplankton* podem alterar a concentração de OD. Por exemplo o consumo de amônia NH_3 se dá com a reação de consumo de oxigênio:



Valores típicos de k_d para degradação de DBO são da ordem de 0,05-0,5 dia^{-1} e idealmente devem ser calibrados com observações. Há várias formulações de coeficientes de reaeração para diferentes corpos d'água. Para corpos d'água unidimensionais (rios e canais), usa-se a fórmula:

$$k_a = a \frac{U^b}{h^c} (1 + 0,2395 U_v^{1,643}), \quad (3.119)$$

onde k_a (dia^{-1}) é a taxa de reaeração, U é a velocidade média da seção (m s^{-1}), h (m) é a profundidade hidráulica da seção, e U_v (m s^{-1}) é a velocidade do vento local a 10 m de altura. a , b , e c são constantes de calibração. Valores típicos são: $a = 1 - 5$, $b = 0,5 - 1$, e $c = 1 - 2$.

Para corpos d'água bidimensionais (lagos, estuários, baías, etc) as velocidades da água são bem baixas, e o vento é o fator mais importante na reaeração. Nesse caso coeficiente de reaeração (em dia^{-1}) pode ser modelado como ⁴:

$$k_a = \frac{0,782 U_v^{1/2} + 0,319 U_v + 0,0372 U_v^2}{h}, \quad (3.120)$$

onde h é a profundidade local do lago.

Conhecendo-se o valor de k_a e k_d para uma temperatura de referência, pode-se usar 3.39 ou 3.40 para se estimar valores para diferentes temperaturas. No caso de reaeração $\theta = 1,024 - 1,037$, e para desoxigenação, $\theta = 1,047$.

⁴Banks, R. B. e Herrera, F. F., 1977. Effects of wind and rain on surface reaeration, ASCE, *J. of Environmental Engineering*, 103, EE3, 489-504.

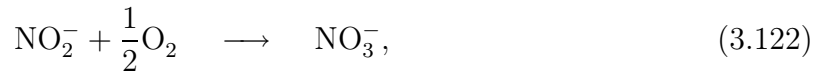
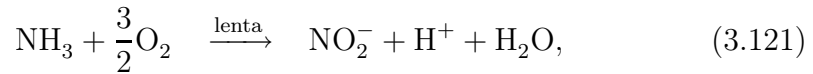
Quando há decantação de matéria orgânica sedimentada, o termo de sedimentação $-k_s D = -\frac{w_s}{h} D$ (ver equação 3.30) pode ser somado ao lado direito de 3.115.

3.8 Nitrogênio, fósforo, e algas

Nesta seção apresentaremos considerações sobre os ciclos do nitrogênio e do fósforo, que são os principais nutrientes presentes em corpos d'água que dão origem a *phytoplankton* - algas normalmente indesejadas quando em quantidade excessiva - através da fotossíntese. Também mostraremos como o próprio crescimento das algas pode ser modelado através da medida de concentração de clorofila-*a*, muito usada para quantificar concentração de *phytoplankton*.

3.8.1 Nitrogênio

Corpos d'água podem: trocar nitrogênio por reaeração, recebendo N_2 da atmosfera, trocar íons de nitrogênio por adsorção/dessorção com sedimentos, perder nitrogênio por sedimentação, e ganhar nitrogênio pela mineralização do nitrogênio orgânico dissolvidos e particulados. Uma vez no corpo d'água, reações químicas envolvendo o nitrogênio podem ocorrer. Para qualidade da água, as formas mais importantes em que o nitrogênio se apresenta são a amônia NH_3 (tóxica se presente em grandes quantidades), o íon amônio NH_4^+ , o nitrito NO_2^- , e o nitrato NO_3^- . A reação que transforma amônia em nitrato passa por uma fase intermediária, muito mais lenta, que transforma a amônia em nitrito, ambas por ação de bactérias:



em virtude disso, as concentrações de nitrito na água são normalmente bem pequenas. As concentrações de amônia e íon amônio estão praticamente em equilíbrio sempre:



onde a constante de equilíbrio é $K = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \approx 10^{-9,25}$, ou seja, as concentrações dependem fortemente do pH da solução, mas em geral a concentração de íon amônio é mais abundante que a de amônia.

É possível também que haja o efeito (também por ação de bactérias) da desnitrificação, no qual o nitrato NO_3^- é reduzido a N_2 gasoso que é liberado para a atmosfera juntamente com o gás de efeito estufa NO_2 .

Normalmente a modelagem das concentrações de nitrogênio são aproximadas para reações de primeira ordem:

$$\frac{dN}{dt} = -kN, \quad (3.124)$$

onde N é a concentração de nitrogênio, e onde essa concentração decai à medida que a substância 1 reage dando origem à substância 2. Os valores de k variam principalmente com a temperatura de acordo com 3.40, e com o tipo de reação. As mais importantes são (os valores de k são aproximados para temperatura de 20° C):

- Amônia para nitrito, $\text{NH}_3 \xrightarrow{k} \text{NO}_2^-$, $k = 0,1 - 0,5 \text{ dia}^{-1}$, $\theta = 1,04$.
- Nitrito para nitrato, $\text{NO}_2^- \xrightarrow{k} \text{NO}_3^-$, $k = 0,5 - 2,0 \text{ dia}^{-1}$, $\theta = 1,04$.
- Íon amônio para nitrato, $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{k} \text{NO}_3^-$, $k = 0,1 - 0,2 \text{ dia}^{-1}$, $\theta = 1,08$.
- Desnitrificação, $\text{NO}_3^- \xrightarrow{k} \text{N}_2$, $k = 0,1 \text{ dia}^{-1}$, $\theta = 1,04$.
- Mineralização de nitrogênio orgânico dissolvido (NOD), $\text{NOD} \xrightarrow{k} \text{NH}_4^+$, $k = 0,002 \text{ dia}^{-1}$, $\theta = 1,02$.
- Mineralização de nitrogênio orgânico particulado (NOP), $\text{NOP} \xrightarrow{k} \text{NH}_4^+$, $k = 0,01 - 0,03 \text{ dia}^{-1}$, $\theta \approx 1,04$.

Havendo crescimento de algas, o nitrogênio na forma de nitrato decai se transformando em nitrogênio orgânico nas algas. Chamando de k_a o coeficiente combinando crescimento/respiração/excreção de clorofila- a , e de r_{an} a razão nitrogênio-clorofila- a , o termo de decaimento de primeira ordem do nitrogênio seria então $-k_a r_{an} C_a$, onde C_a é a concentração de clorofila- a .

3.8.2 Fósforo

O fósforo é um nutriente de fundamental interesse em modelagem de qualidade de água por ser normalmente bem mais escasso que o nitrogênio e por isso ser o nutriente limitante para o crescimento de *phytoplankton*. A forma mais abundante de fósforo em corpos d'água é o íon fosfato PO_4^{3-} . Abaixo listamos as origens desse íon e seus valores aproximados de k (coeficiente da reação de primeira ordem a 20° C) e θ para cada uma das fontes:

- Liberação de sedimentos em material orgânico, $k = 0,0007 \text{ dia}^{-1}$, $\theta = 1,05$.
- Mineralização de particulados orgânicos de fósforo (POF), $k = 0,5 - 2,0 \text{ dia}^{-1}$, $\theta = 1,04$.
- Mineralização de solução orgânica de fósforo (SOF) (fósforo solúvel), $k = 0,22 \text{ dia}^{-1}$, $\theta = 1,08$ (varia com a disponibilidade de carbono orgânico).

Nos modelos, pode-se considerar o fósforo total ou pode-se compartimentalizar o fósforo em orgânico (particulado e/ou solúvel), solução de fosfato, etc., sendo que nesse caso deve-se ter uma equação para cada “tipo” de fósforo.

Similarmente ao nitrogênio, o crescimento/respiração/excreção k_a de algas causa decaimento de fósforo. Chamando de r_{ap} a razão fósforo-clorofila- a , o decaimento de fósforo na equação se dá na taxa $-k_a r_{ap} C_a$.

3.8.3 Algas

Na presença de nutrientes (vários deles, mas, principalmente, nitrogênio e fósforo), normalmente corpos d’água desenvolvem crescimento de *phytoplankton* (algas), que podem comprometer a qualidade da água. O processo envolve fotossíntese/respiração/crescimento, excreção, e considerações sobre fatores limitantes de crescimento. Nesta seção veremos como modelar o crescimento de algas em corpos d’água.

O crescimento de algas é modelado por uma reação de primeira ordem com coeficiente máximo k_{agm} corrigido para as condições de radiação (ϕ_L) e de disponibilidade de nutrientes ($\phi_N = \mu/\mu_m$ do modelo de Michaelis-Menten), o coeficiente após correções chamaremos de k_{ag} . Um modelo adequado deve ainda considerar o processo de perda por respiração (oposto da fotossíntese, que libera carbono) com coeficiente k_{ar} (em geral esse coeficiente engloba também a excreção), e, eventualmente, um termo devido à alimentação de *zooplankton*, com coeficiente k_{az} e um termo devido à decantação com coeficiente w_{as}/h (w_{as} é a velocidade de decantação de *phytoplankton*, h é a profundidade da coluna d’água). Das várias maneiras de se quantificar as algas, a mais recomendada é a concentração de clorofila- a , C_a :

$$\frac{dC_a}{dt} = \underbrace{+k_{agm}\phi_L\phi_NC_a}_{\text{crescimento}} - \underbrace{\left(k_{ar} + k_{az} + \frac{w_{as}}{h}\right)C_a}_{\text{perdas}}, \quad (3.125)$$

onde podemos definir $k_{ag} \equiv k_{agm}\phi_L\phi_N$ e $k_{ap} \equiv k_{ar} + k_{az} + w_{as}/h$. Todos os coeficientes de reação (k 's) devem ser corrigidos já que os valores básicos usados são normalmente para 20° C.

O fator de correção ϕ_N mais usado é o menor valor de coeficiente do modelo de Michaelis-Menten entre os mais importantes nutrientes para o crescimento de algas: nitrogênio e fósforo (alguns modelos incluem outros nutrientes importante como sílica):

$$\phi_N = \min \left(\frac{C_N}{k_N + C_N}, \frac{C_P}{k_P + C_P} \right), \quad (3.126)$$

onde C_N e C_P são as concentrações de nitrogênio e fósforo, respectivamente, e k_N e k_P são suas constantes de meia saturação ($k_N \approx 5 - 20 \mu\text{g}/\text{l}$, $k_P \approx 1 - 5 \mu\text{g}/\text{l}$).

O fator de fotossíntese ϕ_L depende da radiação e é modelado da seguinte forma. Primeiramente deve-se considerar um valor de intensidade de radiação solar ótima R_{so} para a espécie de *phytoplankton* em questão. Um fator F pode ser modelado para a superfície por⁵:

$$F = \frac{R_s}{R_{so}} e^{1 - \frac{R_s}{R_{so}}}. \quad (3.127)$$

Como o *phytoplankton* se desenvolve em toda a coluna d'água, é importante que se considere a atenuação da radiação com a profundidade:

$$F(z) = \frac{R_s e^{-\lambda z}}{R_{so}} e^{1 - \frac{R_s e^{-\lambda z}}{R_{so}}}. \quad (3.128)$$

Em casos em que se queira utilizar a radiação solar média no dia, pode-se usar a radiação máxima R_{sm} (ao meio dia solar) corrigida pelo fator $\frac{2f}{\pi}$, onde f ($0 \leq f \leq 1$) é o foto-período (percentagem das horas do dia com sol).

Finalmente, considerando uma camada h , entre z_1 e z_2 há radiação disponível para fotossíntese em essa a coluna d'água, e o fator ϕ_L é calculado por:

$$\phi_L = \frac{1}{h} \int_{z_1}^{z_2} \frac{2f}{\pi} F(z) dz = \int_{z_1}^{z_2} \frac{2f}{\pi} \frac{R_{sm} e^{-\lambda z}}{R_{so}} e^{1 - \frac{R_{sm} e^{-\lambda z}}{R_{so}}} dz. \quad (3.129)$$

Integrando 3.129:

$$\phi_L = \frac{2f}{\pi \lambda h} \left(e^{1 - \frac{R_{sm}}{R_{so}} e^{-\lambda z_2}} - e^{1 - \frac{R_{sm}}{R_{so}} e^{-\lambda z_1}} \right). \quad (3.130)$$

O fator λ é função da quantidade de sedimentos em suspensão, de detritos orgânicos e da própria concentração de algas na água, estando entre 0,1 e 0,5 m^{-1} .

⁵Steele (1965).

3.9 Eutrofização de corpos d'água

Chamamos um corpo d'água de eutrofizado, quando há nele uma quantidade excessiva de nutrientes, o que pode causar crescimento excessivo da concentração de algas. Baseados nas seções anteriores, podemos construir um modelo para eutrofização para um corpo d'água homogêneo⁶ com equações para as concentrações C_{N_a} e C_{N_n} do nitrogênio nas formas de amônia e nitrato (poderia-se considerar o nitrito, mas o nitrato é bem mais abundante), fósforo mineral C_P , clorofila-*a* C_a , oxigênio dissolvido C_{OD} e DBO C_{DBO} . As equações ficariam:

$$\frac{dC_a}{dt} = \left(\begin{array}{cc} +k_{ag} & -k_{ar} \\ \text{crescimento} & \text{respiração} \\ & \text{fotossíntese} \end{array} \right) C_a - \frac{w_{as}}{h} C_a, \quad (3.131)$$

$$\frac{dC_{N_a}}{dt} = - \begin{array}{cc} (k_{ag} - k_{ar}) r_{an} C_a & - k_{N_a} C_{N_a} \\ \text{consumo de N pelas algas} & \text{nitrificação} \end{array}, \quad (3.132)$$

$$\frac{dC_{N_n}}{dt} = +k_{N_a} C_{N_a}, \quad (3.133)$$

nitrificação

$$\frac{dC_P}{dt} = - (k_{ag} - k_{ar}) r_{ap} C_a, \quad (3.134)$$

consumo de P pelas algas

$$\begin{aligned} \frac{dC_{OD}}{dt} = & -k_d C_{DBO} - k_{N_a} r_{no} C_{N_a} + (k_{ag} - k_{ar}) r_{na} C_a \\ & \begin{array}{cc} \text{carbonáceos} & \text{nitrificação} & \text{fotossíntese} \end{array} \\ & + k_a (C_{OD_{sat}} - C_{OD}), \end{aligned} \quad (3.135)$$

reaeração

$$\frac{dC_{DBO}}{dt} = -k_d C_{DBO} - \frac{w_{ds}}{h} C_{DBO}. \quad (3.136)$$

carbonáceos sedimentação

Obviamente, caso haja lançamento de cargas de quaisquer espécies modeladas acima, deve-se incluir um termo de fonte na equação correspondente.

3.10 Problemas

1. Determine K_1 e K_2 da equação 3.5 em termos das fontes e sumidouros da equação 3.4, e resolva para T , considerando K_1 e K_2 constantes.

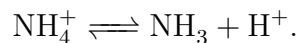
⁶Para corpos d'água reais, os termos do lado direito são mantidos como termos-fontes aos quais deve-se adicionar termos de carga para cada concentração, o lado esquerdo deve contabilizar os efeitos de difusão advecção, dispersão, etc. - esses efeitos serão apresentados para vários tipos de corpos d'água no próximo capítulo.

2. Determine a radiação atmosférica para um dia 90% nublado, pressão na superfície de 105.000 Pa, temperatura na superfície de 8° C, e umidade específica de 0,008 kg/kg.
3. Determine a hora solar no dia 12 de agosto, em Curitiba (lat 25,4° S, lon 49° W) às 15:00 h local.
4. Determine a radiação solar R_s para Curitiba (lat 25,4° S, lon 49° W) às 14:00 h do dia 29 de novembro com céu claro, pressão do ar $p = 91.500$ Pa, $T = 28^\circ$ C, umidade relativa de 50
5. Determine a hora do nascer e do pôr do sol em Curitiba nas datas: (i) 17 de setembro; (ii) 01 de dezembro.
6. Determine qual é o dia do ano com dia (com luz do sol) mais longo e qual é o com dia mais curto em Curitiba, e calcule o número de horas/minutos desses dias.
7. À luz do que você estudou sobre radiação solar, prove que no ápice do verão do pólo norte, o dia dura 24 horas, enquanto que no inverno, a noite dura 24 horas.
8. Resolva a equação 3.44 com $k_0 = 0,01$ as condições iniciais: (i) $[A](0) = 0,02$; (ii) $[A](0) = 0$.
9. Resolva as equações 3.46 e 3.47 com $k_1 = 0,06$ para as condições iniciais: (i) $[A](0) = [B](0) = 0$; (ii) $[A](0) = [B](0) = 0,003$; (iii) $[A](0) = 0,1$, $[B](0) = 0,01$.
10. Resolva as equações 3.46 e 3.47, com um termo fonte F_0 constante adicionado no lado direito de 3.46 com $k_1 = 0,06$ para as condições iniciais: (i) $[A](0) = [B](0) = 0$; (ii) $[A](0) = [B](0) = 0,003$; (iii) $[A](0) = 0,1$, $[B](0) = 0,01$. Compare com a solução do problema anterior.
11. Resolva a equação 3.51 com $k_2 = 0,75$ e as condições iniciais: (i) $[A](0) = A_0$; (ii) $[A](0) = 0,05$.
12. Resolva a equação 3.53 com as condições iniciais: $[A](0) = A_0$ e $[B](0) = B_0$; sugestão: como a quantidade de B deve ser balanceada estequiometricamente pela quantidade de A, use: $[B] = B_0 - B_{\text{reagido}} = B_0 - (A_0 - [A])$.

13. Simplifique a equação 3.59 de Michaelis-Menton assintoticamente para os casos: (i) $K_{eq} \ll [S]$; (ii) $K_{eq} \gg [S]$. Interprete os resultados, e verifique se as taxas de aumento de P resultantes caem em categorias já vistas.
14. Resolva o sistema 3.64-3.66 usando $k_1 = k_2 = 0,1$ e condições iniciais: (i) $[A](0) = [B](0) = [C](0) = 1$; (ii) $[A](0) = 0, [B](0) = [C](0) = 1$; (iii) $[A](0) = 1, [B](0) = [C](0) = 0$. Faça gráficos dos resultados.
15. Encontre a solução de equilíbrio (se houver) de 3.68 e 3.69.
16. Encontre a solução de equilíbrio (se houver) de 3.71.
17. Mantendo constante a temperatura numa reação, calcule o quanto seria acelerada uma reação ao diminuirmos a energia de ativação em 50%.
18. Sabemos que a constante de uma reação depende da temperatura pelo fator θ . Se medirmos em laboratório a constante de uma reação para duas temperaturas e obtivermos: para $T_1 = 4^\circ \text{C}$: $k_1 = 0,12 \text{ dia}^{-1}$ e para $T_2 = 16^\circ \text{C}$: $k_2 = 0,2 \text{ dia}^{-1}$. Determine o fator θ dessa reação.
19. Em um experimento, uma reação de nitrificação ocorre na água a 25°C com coeficiente de $0,15 \text{ dia}^{-1}$. Em outro experimento, a mesma reação a 30°C ocorre com coeficiente de $0,17 \text{ dia}^{-1}$. Sabendo que num terceiro experimento o coeficiente da mesma reação foi $0,14 \text{ dia}^{-1}$, determine a que temperatura essa terceira reação ocorreu.
20. Desenvolva os passos algébricos que levam à 3.109.
21. A seguinte reação pode ocorrer durante o processo de nitrificação:



- (i) Escreva as equações diferenciais ordinárias (em t) para a variação da concentração de NH_4^+ e O_2 . (ii) Supondo que se inclua uma fonte inesgotável de O_2 , de modo que a sua concentração se mantém constante em nível de saturação $[\text{O}_2] = \text{constante} = C_{sat}$, resolva a equação resultante para a concentração de NH_4^+ como função do tempo, e use a condição inicial $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_0$.
22. Suponha essa reação em equilíbrio em água (presente na nitrificação):



A constante de equilíbrio a 25° C é:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 5,6 \times 10^{-10}.$$

Sabendo que a entalpia padrão da reação (25° C) é de $5,16 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ (constante), calcule a o novo valor de K para a temperatura $T = 5^\circ \text{ C}$. Use $R = 8.314 \text{ J (K mol)}^{-1}$.

23. Considere $k_d = 0,5 \text{ dia}^{-1}$ para um reservatório completamente misturado sujeito a um vento de $0, \text{ m s}^{-1}$, uma concentração inicial de OD de igual à de saturação $C(0) = C_{sat} = 8 \text{ mg l}^{-1}$, e uma concentração inicial de DBO $D(0) = 3 \text{ mg l}^{-1}$. Calcule, usando 3.116 e 3.117, em quanto tempo a concentração de DBO atingirá o valor $0,1 \text{ mg l}^{-1}$. Qual é a concentração de OD nesse tempo.
24. Escreva um sistema de equações envolvendo a evolução das concentrações de clorofila-*a*, fósforo, e nitrogênio, em um corpo d'água completamente misturado.
25. Se a radiação solar em uma região for reduzida à metade, por ação da nebulosidade, dadas todas as outras condições idênticas, é possível calcular de quanto mudaria o coeficiente de crescimento de alga? Dê um exemplo com valores.
26. Suponha que num corpo d'água, para crescimento de alga, a meia vida da concentração de nitrogênio é $10 \mu\text{g/litros}$ e a de fósforo é $2 \mu\text{g/litros}$. Suponha que a concentração de fósforo num certo instante é $0,07 \text{ mg/litros}$ e a concentração de nitrogênio é de $0,3 \text{ mg/litros}$. Nesse instante, uma carga poluente foi lançada elevando a concentração de nitrogênio para $1,2 \text{ mg/litros}$. Mantendo todo o resto constante, determine o quanto (em termos percentuais) o coeficiente de crescimento de alga será alterado em relação à situação anterior ao lançamento.
27. Considere um reservatório completamente misturado com profundidade de 5 m. Numa dada ocasião é lançada uma carga de nutrientes elevando a concentração de fósforo para $0,050 \text{ mg/l}$ (considere esse instante $t = 0$). Considere que a radiação ótima para o crescimento de um certo tipo de alga nesse reservatório é 430 W/m^2 e que a taxa máxima de crescimento possível é com coeficiente $1,5 \text{ dia}^{-1}$. A concentração de nitrogênio nesse reservatório é constante igual a $0,250 \text{ mg/l}$. (i) Calcule

o coeficiente de crescimento de alga em $t = 0$ para uma radiação máxima de 500 W/m^2 . (ii) Se a concentração inicial de alga é $5 \mu\text{g/l}$, e o coeficiente de decaimento+respiração+decantação de algas é $k_{da} = 0,1 \text{ dia}^{-1}$ calcule em quanto tempo a concentração de alga duplicaria de valor (considere que durante esse tempo a concentração de fósforo não mudou). (iii) Se a radiação e a concentração de fósforo forem reduzidas à metade dos valores anteriores, calcule novamente o tempo para a concentração de alga duplicar de valor.

Capítulo 4

Soluções Analíticas

4.1

EXEMPLO
....
<u>Solução:</u>
....✓

4.2 Problemas

- 1.
- 2.
- 3.

Capítulo 5

Poluição Hídrica

5.1 Rios e canais

Normalmente, rios são corpos d'água com velocidades relativamente altas na direção longitudinal. Essa velocidade relativamente alta, associada ao fato de que os canais fluviais são relativamente rasos, fazem com que rios sejam quase sempre corpos d'água bem misturados na vertical. Assim, na maioria dos casos, problemas em canais são integrados verticalmente. Quando o canal é relativamente largo, pode haver interesse em se considerar a distância transversal como variável independente. Em geral, entretanto, o interesse maior é apenas em se resolver o problema para a direção longitudinal. Vejamos alguns aspectos sobre transporte de poluentes em rios.

5.1.1 Equação do transporte longitudinal

Considere um rio para o qual a direção longitudinal (ao longo do canal) é x . A equação de transporte longitudinal de uma substância de concentração C ao longo de x é, para cada seção transversal A :

$$\frac{\partial(CA)}{\partial t} + \frac{\partial(CUA)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial C}{\partial x} A \right) + \sum_i f_i A. \quad (5.1)$$

Aqui, U é a velocidade média na seção transversal de área A , ambos função de x . D_L é o coeficiente de mistura por dispersão e difusão combinados. Em geral, para rios, o coeficiente de dispersão longitudinal é mais importante que o de difusão turbulenta. $\sum_i f_i$ são fontes e sumidouros (incluindo reações).

O coeficiente de dispersão longitudinal D_L geralmente é determinado em-

piricamente. Para rios, uma formulação muito usada é¹:

$$D_L = 0,011 \frac{U^2 B^2}{h U_*}, \quad (5.2)$$

onde h é a profundidade média na seção, B é a largura da superfície (ambas funções de x) e

$$U_* = \sqrt{ghS_0}, \quad (5.3)$$

é conhecida como velocidade de atrito. S_0 é a declividade do fundo do canal (função de x).

A velocidade U e a profundidade h devem ser conhecidas para que a única incógnita seja C . É comum que essas variáveis sejam medidas ou calculadas com modelos hidrodinâmicos (equações de Saint-Venant) do tipo:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = q. \quad (5.4)$$

$$\frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q^2}{A} \right) + g \frac{\partial h}{\partial x} - g(S_0 - S_f) = 0. \quad (5.5)$$

Nas equações acima, $Q = UA$ é a vazão, q são eventuais contribuições laterais de vazão (tributários), S_f é a chamada declividade de atrito, e é um termo de atrito, quase sempre modelado empiricamente como proporcional ao quadrado da velocidade:

$$S_f = \frac{U^2}{RC_z^2}, \quad (5.6)$$

onde C_z é o coeficiente empírico de Chezy (função do número de Reynolds do escoamento, da rugosidade e da geometria da calha do rio), R é o raio hidráulico do canal que é a razão entre a área da seção e seu perímetro molhado (perímetro da seção menos a largura da superfície).

Em casos em que apenas o nível do rio é conhecido, pode-se usar como último recurso a equação de Manning para se estimar a velocidade média do rio, e portanto a velocidade, já que supomos que a área A e o raio hidráulico R são funções do nível e conhecidos:

$$U = \frac{R^{2/3} S_0^{1/2}}{n}, \quad (5.7)$$

onde n é o coeficiente de rugosidade de Manning (0,01-0,03 para canais artificiais, e 0,03-0,10 para canais naturais).

¹Fisher *et al.*, 1979, Mixing in inland and coastal waters. Academic Press, 483 pp.

5.1.2 Mistura transversal

A inclusão da direção transversal na modelagem de dispersão é quase sempre muito custosa e desnecessária, mas é importante conhecermos o coeficiente de dispersão da direção transversal D_T ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), pois esse coeficiente nos dá uma idéia do quão rapidamente um poluente despejado em uma margem chegará à margem oposta ou seja, se misturará na seção transversal. Uma formulação muito usada é a seguinte:

$$D_T = \beta h U_*, \quad (5.8)$$

onde β está na faixa 0,1–0,2 para rios retilíneos de seção uniforme, e 0,4–0,8 para rios mais irregulares com curvas. Com D_T calculado pode-se estimar a distância X_T percorrida pelo poluente até a mistura completa na seção transversal:

$$X_T = \gamma \frac{UB^2}{D_T}, \quad (5.9)$$

onde $\gamma = 0,4$ para despejos na margem, e $\gamma = 0,1$ para despejos no centro do canal.

O tempo para que um poluente se misture completamente na transversal é:

$$T_T = \frac{X_T}{U} = \gamma \frac{B^2}{D_T}, \quad (5.10)$$

5.1.3 Mistura vertical

A situação da difusividade vertical é semelhante à da transversal, porém, em rios, como a profundidade normalmente é bem menor que a largura, há menos espaços para os vórtices na vertical que na transversal, e o coeficiente de dispersão vertical é menor:

$$D_V = 0,067hU_*. \quad (5.11)$$

A distância percorrida até a mistura total na vertical é:

$$X_V = 0,134 \frac{Uh^2}{D_V}, \quad (5.12)$$

e o tempo para essa mistura é

$$X_T = 0,134 \frac{h^2}{D_V}, \quad (5.13)$$

EXEMPLO

Considere um rio natural (coeficiente de Manning 0,05) com vazão de $30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, seção aproximadamente retangular de largura 30 m, e declividade do fundo de 0,5%. Estime o coeficiente de dispersão longitudinal e transversal. Qual é a distância percorrida para um poluente lançado na margem do rio se misturar na seção?

Solução:

Utilizando Manning:

$$Q = \frac{R^{2/3} S_0^{1/2} A}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{Bh}{B+2h} \right)^{2/3} S_0^{1/2} Bh,$$

a única incógnita é h . Resolvendo, temos $h = 0,83 \text{ m}$.

A velocidade média na seção é $Q/A = 1,2 \text{ m s}^{-1}$.

A velocidade de atrito é: $U^* = 0,2 \text{ m s}^{-1}$.

Portanto:

$$D_L = 0,011 \frac{U^2 B^2}{h U_*} = 86 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

O coeficiente de dispersão transversal é:

$$D_T = 0,6 h U_* = 0,1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

O comprimento para mistura completa é:

$$L_D = 0,4 \frac{U B^2}{D_T} = 4320 \text{ m. } \checkmark$$

5.2 Lagos e reservatórios

Lagos e reservatórios são bastante diferentes dos rios por causa das velocidades muito baixas e de profundidades grandes. Esses dois fatores fazem com que a estratificação vertical ganhe importância, já que nos reservatórios os níveis de turbulência causada pelo escoamento são relativamente baixos o que pode inibir a capacidade do reservatório de se misturar verticalmente.

5.2.1 Tempo de residência

Devido às velocidades baixas nos reservatórios, a água tende a ficar armazenada por um longo tempo antes de deixar o corpo d'água por vazão turbinada/vertida e/ou por evaporação. Considerando o volume médio do reservatório V e a vazão média de afluência Q , define-se o tempo de residência

como:

$$T_r = \frac{V}{Q}. \quad (5.14)$$

Quando um poluente é lançado num reservatório, ele ficará sujeito a um tempo de residência igualmente elevado antes de ser eliminado pela vazão de saída, ou pode ainda ficar armazenado no lago até ser eliminado por um processo de auto-depuração.

EXEMPLO

Qual é o tempo de residência de um reservatório cuja área inundada é de 20 km², a profundidade média é de 18 m, e a vazão afluyente média é de 6,8 m³ s⁻¹?

Solução:

$$T_r = V/Q = \frac{Ah}{Q} = \frac{20 \times 10^6 \times 18}{6,8} \text{ s} = 612 \text{ dias. } \checkmark$$

5.2.2 Estratificação

A estratificação de um lago ou reservatório é caracterizada pela frequência de Brunt-Väisälä N vista no capítulo anterior. Em reservatórios muito estratificados, a mistura vertical de um poluente é muito limitada.

Em geral, no verão, a radiação e o ar quente tende a manter a superfície do reservatório aquecida, enquanto que as águas mais profundas estarão menos sujeitas à radiação e portando guardarão por mais tempo a memória da estação anterior, mais fria. Essa situação é típica de verão, já que a água mais quente é mais leve e tende a “querer” ficar na superfície, e vice-versa. Em geral, quando há ventos intensos, ocorre alguma mistura perto da superfície causada pela turbulência induzida pelo vento, essa mistura tende a erodir a estratificação, e uniformizar a temperatura superficial da água. A figura 5.1 ilustra a situação. À medida que o ar se torna mais frio, com a chegada do outono, o resfriamento da superfície tende a tornar mais pesada a água superficial do lago, desestabilizando o perfil de temperatura. Esse processo convectivo, é, juntamente com o vento, um importante fator que pode erodir a estratificação de um reservatório. Fisicamente, o que ocorre é que parcelas de água ficam mais frias e mais pesadas e tendem a afundar, esse movimento convectivo acaba gerando inúmeras células convectivas e acaba alimentando um processo de mistura turbulenta.

Nas próximas seções explicamos o processo de mistura convectiva e também o processo de mistura pelo vento.

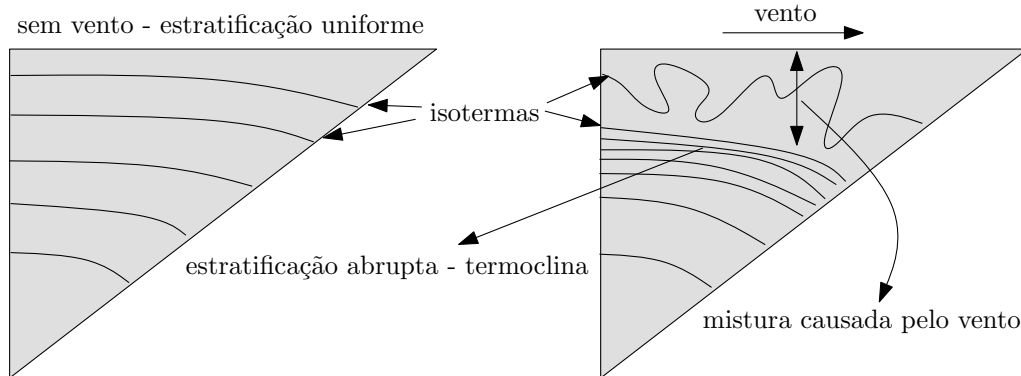


Figura 5.1: Padrões típicos de estratificação. À esquerda, uma situação de verão sem vento, com estratificação bem uniforme e linear com a profundidade. À direita, uma situação onde próximo à superfície ventos fortes causaram mistura, uniformizando a temperatura e destruindo a estratificação.

5.2.3 Penetração convectiva

Vamos supor que a superfície da água com densidade ρ_0 de um reservatório perde calor a uma taxa H (fluxo de calor sensível, em Wm^{-2}), com isso, a parcela de água na superfície perde calor e um déficit $-T'$ de temperatura se estabelece. Esse déficit vem acompanhado de um excedente ρ' de densidade. Essa parcela de água então ganhará energia potencial gravitacional e tenderá a cair. Supondo que todo o excedente de energia potencial se transforme em energia cinética quando a parcela cai uma profundidade h , a velocidade vertical adquirida pela parcela será:

$$w = -\sqrt{\frac{\rho'}{\rho_0}gh} = -\sqrt{\alpha T'gh}, \quad (5.15)$$

onde usamos $\rho' = \rho_0\alpha T'$.

A energia térmica total (em Joules) do reservatório é:

$$E_T = \rho_0 V c_v T, \quad (5.16)$$

onde c_v é o calor específico da água. O fluxo de calor sensível H do reservatório é igual à variação de E_T dividido pela área e pelo tempo:

$$H = \frac{\Delta E_T}{\text{área} \times \text{tempo}} = \frac{\Delta E_T h}{V \times \text{tempo}} = \frac{\rho_0 V c_v |T'w|}{V} = \rho_0 c_v |T'w|. \quad (5.17)$$

Combinando 5.15 e 5.17, obtemos expressões para a velocidade vertical e o déficit de temperatura, em função do fluxo de calor sensível:

$$w = - \left(\frac{\alpha g h H}{\rho_0 c_v} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.18)$$

e

$$T' = - \left(\frac{H^2}{\rho_0^2 c_v^2 \alpha g h} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.19)$$

Note que ainda precisamos calcular a extensão vertical da convecção, ou seja a penetração convectiva h .

Para isso, vamos considerar que a temperatura do reservatório estratificado inicialmente é uma função linear $T_i(z)$:

$$T_i(z) = T_0 + \frac{N^2}{\alpha g} z, \quad (5.20)$$

onde T_0 é a temperatura no fundo $z = 0$. Depois que a convecção já penetrou uma profundidade h , a temperatura nessa camada fica homogênea e igual a T , e no fundo da camada de mistura há uma descontinuidade ΔT na temperatura que passa de T para $T_0 + \frac{N^2}{\alpha g}(h_{tot} - h)$, onde h_{tot} é a profundidade total do reservatório. A temperatura da camada misturada é:

$$T = T_0 + \frac{N^2}{\alpha g}(h_{tot} - h) + \Delta T. \quad (5.21)$$

A figura 5.2 ilustra o processo. À medida que a penetração convectiva avança, há troca de fluido na interface da camada de mistura com a camada estratificada, mais fria. O fluido frio que sobe tende a levantar o centro de gravidade da coluna d'água, mas essa subida é compensada pela contração térmica da água devida ao resfriamento. Como resultado, a energia potencial gravitacional do reservatório é mantida constante. As seguintes equações podem ser escritas para T e ΔT , em função de h :

$$T = T_0 + \frac{N^2}{3\alpha g}(3h_{tot} - 2h) \quad (5.22)$$

$$\Delta T = \frac{N^2 h}{3\alpha g} \quad (5.23)$$

Para obtermos uma expressão para h , vamos invocar a conservação da energia interna. A energia térmica que existia na camada de mistura enquanto ela estava estratificada deverá ser igual à energia térmica após a convecção mais a energia perdida pelo fluxo de calor sensível H :

$$\int_{h_{tot}-h}^{h_{tot}} \rho_0 c_v T dz = \int_{h_{tot}-h}^{h_{tot}} \rho_0 c_v \left(T_0 + \frac{N^2}{\alpha g} z \right) dz - Ht. \quad (5.24)$$

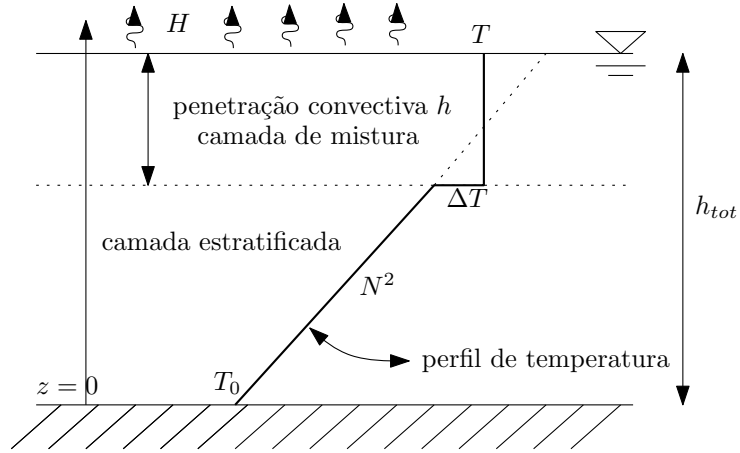


Figura 5.2: Penetração convectiva. O perfil inicialmente estratificado linearmente vai sendo erodido por efeito da perda de calor H e da conseqüente turbulência gerada. Uma camada com temperatura uniforme se forma à medida que a penetração convectiva se desenvolve.

Substituindo T de 5.22 e integrando:

$$h = \sqrt{\frac{6\alpha g H t}{\rho_0 c_v N^2}}. \quad (5.25)$$

Os valores de w e h obtidos aqui podem ser usados como escalas características de velocidade turbulenta provocada pela convecção e tamanho da excursão da partícula durante o processo de mistura. Assim, podemos estimar, por exemplo, pela equação 2.36, a difusão turbulenta vertical na camada de mistura como:

$$D_V = 0,1 h w = 0,1 \frac{\alpha g H}{\rho_0 c_v} \left(\frac{6t}{N^2} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (5.26)$$

Note que nesse caso, o coeficiente de difusão turbulenta aumenta com o tempo, o que é razoável, já que a camada de mistura está aumentando, assim como os tamanhos dos vórtices turbulentos causados pela convecção, e, conseqüentemente, a eficiência da mistura.

O coeficiente de difusão vertical se a penetração convectiva alcançar toda a coluna d'água será:

$$D_V = 0,1 h_{tot} w = 0,1 \left(\frac{\alpha g h_{tot}^4 H}{\rho_0 c_v} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.27)$$

O tempo para uma mistura vertical completa de um poluente lançado no a meia profundidade é obtido de forma similar à de um canal:

$$T_V = 0,134 \frac{h_{tot}^2}{D_V}. \quad (5.28)$$

EXEMPLO

Considere um reservatório com profundidade 40 m, temperatura na superfície de 23°C e no fundo de 13°C, onde o fluxo de calor latente seja $H = 100 \text{ W/m}^2$. Usando valores típicos de c_v , α , ρ_0 determine o tempo necessário para que a estratificação vertical do reservatório seja completamente erodida.

Solução:

$$h = h_{tot} = \sqrt{\frac{6\alpha h H t_{tot}}{\rho_0 c_v N^2}}$$

Explicitando t_{tot} :

$$t_{tot} = \frac{\rho_0 c_v N^2 h_{tot}^2}{6\alpha g H}$$

Usando: $\frac{N^2}{\alpha g} = \frac{dT}{dz} = 0,25^\circ\text{C/m}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, $c_v = 4,183 \times 10^3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$:

$$t_{tot} = 2.788.667 \text{ s} \approx 32 \text{ dias.} \checkmark$$

5.2.4 Mistura por ação do vento

Na seção anterior vimos como a convecção pode eliminar a estratificação de um reservatório. Outro mecanismo capaz de produzir um efeito similar é a ação do vento na superfície que provoca ondas e correntes nas camadas superiores do reservatório, podendo misturar a água e assim erodir a estabilidade e a estratificação.

A tensão de cisalhamento causada pelo atrito entre o vento e uma superfície líquida é dada por:

$$\tau_v = C_d \rho_a U_v^2, \quad (5.29)$$

onde C_d é um coeficiente adimensional empírico entre 0,001 e 0,0015, ρ_a é a densidade do ar, e U_v é a velocidade do vento, geralmente a 10 m de altura. A tensão gerada pelo vento gera turbulência na água com velocidade característica U_* , e

$$U_* = \sqrt{\frac{\tau_v}{\rho_0}}, \quad (5.30)$$

onde ρ_0 é agora a densidade da água.

A taxa de trabalho (por unidade de área) feita pela tensão do vento na superfície do reservatório desempenha um papel parecido com o fluxo de calor latente na seção anterior. Esse trabalho é parcialmente dissipado e parcialmente usado para elevar e misturar água fria nas parcelas superficiais do reservatório e também elevar a energia cinética da camada misturada. Essa mistura eleva a energia potencial da água próxima à superfície.

Vamos supor que inicialmente a coluna d'água está estratificada com N^2 constante e que a mistura começa a uniformizar a coluna próxima à superfície que após um tempo t tem uma espessura h , como mostra a figura 5.3. A taxa de trabalho pode ser tomada como proporcional à tensão vezes a velocidade turbulenta:

$$\dot{W} = m\tau_v U_* = m\rho_0 U_*^3, \quad (5.31)$$

onde a constante m pode ser tomada como aproximadamente 1,25.

A energia potencial total da coluna d'água é a soma da energia potencial na camada estratificada somada à da camada misturada:

$$\begin{aligned} EP_{total} = & \int_0^{h_{tot}-h} \rho_0 \left(1 - \frac{N^2}{g}z\right) g z dz \\ & + \int_{h_{tot}-h}^{h_{tot}} \rho_0 \left[1 - \frac{N^2}{g} \left(h_{tot} - \frac{h}{2}\right)\right] g z dz. \end{aligned} \quad (5.32)$$

A energia cinética total aparece apenas na camada misturada:

$$EC_{total} = \int_{h_{tot}-h}^{h_{tot}} \frac{1}{2} \rho_0 \left[1 - \frac{N^2}{g} \left(h_{tot} - \frac{h}{2}\right)\right] U_*^2 dz. \quad (5.33)$$

Igualando a taxa de trabalho $m\rho_0 U_*^3$ à derivada temporal da soma entre EP_{total} e EC_{total} :

$$m\rho_0 U_*^3 = \frac{1}{4} N^2 \rho_0 h^2 \frac{dh}{dt} + \frac{\rho_0 U_*^2 (g + h_{tot} N^2 - h N^2)}{2g} \frac{dh}{dt}. \quad (5.34)$$

Vejamos a comparação de ordem de grandeza entre $\frac{d}{dt} EP_{total}$ e $\frac{d}{dt} EC_{total}$, ou seja, vejamos a ordem de grandeza da razão entre os dois termos do lado direito de 5.34:

$$\frac{2U_*^2}{N^2 h^2} + \frac{2U_*^2 h_{tot}}{g h^2} - \frac{2U_*^2}{g h}. \quad (5.35)$$

Como U_*^2 é da ordem de $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$, enquanto que $N^2 h^2$ é bem maior ($10^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$), concluímos que o termo de aumento de energia potencial domina o processo:

$$m\rho_0 U_*^3 \approx \frac{1}{4} N^2 \rho_0 h^2 \frac{dh}{dt}. \quad (5.36)$$

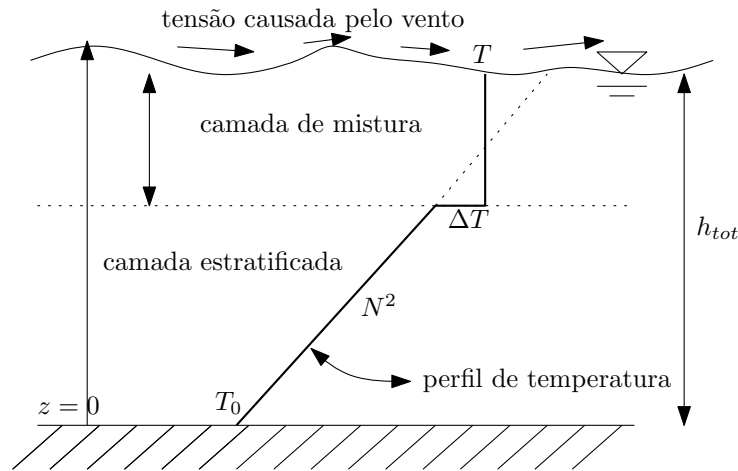


Figura 5.3: Mistura pelo vento. O perfil inicialmente estratificado linearmente vai sendo erodido por efeito da tensão causada pelo vento e da conseqüente turbulência gerada. Uma camada com temperatura uniforme se forma à medida mais energia turbulenta do vento é bombeada para o lago.

Resolvendo para $h(t)$:

$$h(t) = \left(\frac{12mU_*^3 t}{N^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.37)$$

A expressão para a difusividade de um escalar (um poluente) é, novamente:

$$D_V = 0,1hU_* = 0,1U_*^2 \left(\frac{12mt}{N^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.38)$$

As expressões acima são válidas apenas para o caso em que a tensão do vento gera flutuações turbulentas com flutuação de velocidade U_* .

Quanto o vento sopra por um longo tempo com direção e intensidade mais ou menos fixa, esse vento gera uma corrente residual na camada misturada do reservatório. Nesse caso, a geometria passa a ter uma grande importância na hidrodinâmica do reservatório, já que há formação de células de circulação bastante complexas, e é necessário que o escoamento seja resolvido por modelos computacionais bi ou tridimensionais, não tratados nesse texto. Nesse caso apresentamos apenas alguns resultados empíricos simplificados.

Supondo que o vento gera uma corrente média superficial na camada misturada de intensidade U , e que abaixo dessa camada o fluido permanece estratificado com N^2 e praticamente em repouso, uma estimativa para a

espessura h da camada misturada é:

$$h = 1,4 \frac{U}{N}. \quad (5.39)$$

A difusividade vertical de um poluente escalar correspondente é:

$$D_V = 0,05hU. \quad (5.40)$$

Enfatizamos que, aqui, U é a velocidade da camada superficial misturada h , e não a velocidade orbital de um vórtice turbulento.

A camada misturada de um reservatório, com temperatura e densidade aproximadamente constantes, e com velocidade e turbulência relativamente intensas, é comumente chamada de *epilímnia*. A camada inferior, normalmente mais fria, mais estratificada, e com pouca energia cinética, é comumente chamada de *hipolímnia*. A superfície separando essas duas camadas é chamada de *termoclina*. Quando o escoamento em um reservatório é fortemente influenciado pela termoclina e pela estratificação, o escoamento é chamado de *baroclínico*. Ao contrário, um reservatório bem misturado onde não há estratificação, é chamado de um escoamento *barotrópico*.

5.3 Estuários, baías, e águas oceânicas

Nesta seção apresentaremos algumas formulações simplificadas de dispersão em corpos d'água onde há influência da água doce do rio interagindo com a água salgada e mais pesada do mar, e também os efeitos oscilatórios causados pela presença da maré astronômica. Estas interações estão presentes na parte do rio que sofre *intrusão salina*, em baías, e na própria porção da circulação costeira influenciadas pela presença da água doce. Daremos o nome geral de *estuários* para todos estes tipos de corpos d'água. Antes de continuar, é importante frisar que estuários são corpos d'água muito complexos, e que as formulações aqui apresentadas devem ser usadas com cautela. Para resultados mais realistas, é aconselhável a utilização de modelagem numérica bi e/ou tridimensional para cada caso específico.

Os estuários podem ser mais encaixados com profundidade relativamente grande e com largura relativamente pequena, ou pode ser mais rasos largos com características de baías. Classifica-se também os estuários pelo grau de estratificação. Nesse caso, a estratificação está primordialmente relacionada com as diferenças entre as densidades da água doce e salgada.

O grau de mistura em um estuário é influenciado pela energia cinética turbulenta devida à vazão do rio, e, principalmente, pela intensidade das correntes gerada pela maré oceânica. O vento também pode ter um papel

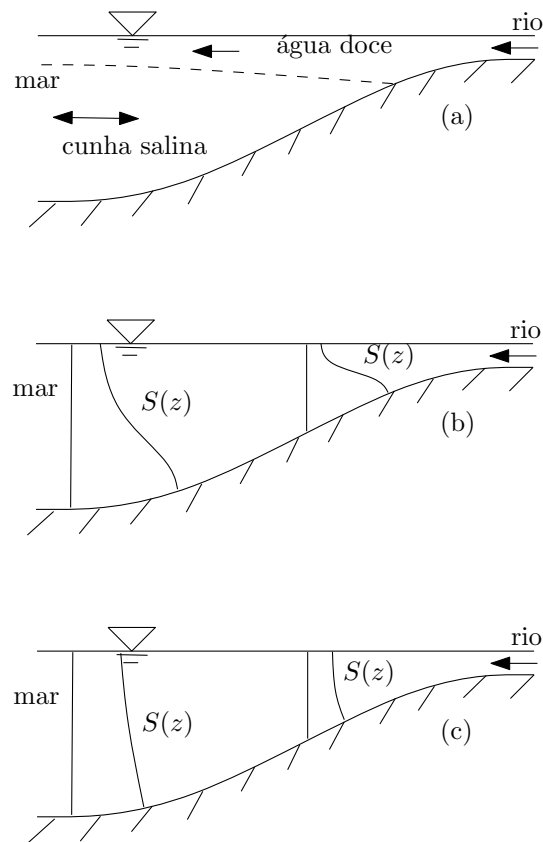


Figura 5.4: Exemplos de cortes longitudinais em estuários. Os perfis de salinidade $S(z)$ estão mostrados. (a) Maré e/ou vazão pequenas, muita estratificação. (b) Estuários com estratificação e mistura moderadas. (c) Estuário bem misturado e com baixa estratificação.

importante, mas observações indicam que a influência do vento é pequena. A figura 5.4 ilustra três níveis de estratificação estuarina.

5.3.1 Mistura por cisalhamento da maré

Em rios, vimos que o cisalhamento da corrente é responsável pela dispersão e mistura longitudinal de poluentes. A corrente causada pela maré tem um efeito parecido em um estuário, com um complicador: essa corrente muda de direção periodicamente. Vamos supor conhecido o tempo T_c para que haja completa mistura na seção transversal do estuário. Se o período T_m da maré for muito menor que T_c , obviamente o efeito de dispersão longitudinal será muito menor que o caso oposto em que $T_m \gg T_c$, pois no primeiro caso não

haverá tempo suficiente para que a dispersão longitudinal se desenvolva, já que bem antes da mistura na seção ocorrer, a corrente de maré já está em sentido oposto. No caso em que $T_m \gg T_c$ a situação é mais parecida com a de um rio. Uma formulação aceita para a dispersão longitudinal causada pelo cisalhamento da corrente de maré em estuários é a seguinte:

$$D_L = 0,02U_m^2 T_c f \left(\frac{T_m}{T_c} \right). \quad (5.41)$$

U_m é a velocidade média da corrente de maré. A função $f(T_m/T_c)$ depende da geometria do estuário, mas, para estuários com geometria simples de seção aproximadamente constante, de comprimento maior que a largura e de largura maior que a profundidade (sem estratificação), tem-se a seguinte expressão:

$$T_m \sim T_c : f \left(\frac{T_m}{T_c} \right) = \frac{240}{\pi^4} \left(\frac{T_m}{T_c} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} (2n-1)^{-2} \left\{ \left[\frac{\pi(2n-1)^2 T_m}{2 T_c} \right]^2 + 1 \right\}^{-1}. \quad (5.42)$$

Note que:

$$T_m \ll T_c : f \left(\frac{T_m}{T_c} \right) \rightarrow 0. \quad (5.43)$$

$$T_m \gg T_c : f \left(\frac{T_m}{T_c} \right) \rightarrow 1. \quad (5.44)$$

Na falta de conhecimento melhor, uma expressão que pode ser usada para o tempo de mistura completa na transversal T_c , é a seguinte:

$$T_c = \frac{B^2}{D_T}, \quad D_T = 0,06hU_m, \quad (5.45)$$

onde B é a largura média do estuário e h é a sua profundidade média.

EXEMPLO

Um estuário possui largura média de 200 m, extensão de 50 km. Considerando que a vazão do rio é desprezível, que a profundidade média do estuário é 3 m e que a maré possui uma amplitude de 1 m com período de 12,5 horas, estime o coeficiente de dispersão longitudinal deste estuário.

Solução:

Em geral, a excursão da maré (distância que a maré penetra) é aproximadamente proporcional à sua amplitude relativa, ou seja, nesse caso, a amplitude relativa é 1/3, então a excursão será $50 \text{ km} \times 1/3$. Como a excursão ocorre em meio período de maré, a velocidade média da maré é, então: $U_m = \frac{1}{3} \times 50.000 / (6,25 \times 3.600) = 0,7 \text{ m/s}$. A difusividade transversal é $D_T = 0,06hU_m = 0,126 \text{ m}^2/\text{s}$. Então $T_c = 200^2 / 0,126 = 317.460 \text{ s}$. Então $T_m/T_c = 45.000 / 317.460 = 0,14$. Entrando na fórmula 5.41, $D_L = 88 \text{ m}^2/\text{s} \cdot \sqrt{\quad}$

5.3.2 Efeito da maré aprisionada

Quando o estuário possui um canal principal com regiões e braços laterais onde a água fica “aprisionada” no “vai-vem” da maré (ver figura 5.5), O coeficiente de dispersão longitudinal deve ser corrigido para levar em conta esse efeito. Se a velocidade da maré no canal principal for $U = U_0 \cos \sigma t$ ($\sigma = 2\pi/T_m$), a razão entre o volume de água aprisionado nos braços e o volume de água no canal principal for r , e o tempo em que a água fica aprisionada nos braços for aproximadamente $\frac{2\pi}{k}$, a fórmula para D_L pode ser escrita como:

$$D_L = \frac{D_{L\text{canal}}}{1+r} + \frac{rU_0^2}{2k(1+r)^2(1+r+\sigma/k)}, \quad (5.46)$$

onde $D_{L\text{canal}}$ é o coeficiente de difusão do canal principal sem aprisionamento (calculado por 5.41).

5.3.3 Mistura vertical

A mistura vertical em estuários é mais complexa que em rios por causa de dois aspectos: (i) há estratificação; (ii) a corrente de maré é oscilatória e é difícil caracterizar o cisalhamento vertical da velocidade. Bowden (1967) sugere que se use o seguinte coeficiente de dispersão vertical D_V à meia profundidade (no fundo e na superfície D_V deve tender a zero) quando não há estratificação:

$$D_V = 0,0025hU_0, \quad (5.47)$$

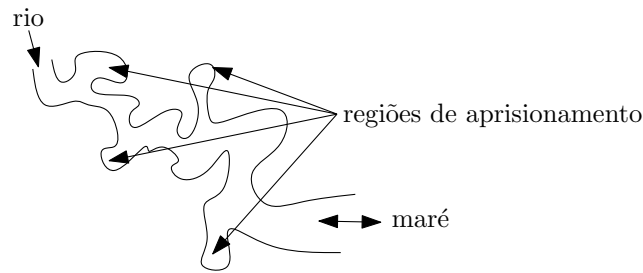


Figura 5.5: Maré aprisionada nos braços do estuário.

onde U_0 é a amplitude da corrente de maré média na seção ($U = U_0 \cos \sigma t$).

Para estuários estratificados, Munk e Anderson (1948) sugerem:

$$D_V = D_0 (1 + 3,33 Ri)^{-\frac{3}{2}}, \quad (5.48)$$

onde Ri é o número de Richardson:

$$Ri = \frac{g \frac{\partial \rho}{\partial z}}{\rho_0 \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2}, \quad (5.49)$$

e D_0 é o valor de D_V para condições neutras de estabilidade (sem estratificação), calculado por 5.47.

5.3.4 Mistura transversal

Em rios, já vimos que a mistura transversal é caracterizada pelo coeficiente $D_T = \beta h U_\star$ com β variando entre 0,15 para canais retangulares uniformes a 0,8 para canais com curvas e seção transversal irregular. Em estuários, usa-se a mesma formulação porém com variação ainda maior de β , chegando a $\beta = 1,6$, para levar em conta os fatores de corrente oscilatória, aprisionamento lateral, etc.

5.3.5 Mistura causada pela vazão do rio

A água do rio possui salinidade em torno $S = 0 - 5\text{‰}$, enquanto que a água do mar possui salinidade na faixa $S = 33 - 35\text{‰}$. Em estuários parcialmente estratificados, é comum uma variação da salinidade tanto na direção vertical quanto na direção longitudinal. A figura 5.6 ilustra um corte longitudinal com os gradientes de salinidade. Neste caso Fischer (1972) propõe o seguinte

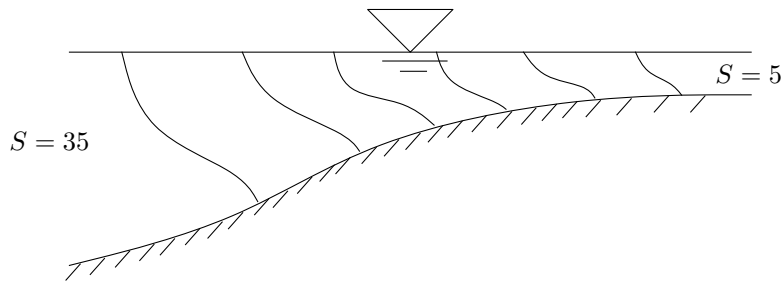


Figura 5.6: Gradiente de salinidade ao longo de um estuário.

coeficiente de dispersão longitudinal, deduzido para um canal triangular de largura B e profundidade h :

$$D_L = 1,9 \times 10^{-5} \left(\frac{g}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \frac{h^6 B^2}{E_m^2 D_T}. \quad (5.50)$$

E_m é o coeficiente de difusão vertical turbulenta de quantidade de movimento. $\partial \rho / \partial x$ é o gradiente horizontal de densidade devido à variação da salinidade. Grosseiramente, pode-se usar a seguinte relação entre a densidade (em kg m^{-3}) e a salinidade (em ‰):

$$\rho(S) = \rho_0 + 0,8245S, \quad (5.51)$$

onde ρ_0 é a densidade da água pura ($S = 0$).

5.4 Águas subterrâneas

Quando um poluente fluido (por exemplo dissolvido em água) é lançado na superfície de um solo, esse poluente irá sofrer infiltração em um processo análogo à infiltração de água precipitada no solo encontrado em textos de hidrologia. Como o solo normalmente já possui um grau de umidade, o poluente irá se misturar com a água do solo, e eventualmente se diluir e alcançar o lençol freático. Então começa um processo de difusão e dispersão desse poluente pelo meio poroso. Processos químicos de adsorção, decaimentos e reações em geral podem ocorrer durante todo o processo.

Outra possibilidade é a de haver um rompimento de tubulação subterrânea, e o poluente é então lançado como uma fonte pontual no local do rompimento. se esse rompimento se der na zona não-saturada, o poluente sofrerá um processo de difusão/dispersão associado ao eventual escoamento vertical da água nessa zona sujeita a forças gravitacionais e capilares. Se

o lançamento for na zona saturada, o poluente sofrerá um processo inicial de diluição e então será transportado pelo escoamento do lençol, combinado com efeitos difusivos/dispersivos.

Sabemos que na zona não saturada a velocidade do escoamento de um fluido depende da umidade do solo local, da sua condutividade hidráulica, e da sua porosidade. Na zona saturada, a dependência com a umidade desaparece, mas gradientes de pressão devido ao confinamento do aquífero ou a uma inclinação do lençol freático podem gerar velocidades no fluido.

5.4.1 Hidráulica do meio poroso

Não iremos abordar com profundidade o escoamento em meio poroso em si, já que isso exigiria uma longa explanação, assim vamos apenas apresentar os conceitos mais fundamentais, e, mais tarde, iremos supor que a velocidade do fluido no meio poroso é conhecida.

Fluxo de Darcy

A razão entre a vazão volumétrica de água através de uma área A no meio poroso e a própria área A em um meio poroso é conhecida como fluxo de Darcy:

$$q = \frac{Q}{A}. \quad (5.52)$$

Note que o fluxo de Darcy *não* é a velocidade do fluido no solo, visto que a área efetiva por onde se dá o escoamento é nos poros (entre os grãos do solo). A velocidade efetiva da água para solos não saturados, é definida por:

$$U = \frac{q}{\theta}, \quad (5.53)$$

onde θ é a umidade do solo, definida como a razão entre volume de água e o volume total de uma parcela de solo. Para escoamentos em solo saturado (contendo água em todos os vazios):

$$U = \frac{q}{\eta}, \quad (5.54)$$

onde η é a porosidade do solo definida como a razão entre o volume de não-sólidos e o volume total de uma parcela de solo.

O escoamento em um meio poroso é governado por um balanço quase exato entre a força de atrito entre a água e as paredes dos poros e as forças motrizes do escoamento: gradiente de pressão e força da gravidade (peso). A força de inércia do escoamento é desprezada pois a energia cinética em um meio

poroso é muito baixa. Em um solo onde os poros são muito pequenos o escoamento é totalmente laminar e a força de atrito é similar à de um escoamento laminar em um tubo com Número de Reynolds pequeno, ou seja, o atrito é proporcional à velocidade. A força gravitacional (por unidade de volume) é simplesmente o gradiente do potencial gravitacional $\rho g z$, enquanto que o gradiente de pressão é aproximado pelo gradiente da pressão hidrostática da água em locais saturados, e da pressão negativa de sucção (capilar) em locais não saturados. A equação para o fluxo de Darcy em uma direção arbitrária fica:

$$\mathbf{q} = -K \nabla h, \quad (5.55)$$

onde K é a condutividade hidráulica. h é a chamada *carga hidráulica*, e é igual a:

$$h = z + \frac{p}{\rho g}, \quad (5.56)$$

onde ρ é a densidade da água, g é a aceleração gravitacional, e p é a pressão da água no solo medida em relação à pressão atmosférica. Se cavarmos um furo do solo em contato com a atmosfera, o nível da água no furo é definido como o nível do lençol freático. A pressão p é nula na posição do lençol freático. Os efeitos capilares nos poros do solo “sugam” a água para cima do lençol levando a umidade θ do nível de saturação θ_0 até um nível mínimo residual θ_r . Nessa *franja capilar*, a pressão se torna negativa, e depois, de forma praticamente descontínua, volta a zero (pressão atmosférica) quando a umidade chega ao valor mínimo. A figura 5.7 ilustra um perfil típico de solo, sua pressão e umidade.

A umidade é também representada por uma quantidade chamada grau de saturação efetiva S_e , que varia entre 0 e 1:

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_0 - \theta_r}, \quad (5.57)$$

Para valores de S_e menores que 1, a pressão negativa pode ser relacionada com S_e pela equação (Brutsaert, 1966):

$$S_e = \frac{1}{1 + (ah_e)^b}, \quad (5.58)$$

onde h_e é definido como a altura equivalente de pressão negativa:

$$h_e = \frac{p}{\rho g}, \quad (5.59)$$

e, a e b são parâmetros que dependem da textura do solo. Para areia $a \sim 2,8 \text{ m}^{-1}$ e $b \sim 6,7$.

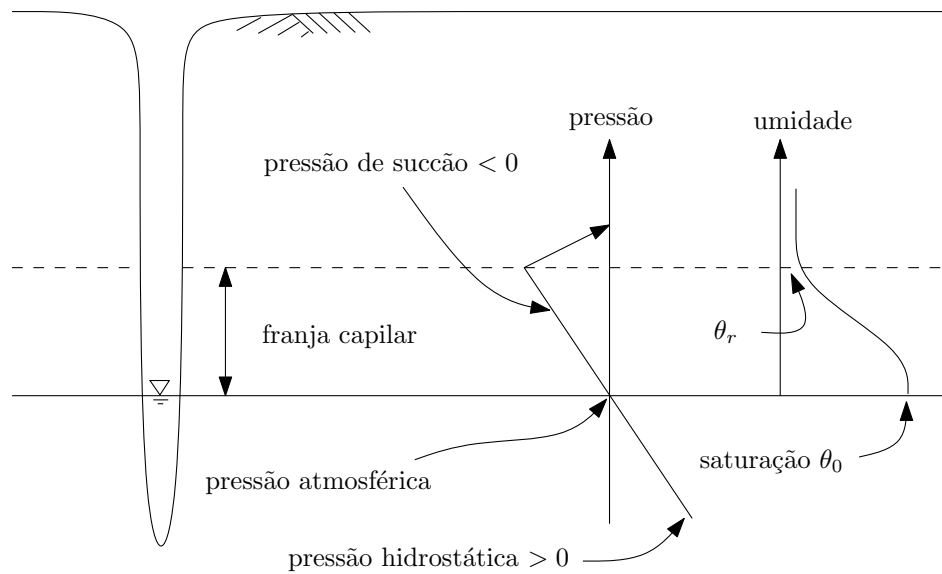


Figura 5.7: Perfil do solo: pressão e umidade.

A condutividade hidráulica K é função da textura do solo e da própria umidade θ (ou de S_e) locais.

5.4.2 Equação de transporte em um meio poroso

Em geral o transporte em um meio poroso é tridimensional, e não permanente. Como as velocidades num meio poroso são relativamente pequenas e variam pouco no espaço e no tempo, podemos considerar que localmente um sistema de coordenadas com x alinhado à direção do escoamento do fluido pode ser adotado. Assim, temos apenas advecção média em x com velocidade média nos poros (teoria de Darcy) U , mas podemos ter difusão/dispersão nas direções x , y , e z . A equação da conservação da massa para a concentração $C(x, y, z, t)$ de um poluente em um meio poroso (solo) é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_T \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_T \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \sum f, \quad (5.60)$$

onde D_L é o coeficiente de dispersão longitudinal, D_T é o coeficiente de dispersão transversal, admitido o mesmo para y e z , $\sum f$ são lançamentos (fontes), decaimentos, reações químicas, adsorção, etc.

Caso o lançamento seja pontual, pode ser útil a equação em coordenadas polares cilíndricas axissimétrica com eixo em x . Se, além disso o coeficiente D_T for constante, temos uma equação para C como função da distância

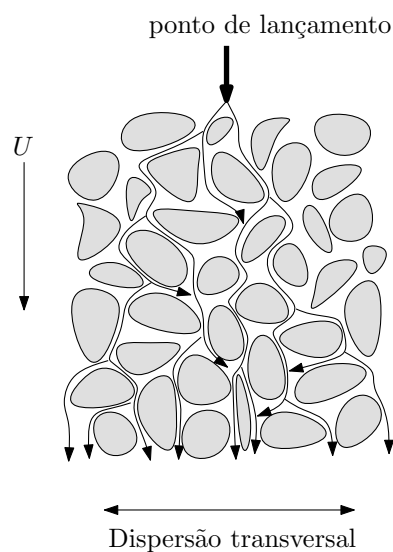


Figura 5.8: Poluente sendo dispersado pelos poros do solo.

longitudinal x , da distância r até o eixo x , e do tempo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial C}{\partial x} \right) + D_T \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \sum f, \quad (5.61)$$

5.4.3 Coeficientes de dispersão

Fisicamente, os coeficientes D_L e D_T englobam tanto a difusão molecular quanto a dispersão. No caso do meio poroso, a dispersão se dá por consequência do complexo e aleatório escoamento nos vazios do meio poroso, que em média leva o poluente na direção de U (no caso x), mas tende a espalhar o poluente na direção transversal. A figura 5.8 ilustra o processo.

Vamos supor que o poluente possui uma difusividade molecular na água D , conhecida, e que a velocidade de Darcy seja U . Vamos definir o seguinte parâmetro adimensional:

$$Pe = \frac{dU}{D}, \quad (5.62)$$

conhecido como *número de Peclet*. Aqui, d é a distância média percorrida em linha reta pela água nos poros. Se imaginarmos que o meio poroso é uma infinidade de dutos em orientações aleatórias β (ângulo medido em relação à direção de U) e com raios R variando aleatoriamente, d seria o comprimento médio desses pequenos dutos. Portanto, d está diretamente relacionado com o tamanho dos grãos que formam o solo.

Vários autores oferecem formulações de D_L e D_T . Aqui mostramos um resumo dos resultados de Saffman (1960). O coeficiente longitudinal é escrito em termos de uma integral que deve ser resolvida numericamente:

$$D_L = mD + \frac{3R^2U^2}{80D} + \frac{d^2U^2}{4} \int_0^1 (3\alpha^2 - 1)^2 \frac{M \coth M - 1}{D'M^2} d\alpha, \quad (5.63)$$

onde

$$M = \frac{3d\alpha}{2D'}, \quad D' = D + \frac{3\alpha^2 R^2 U^2}{16D}, \quad (5.64)$$

onde a variável de integração $\alpha = \cos \beta$ abrange todas as direções possíveis $(-\pi/2, \pi/2)$. Para um meio poroso com tamanhos de dutos, e orientações totalmente aleatórias, $m = 1/3$. Observações em laboratórios mostram que para alguns solos mais granulares $m = 2/3$. O valor para d freqüentemente usado é o diâmetro médio dos grãos de solo, enquanto que para R se usa a fórmula:

$$R = \sqrt{\frac{24k}{\eta}}, \quad (5.65)$$

onde k é a permeabilidade e η é a porosidade do solo. A permeabilidade k pode ser escrita em função da condutividade hidráulica K , da viscosidade cinemática da água ν , e da gravidade g :

$$k = \frac{K\nu}{g}. \quad (5.66)$$

Similarmente à dispersão longitudinal, para a dispersão transversal, Saffman obteve

$$D_T = mD + \frac{R^2U^2}{80D} + \frac{9d^2U^2}{8} \int_0^1 \alpha^2 (1 - \alpha^2) \frac{M \coth M - 1}{D'M^2} d\alpha. \quad (5.67)$$

Vejamos alguns casos particulares. Para um fluido parado ($U = 0$), os coeficientes são:

$$U = 0 : \quad D_L = D_T = mD. \quad (5.68)$$

Para $Pe \ll 1$:

$$\frac{D_L}{D} = m + \frac{Pe^2}{15}, \quad \frac{D_T}{D} = m + \frac{Pe^2}{40}. \quad (5.69)$$

Para $1 \ll Pe \ll 8(R/d)^2$:

$$\begin{aligned} \frac{D_L}{D} &= \frac{Pe}{6} \ln \left(\frac{3Pe}{2} \right) - \\ &\quad \frac{17Pe}{72} - \left(\frac{R}{d} \right)^2 \frac{Pe^2}{48} + m + \frac{4}{9} + O(Pe^{-1}), \end{aligned} \quad (5.70)$$

$$\frac{D_T}{D} = \frac{3Pe}{10} + \left(\frac{R}{d} \right)^2 \frac{Pe^2}{40} + m - \frac{1}{3} + O(Pe^{-1}). \quad (5.71)$$

A difusividade molecular para um soluto em água é função da temperatura da solução e também da própria concentração do soluto. Para solutos em água, valores típicos estão em torno de $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

5.5 Problemas

1. Calcule o coeficiente de dispersão longitudinal para um canal com: $n = 0,07$, seção trapezoidal com profundidade 2 m, largura no fundo de 20 m, ângulo dos taludes laterais de 45° , declividade no fundo de 0,1%.
2. Para o canal do problema anterior, se 1 kg de um poluente é lançado em um ponto no meio do canal, estime o tempo T_T para haver completa mistura transversal.
3. Para o canal do problema anterior, estime a distância viajada e a faixa ocupada por 90% do poluente após o tempo T_T (problema anterior), ou seja qual é a posição do centro da mancha e o comprimento da faixa da mancha onde se encontra 900 g do poluente? Dica, resolva a equação da difusão, encontre a distribuição gaussiana do poluente e faça o centro dessa mancha ser advectada com a velocidade do canal.
4. Um rio possui Manning $n = 0,12$, seção retangular de 25 m de largura, 4 m de profundidade, e declividade de 0,002. (i) Qual é a distância que um poluente vai viajar até ele se misturar completamente na seção transversal, se ele for lançado perto da margem? (ii) Quanto tempo essa mistura vai levar?
5. Se um reservatório possui tempo de residência de 2 anos, profundidade média de 12 m, e vazão de saída média de $4 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, qual é aproximadamente a sua área inundada?
6. Um reservatório bem misturado possui vazão média de entrada/saída de $1,5 \text{ m}^3/\text{s}$, área de 13 km^2 , e profundidade de 6 m. Um poluente muito tóxico que não pode ser tratado e possui decaimento extremamente lento é jogado no reservatório. Estime quanto tempo você espera que a renovação da água limpe o reservatório.
7. Num reservatório com uma estratificação linear, a temperatura da água no fundo é 10°C , e a frequência de Brunt-Väisälä (ao quadrado) é $N^2 = 6,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-2}$. Calcule a temperatura na superfície. Use valores típicos de constantes e variáveis físicas (densidade, calor específico, etc.).

8. Um reservatório possui 25 m de profundidade. No fim do verão a temperatura da água na superfície é 28° . Sabendo que a frequência de Brünt-Väisälä é de $N = 0,025 \text{ s}^{-1}$: (i) calcule a temperatura da água no fundo. (ii) Supondo haver apenas penetração convectiva (desprezando mistura pelo vento), calcule o tempo para que a estratificação seja completamente erodida enquanto o lago se resfria perdendo calor a uma taxa de 100 W/m^2 . (iii) Supondo agora que a estratificação foi totalmente erodida, e ainda desprezando mistura pelo vento, calcule quanto tempo um poluente lançado a meia profundidade leva para se misturar na vertical.
9. Considere um reservatório com profundidade 25 m, totalmente estratificado por convecção gerada por um fluxo de calor sensível de 200 Wm^{-2} . Admitindo valores típicos de constantes e variáveis físicas, se um poluente é lançado à meia profundidade, qual é o tempo para que a mistura seja completa, ou seja, da superfície ao fundo?
10. Considere o mesmo reservatório do problema anterior. Inicialmente o reservatório está estratificado linearmente com $dT/dz = 0,2 \text{ Km}^{-1}$. Há um fluxo de calor $H = 180 \text{ Wm}^{-2}$, e um vento aleatório médio a 10 m da superfície de 7 m/s . Usando valores típicos de constantes e variáveis físicas, calcule a profundidade da camada de mistura como função do tempo apenas devido à convecção, depois apenas devido ao vento. Faça gráficos de $h(t)$ para os dois casos, e determine em que instante os dois h 's são iguais. O que você conclui?
11. Considerando os resultados do problema anterior, após estratificação completa, determine o coeficiente de difusão vertical devido apenas à convecção, depois apenas devido ao vento. Quem é mais eficiente para misturar, nesse caso?
12. Considere um reservatório com área superficial de 150 km^2 inicialmente completamente estratificado. A temperatura na superfície é 24°C e no fundo é 9°C . O reservatório tem 30 m de profundidade.
 - a) Calcule a frequência de Brünt-Väisälä da estratificação.
 - b) Se o reservatório perde energia calorífica a uma taxa de 10^5 Joules/dia , estime em quanto tempo o reservatório terá uniformizado a temperatura até a metade da sua profundidade.
 - c) Se o reservatório não perdesse calor mas estivesse sujeito a ventos aleatórios com módulo médio por volta de 5 m/s , certamente esse vento iria misturar a camada superficial do lago, uniformizando a temperatura, como no item anterior. Calcule em quanto tempo a metade da

profundidade do reservatório se uniformizaria. Compare com o item (b) e comente.

d) Com o reservatório estratificado até a metade (ítems anteriores), lançamos um poluente a meia altura da camada uniforme (misturada). Em quanto tempo esse poluente se mistura na camada uniforme? Considere AMBAS as situações dos ítems (b) e (c) separadamente!!

13. Um estuário sem estratificação possui uma corrente de maré com intensidade média de 0,6 m/s. A profundidade média é de 6 m, a largura é de 70 m. Se a maré tem período de 24 horas, estime o coeficiente de dispersão longitudinal deste estuário.
14. Um estuário está sujeito a uma maré que, a partir do nível médio do mar, entra no canal do estuário uma distância de 13 km rio adentro em 6 horas. Considerando que não há estratificação, determine o coeficiente de dispersão longitudinal no estuário considerando profundidade média de 2 m e largura de 200 m.
15. Considere agora que um estuário com canal principal similar ao do problema anterior contém quatro braços onde a água se aprisiona. Se esses braços são canais perpendiculares ao principal, cada um com comprimento de 2 km, largura média de 40 m e profundidade média de 1 m, e que o tempo de aprisionamento em cada um é de aproximadamente de 3 horas, pergunta-se: qual é o coeficiente de dispersão longitudinal no canal principal desse estuário? Compare com o resultado do problema anterior.
16. Faça um gráfico de D_L como função de T_m/T_c usando dados do problema anterior.
17. Verifique a validade das equações 5.43 e 5.44
18. Considere um estuário estratificado de profundidade 5 m e largura 100 m. A densidade varia linearmente com z sendo, na superfície $S = 5\%$, e no fundo $S = 30\%$. A corrente de maré é senoidal com amplitude $U_0 = 1,2 \text{ ms}^{-1}$. A velocidade da água é aproximadamente linear com máximo U_0 na superfície e nula no fundo. Estime o coeficiente de dispersão vertical nesse estuário. Se um poluente é lançado em um ponto a meia profundidade, qual seria o tempo para mistura completa na vertical? *Dica: use a teoria de rios para essa última parte.*
19. Um estuário sem maré possui 3 km de comprimento, largura de 100 m e profundidade de 4 m. Se a salinidade varia linearmente entre 0 e 35

‰, a velocidade de atrito é $0,2 \text{ ms}^{-1}$, e o perfil vertical de velocidade é linear com $U = 0 \text{ ms}^{-1}$ no fundo e $U = 0,5 \text{ ms}^{-1}$ na superfície, calcule o coeficiente de dispersão longitudinal desse estuário.

20. No problema anterior, lançamos um poluente instantaneamente no ponto de início do estuário (onde a salinidade ainda é nula) com uma carga de 20 kg. (i) Quanto tempo esse poluente leva para atingir o mar? (ii) No instante que o poluente atinge o mar, qual é a concentração máxima, ou seja, no centro da pluma de poluente?
21. Em um estuário não estratificado a maré penetra 10 km rio adentro em 3 horas. Se o estuário possui 100 m de largura e 4 de profundidade, calcule o seu coeficiente de dispersão longitudinal.
22. verifique a validade de 5.69, 5.70, e 5.71 a partir de 5.63 e 5.67.
23. Num solo, é possível determinar quem é maior entre D_L e D_T ?
24. Num solo com porosidade 0,46, condutividade hidráulica $0,01 \text{ cm/s}$, o lençol freático possui declividade de 2%. Se um poluente começa em $t = 0$ a ser lançado em um ponto 5 m abaixo do lençol a uma taxa fixa de 20 kg/dia, calcule a concentração do poluente no nível do lençol, 20 metros a jusante do escoamento do lençol depois de muito tempo (regime permanente). *Dicas: considere $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, despreze D_L (considere apenas D_T), e coloque-se no referencial do escoamento. Esse é um problema difícil.*

Capítulo 6

Poluição na Atmosfera

6.1 Introdução

6.2 Composição química da atmosfera

6.3 Estabilidade atmosférica

6.4 Modelo Gausseano para a atmosfera