

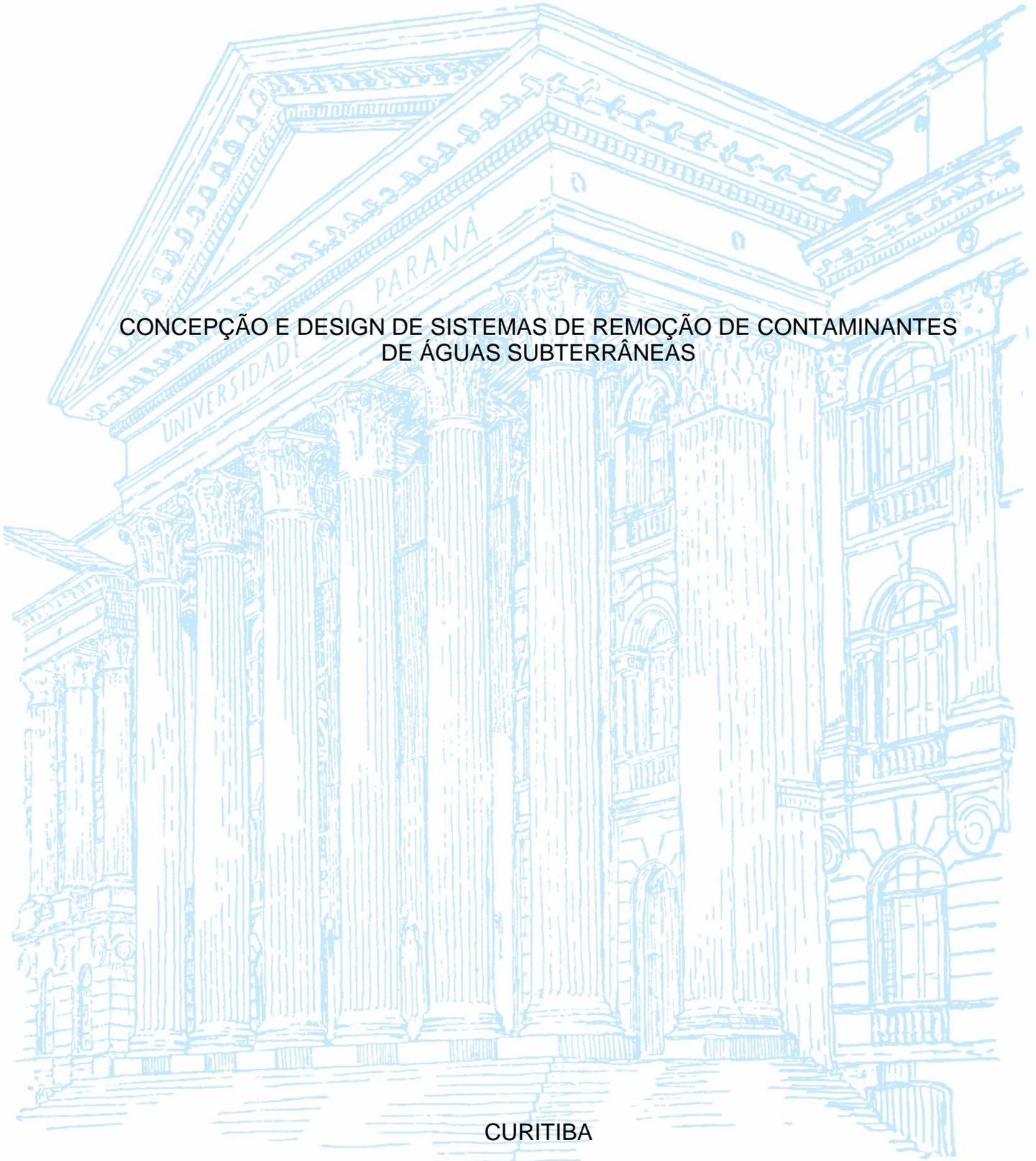
Universidade Federal do Paraná

LUIZA CASTRO DE TOLEDO PIZA

CONCEPÇÃO E DESIGN DE SISTEMAS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES
DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

CURITIBA

2023



LUIZA CASTRO DE TOLEDO PIZA

CONCEPÇÃO E DESIGN DE SISTEMAS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES
DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

TCC II apresentada ao curso de Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Risso Ererra

CURITIBA

2023

TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

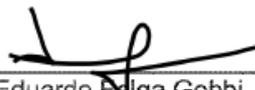
LUIZA CASTRO DE TOLEDO PIZA

CONCEPÇÃO E DESIGN DE SISTEMAS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

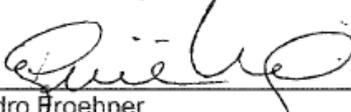
Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 9,0, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a): 

Marcelo Rizzo Errera
Departamento de Engenharia Ambiental/ Universidade Federal do Paraná

Membro(a) 1: 

Eduardo Felga Gobbi
Departamento de Engenharia Ambiental/ Universidade Federal do Paraná

Membro(a) 2: 

Sandro Froehner
Departamento de Engenharia Ambiental/ Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 28 de fevereiro de 2023.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por todas as bênçãos que me apresentou ao longo da graduação. Obrigada, a toda minha família que sempre me apoiou e me incentivou nos meus sonhos e, conseqüente ao longo de todo o caminho da graduação.

Ao meu orientador, Marcelo Errera, agradeço a todos os ensinamentos, conversas, conselhos e paciência. Obrigada por todo o apoio e por acreditar na minha capacidade.

As melhores amigas que eu poderia ter feito durante a faculdade: Fabiana, Isabela, Isadora e Maria Fernanda. Obrigada pela parceria em tantos trabalhos que fizemos, listas de exercícios compartilhadas, sem vocês isso não seria possível. Aos professores da Engenharia Ambiental obrigada por todos os ensinamentos. E, por fim agradeço a Universidade Federal do Paraná por ter me ensinado tanto.

RESUMO

Devido à grande demanda do uso de petróleo e seus derivados, é muito alta a preocupação de sua contaminação, que pode ocorrer em relação a vazamentos nas etapas de refino, transporte e exploração. Assim, plumas de poluentes de água subterrânea podem comprometer a qualidade da água em grandes áreas por décadas. Muitas vezes é alto o custo ou mesmo inviável descontaminar a água, principalmente devido ao tamanho e à grande distribuição espacial da pluma. Um dos meios é empregar Barreiras Reativas Permeáveis (BRP), que podem ser implementadas preventivamente perto de pontos de risco de vazamento. O recente desenvolvimento de argilas expandidas, adsorventes, hidrofóbicas proporcionou novas fronteiras e possibilidades para descontaminações de diferentes compostos. Este trabalho de conclusão de curso trata de estudos da disposição geométrica de conjuntos de BRP no solo. Empregou-se o método de *Design Constructal* para determinar as configurações das barreiras que proporcionariam maior acesso do contaminante ao material adsorvente para a sua remoção. Uma abordagem inicial considerou escoamento do aquífero em duas dimensões, em estado estacionário, confinado por cima e por baixo, saturado e homogêneo no qual a água contaminada em baixos teores, flui sob o regime de *Darcy*. As BRP são inserções retangulares compostas por argilas modificadas hidrofóbicas. A quantidade de materiais reativos é considerada fixa e as formas, tamanho, número e disposição dos insertos podem variar sujeitos a restrições. Consideraram-se razões de permeabilidades entre o solo e as inserções e, capacidade de adsorção. Foi utilizado o *software* COMSOL para todas as simulações. Os resultados mostraram os envelopes de design, formas das barreiras, disposição, número, tamanho para as barreiras reativas permeáveis.

Palavras-chaves: Aquíferos, remediação de áreas contaminadas, argilas modificadas, vermiculita expandida, bentonita expandida, COMSOL, Design Constructal.

ABSTRACT

Due to the high demand for the petroleum and its derivatives, there is a very high concern about their contamination, which can occur in relation to leaks in the refining, transport and exploration stages. Thus, plumes of groundwater pollutants can compromise water quality over large areas for decades. The cost or even impracticability of decontaminating the water is often high, mainly due to the plume's size and wide spatial distribution. One of the solutions is to employ Reactive Permeable Barriers (RPBs), which can be implemented preventively near leakage risk points. The recent development of expanded, adsorbent, hydrophobic clays has provided new frontiers and possibilities for decontamination by compounds. This course's conclusion work deals with studies of the geometric arrangement of RPBs set in the ground. The Constructal Design method was used to determine the barrier configurations that would provide the contaminant greater access to the adsorbent material, for the removal. An initial approach considered two-dimensional, steady-state, top- and bottom-confined, saturated and homogeneous aquifer flow in which low-level contaminating water flows under the Darcy regime. RPB are rectangular inserts composed of hydrophobic modified clays. The amount of reactive materials is considered fixed and the shapes, size, number and arrangement of inserts may vary subject to restrictions. Permeability ratios between soil and inserts and adsorption capacity were considered. COMSOL software was used for all simulations. The results showed the design envelopes barrier shapes, arrangement, number and size for permeable reactive barriers.

Keywords: Aquifers, remediation of contaminated areas, modified clays, expanded vermiculite, expanded bentonite, COMSOL, Constructal Design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de Aquífero. Fonte: CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Aquíferos.	19
Figura 2 - Desenho esquemático de Barreiras Reativas Permeáveis. Fonte: Adaptado de Química e Derivados, 2003.	21
Figura 3 - Representação dos tipos de Isotermas de Adsorção. Fonte: GOMES PIMENTAL, R. L. Adsorção de Cromo VI Utilizando Carvão Ativado Produzido do Mesocarpo do Coco Verde . Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2018.	24
Figura 4 - Representação das Isotermas de Freundlich e Langmuir. . Fonte: Adaptado Lecture 3. Sorption Equilibrium.	25
Figura 5 - Esquema de inserções de argila modificadas para descontaminar um aquífero contaminado por meio do processo de adsorção. Fonte: Autora.	26
Figura 6 - Esquema de inserções de argila modificadas para descontaminar um aquífero contaminado. Fonte: ERRERA, 2018.	32
Figura 7 - Tela inicial do software COMSOL. Fonte: da autora.	33
Figura 8 - Fluxograma das etapas de pesquisa para implementação do modelo matemático no aplicativo. Fonte: da Autora.	33
Figura 9 – Configuração da região de entrada do sistema 3D de contaminação de aquíferos contaminados. Fonte: da Autora.	37
Figura 10 – Geometria do cilindro que foi replicado com base no artigo. Fonte: da Autora.	38
Figura 11 – Resultado da concentração do poluente ao longo do cilindro para 5 cortes em diferentes z.	39
Figura 12 – Resultado do artigo para a concentração ao longo do tempo. FONTE: HUSSEIN, N. Q. <i>et. al.</i> 2021	39
Figura 13 - Planejamento das simulações em termos de geometria. Fonte: Autora .	42
Figura 14 - Representação da malha extrafina para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna. Fonte: Autora.	44

Figura 15 - Gráfico do gradiente de pressão (Pa) para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna. Fonte: Autora.....	44
Figura 16 - Representação do gradiente de concentração mol/m^3 para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna. Fonte: Autora.....	45
Figura 17 - Gráfico da concentração mol/m^3 para entrada e saída para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna. Fonte: Autora.....	45
Figura 18 - Gráfico de representação de linhas de corrente Velocidade de <i>Darcy</i> pela pressão, para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna. Fonte: Autora ..	46
Figura 19 – Gráfico da porcentagem de desempenho de remoção das barreiras para cada configuração testada. Fonte: Autora.	48
Figura 20 – Resultado da geometria em 3D. Fonte: da Autora.	50
Figura 21 – Vista superior do resultado da distribuição de pressão do sistema. Fonte: da Autora.....	50
Figura 22 – Vista superior do resultado das linhas de campo da velocidade de <i>Darcy</i> . Fonte: da Autora.	51
Figura 23 – Vista superior da concentração em mol/m^3 do sistema. Fonte: da Autora.	51
Figura 24 - Gráfico da concentração mol/m^3 de jusante e montante para a configuração 3D, com a primeira coluna com 11 inserções e a segunda com 10 inserções. Fonte: da Autora.....	52
Figura 25 - Gráfico do fluxo mol/m^2s a jusante (entrada) e montante (saída) para a configuração 3D, com a primeira coluna com 11 inserções e a segunda com 10 inserções. Fonte: da Autora.....	53
Figura 26 – Representação da geometria em 3D para uma única inserção. Fonte: da Autora.	54
Figura 27 - Gráfico da concentração mol/m^3 de jusante e montante para a configuração 3D, com uma única coluna. Fonte: da Autora.....	54
Figura 28 - Gráfico do fluxo mol/m^2s a jusante (entrada) e montante (saída) para a configuração 3D, com uma única inserção. Fonte: da Autora.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configurações das inserções de argilas das simulações especializadas apenas em uma coluna.....	42
Tabela 2 - Configurações das inserções de argilas das simulações especializadas para duas colunas.....	43
Tabela 3 - Concentrações em <i>molm2</i> dos sistemas com duas colunas de inserções de argilas modificadas.	47
Tabela 4 - Concentrações em <i>molm2</i> do sistema com 3 inserções de argilas modificadas na primeira coluna e 2 inserções na segunda coluna, variando a permeabilidade das argilas modificadas.....	49

LISTA DE SIGLAS

BRP - Barreiras Reativas Permeáveis

EDP – Equações diferenciais parciais

GEANEX - Grupo de Estudos Avançados em Exergia, Energia e Termoeconomia

RPB - Reactive Permeable Barriers

pH – Potencial do Hidrogeniônico

LISTA DE SÍMBOLOS

μm – micrómetro

q – quantidade de soluto adsorvido

C_e – concentração de soluto em equilíbrio

K_{ad} – capacidade da adsorção do adsorvente

η – capacidade da adsorção

q_e - quantidade máxima de soluto

K_A - constante de equilíbrio adsorptivo

C_A - concentração de adsorvato na fase líquida

θ_A - fração de sítios ocupados por adsorção do integrante A em relação ao total de sítios na saturação

Q_A – concentração do adsorvato na fase sólida

Q_A^{SAT} - parâmetro constante da concentração máxima de sítios disponíveis do material adsorvente

H - diferença de potencial hidráulico

q – densidade do fluxo

k - permeabilidade hidráulica

$\frac{\partial H}{\partial S}$ – gradiente do potencial hidráulico

V_t – volume total

V_v – volume dos poros

α – porosidade total

k_c - permeabilidade intrínseca

ρ_c – densidade do fluido

g – aceleração da gravidade

η - viscosidade dinâmica do fluido

k_h - permeabilidade hidráulica paralela à estratificação

b_i - nível de espessura

k_{hi} - permeabilidade hidráulica

Δh - perda de energia

L - soma de todos os níveis de espessura

$\sum_{i=0}^n$ - somatório de números

J_c – densidade do soluto transportado

c – concentração do soluto

H - potencial hidráulico

K - condutividade hidráulico

J_d – fluxo de dispersão hidrodinâmica de um soluto no solo

$\frac{dc}{ds}$ – gradiente de concentração dado em massa de soluto por unidade de comprimento

do solo

D_s - coeficiente de dispersão

θ - umidade

J – massa total de um soluto transportado

q – fluxo da solução

C_0 – concentração inicial

v_0 – velocidade inicial

C_f – concentração final

L_{solo} – comprimento do solo

$l_{inserção}$ – comprimento da inserção

H_{solo} - profundidade da camada

Pa – Pascal

Pa.s – Pascal segundo

m^2 – metro quadrado

kg/m^2s – quilograma por metro quadrado segundo

m/s - metro por segundo

n_y - número de inserções

$h_{inserção}$ - altura das inserções

S_y - espaçamento vertical

α_x - parâmetro de proporcionalidade horizontal

α_y – parâmetro de proporcionalidade vertical

S_x – espaçamento horizontal

m^2/s – metro quadrado por segundo

mol/m^3 – mol por metro cubico

Δ - delta

∇ - gradiente

Q_m - vazão

ρ - Pressão

u - velocidade de Darcy

ϕ - porosidade

K - permeabilidade

μ - viscosidade dinâmica

τ_i - efetiva difusividade

c_i - Concentração

R_i - taxa de reação

S_i – fonte ou sumidouro

N_i – concentração total

D_{ej} - Difusividade da espécie

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo geral	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 AQUÍFEROS	18
2.1.1 Poluente HPA.....	19
2.2 REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS	20
2.3 ARGILAS MODIFICADAS	22
2.4 FÍSICA E QUÍMICA DO PROBLEMA	23
2.4.1.1 Adsorção	23
2.4.1.2 Física	25
2.5 DESIGN CONSTRUCTAL.....	28
3 MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	31
3.2 COMSOL MULTIPHYSICS	32
3.2.1.1 Validação da literatura	34
3.2.2 Parâmetros de entrada do problema no COMSOL	34
3.2.2.1 Geometria 2D	34
3.2.2.2 Estudo do BRP 3D.....	36
4 RESULTADOS	38
4.1 RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DA LITERATURA	38
4.2 RESULTADOS PARA O PROBLEMA EM 2D.....	39
4.3 RESULTADOS PARA O PROBLEMA EM 3D.....	49
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
REFERÊNCIAS	57
ANEXO	63

1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de água e energia da população mundial fez com que o uso da extração de água de aquíferos aumentasse, assim como a da energia geotérmica. Ambos os conceitos estão diretamente relacionados, já que para a produção dessa energia são utilizados poços profundos para transportar águas subterrâneas até a superfície.

Dessa forma, a contaminação de águas subterrâneas é de extrema importância, já que pode ocasionar a poluição de aquíferos que são utilizados como fontes de abastecimento de água, assim em muitos casos podem resultar em problemas ambientais e para saúde humana. Assim, para se recuperar as áreas contaminadas existem hoje diferentes técnicas, que possuem os objetivos de remover, imobilizar ou transformar o poluente através de processos físico químicos ou biológicos, a escolha do processo depende do objetivo, da região afetada e do tipo de contaminante.

Dentre as técnicas de descontaminação de aquíferos que vem ganhando cada vez mais destaque está a utilização de argilas modificadas, pois trata-se de um material natural que teve as suas características físicas e químicas melhoradas. Quando essas argilas são inseridas no meio que está contaminado, ocorre a formação de uma barreira reativa permeável que impede a dispersão de contaminantes. Essa técnica apresenta um baixo impacto ambiental, é eficiente e econômica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este TCC possui como seguinte objetivo geral:

1. Apoiar no desenvolvimento de conhecimento teórico e aplicável para a utilização de argilas modificadas para a contenção ou remoção de contaminantes de águas subterrâneas. Através do apoio na modelagem e simulação numérica do fenômeno de remoção.

1.1.2 Objetivos específicos

Em virtude dos objetivos gerais os objetivos específicos são os seguintes:

1. Estabelecer uma base teórica sobre descontaminação de compostos orgânicos de Barreiras Reativas Permeáveis (BRP);

2. Elaborar e implementar um modelo de computação de escoamento de dispersão de uma pluma contaminada em aquíferos, no software *COMSOL Multiphysics*;

3. Apoiar na determinação da configuração para utilização de argila modificada em águas subterrâneas contaminados ou que estejam em risco;

6. Realizar simulações no COMSOL para o emprego do método do *Design Constructal*;

7. Avaliar e comparar as diferentes configurações das BRP;

8. Com base nas simulações feitas, elaborar propostas de *Design* para Barreiras Reativas Permeáveis;

9. Ampliar e sistematizar o uso da Teoria dos *Constructais* na Engenharia Ambiental;

2 REVISÃO DE LITERATURA

Essa revisão bibliográfica aborda os seguintes temas: aquíferos, remediação de áreas contaminadas, argilas modificadas, física e química do problema e o método de *Design Constructal*. Para isso, foram utilizadas as seguintes palavras chaves na pesquisa: aquíferos contaminados (*contaminated aquifers*), remediação de áreas contaminadas (*remediation of contaminated areas*), argilas modificadas (*modified clays*), adsorção (*adsorption*). As plataformas de pesquisa utilizadas foram o *Web of Science* e o *Google Scholar*. Com isso, nas seções seguintes serão apresentados os seguintes temas: aquíferos, principais remediações de áreas contaminadas, Barreiras Reativas Permeáveis, argilas modificadas, adsorção e física do problema.

2.1 AQUÍFEROS

Aquífero é definido como toda formação ou corpo rochoso capaz de armazenar e transmitir água, 97% da água doce do mundo se encontra nessa modalidade (Coutinho *et al.*, 2007). A capacidade de armazenar água está relacionada com a porosidade e a de transmitir com a permeabilidade. Com isso, quando cada tipo de água subterrânea, se forma é apresentado a sua própria característica hidrogeológica (GUERRA, 1986). Os aquíferos são classificados de acordo com a pressão das águas em suas superfícies limites superior e inferior e, também na capacidade de transmissão de água dessas superfícies.

Dessa forma, no Aquífero Livre (freático ou não confinado) o seu limite superior que corresponde a superfície de saturação, possui todos os seus pontos se encontram a pressão atmosférica. Enquanto o Suspenso não armazena ou transmite água, pois é formado sobre uma camada impermeável ou semipermeável. Já o Confinado (sob pressão) apresenta a pressão da água do topo maior do que a pressão atmosférica, contudo esse aquífero, ainda pode ser dividido em drenante e não drenante. Com isso, o Aquífero Confinado Drenante possui pelo menos uma das camadas limites é semipermeável, o que permite a entrada ou saída de fluxos. Já o Confinado Não Drenante ambas as camadas limites são impermeáveis (CPRM, 2022). Essa classificação de aquíferos está exemplificada na Figura 1.

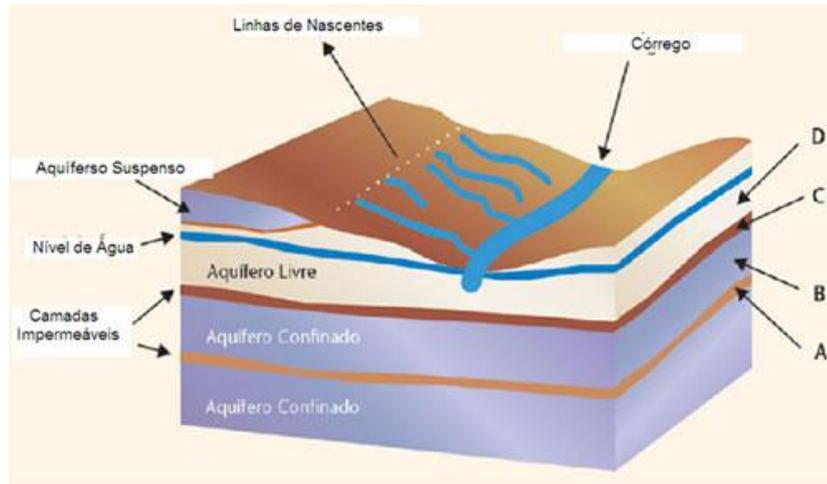


Figura 1 - Tipos de Aquífero. Fonte: CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Aquíferos.

Os aquíferos quando contaminados transportam poluentes, ou seja, soluto, assim os processos que mais afetam o transporte de soluto são: transporte convectivo, dispersão hidrodinâmica (difusão e dispersão mecânica) e reações químicas. Esses processos dependem em sua maioria da velocidade da água subterrânea, por isso a equação de transporte de soluto deve ser considerada em conjunto com a equação do fluxo da água subterrânea (KONIKOW, *et. al.* 1977).

2.1.1 Poluente HPA

Os principais pontos de poluição dos aquíferos são os lençóis mais rasos que se localizam próximos a esgotos (principalmente o nitrato) e postos de combustíveis (gasolina, etanol e diesel).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos constituídos por um ou mais anéis aromáticos condensados. Por possuírem propriedades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas, acarretam em graves problemas a saúde e ao meio ambiente (NO SILVA, *et. al.*, 2022). A sua formação ocorre através da combustão incompleta de matérias orgânicas (CETESB, 2018). As fontes antropogênicas primárias de desse poluente são constituídas por subprodutos de fábricas de gás combustível manufacturado, incêndios abertos, emissões de escapamento de motores e sistemas de aquecimento doméstico (NO SILVA *et. al.*, 2022).

Esses compostos são caracterizados pela baixa solubilidade em água, muito hidrofóbicos, tóxicos e mutagênicos, biodegradáveis. Dentre os HPAs conhecidos estão o acenafteno, antraceno, fluoranteno e pireno – utilizados na fabricação de

corantes, já o acenafteno é usado para a produção de plásticos e agrotóxicos, enquanto que o naftaleno compõe a naftalina e processos de outros produtos químicos (CETESB, 2018).

Na água e no solo os HPAs possuem comportamentos distintos, no primeiro meio sofrem volatilização, fotólise e biodegradação, além disso, podem se ligar a sedimentos e partículas suspensas e acumular-se em organismos aquáticos. Enquanto que no solo, pode ocorrer a volatilização, biodegradação e degradação abiótica (fotólise e oxidação) (CETESB, 2018).

Para remediação de solos que estão contaminados por HPA, existem uma grande variedade de técnicas físicas, químicas e biológicas (*ex situ* e *in situ*). A técnica de barreiras reativas permeáveis foi utilizada para se despoluir solo que estava contaminado com HPA e observa-se sucesso na literatura (NO SILVA, K., et. al, 2022 e LIU, C., et al, 2019).

2.2 REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

Remediação de áreas contaminadas correspondem a um conjunto de processos que visa recuperar (após o término das ações é possível se realizar as mesmas funções que eram realizadas antes da contaminação), ou reabilitar (uma nova função, porém com restrições é adquirida para o lugar) (SANCHEZ, 2004).

Os métodos físicos químicos e biológicos são eficientes para remover os contaminantes orgânicos dos corpos hídricos. Os processos de remediação são classificados: *in situ* – quando realizados no próprio local e *ex situ* – fora do lugar. Para o caso dos aquíferos, a primeira classificação é a mais comum e as principais tecnologias utilizadas para isso são: processos oxidativos, atenuação natural monitorada, bombeamento e tratamento, biorremediação e barreiras reativas permeáveis (DA SILVA *et. al*, 2009) .

A biorremediação é definida como um processo em que a substância nociva é degradada através de microorganismos (bactérias e fungos) que utilizam rotas bioquímicas e metabólicas (SUTHERSAN *et. al.*, 2017). Para a aplicação desse método é necessário que haja o conhecimento microbiológico, geoquímico e hidrogeológico da região afetada. Além disso, são muitos os fatores que influenciam na eficiência do processo, características: do poluente, da biota nativa, do ambiente.

Dentre as principais formas de biorremediação, estão as barreiras reativas permeáveis que correspondem a construção de barreiras, constituídas por materiais

reativos, que receberão assim, as reações bioquímicas da região contaminada. Para isso, o fluxo da pluma é direcionado de maneira que diminua a carga do material contaminante. É classificada como técnica *in situ*, de baixo custo, baixo impacto ambiental e que não depende de energia externa (CARVALHO ROCHA, L. C., 2019).

O seu *design* está condicionado ao fluxo das águas do aquífero através dessas barreiras, para que assim aconteça as reações. Com isso, o material que constituirá essa barreira poderá ser renovado, trocado ou removido ao longo do processo. As principais matérias primas são: adubo orgânico, ferro zero valência, carvão ativado, calcário, biossólidos e argilas modificadas. A escolha desse material está condicionada a vários fatores, como financeiro, hidráulico e reativo. A condição hidráulica é o fator mais importante, pois é o que determina a eficácia da remoção do contaminante, ao controlar o tempo de contato entre o poluente e o material reativo (ARÉVALLO, *et. al.* 2020).

As BRP possuem a sua permeabilidade como resultado do arranjo das suas partículas, assim a condição hidráulica das barreiras deve ser igual ou maior que do sistema em que ela está inserida. Para se instalar esse sistema de remediação deve-se conhecer o contaminante e a região que o sistema será inserido, avaliando as cinéticas das reações químicas (CARVALHO ROCHA, *et. al.* 2019). As Barreiras Reativas Permeáveis funcionam de acordo como desenho esquemático abaixo (Figura 2).

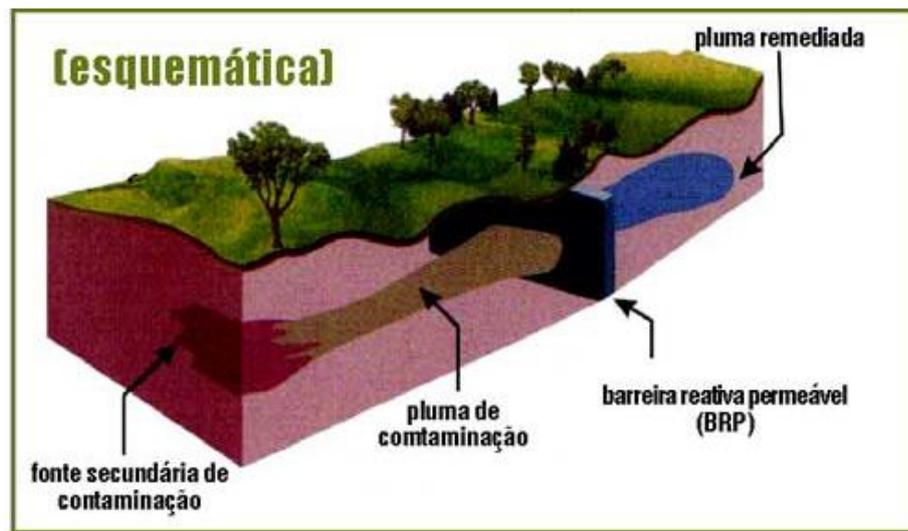


Figura 2 - Desenho esquemático de Barreiras Reativas Permeáveis. Fonte: Adaptado de Química e Derivados, 2003.

Na literatura já foi relatado casos em que a utilização das BRP foi eficiente na remoção dos seguintes compostos: orgânicos (MONDENEZ, 2007), Fenol (XU, H. *et.*

al. 2018 e FROEHNER, S. *et. al.* 2009), hidrocarbonetos (MONDENEZ, 2007), metais pesados (ROCHA, L.C.; 2019), compostos nitrogenados (CESSARIN, A. 2002). Nessa revisão bibliográfica foi encontrado artigo que observou os efeitos da variação de granulometria de compostos de ferro na remoção de cromo VI em água (BLOWRS, *et. al.* 1997). As BRP foram utilizadas também no tratamento de uma pluma que estava localizada a jusante de uma barragem de rejeitos (BENNER, *et. al.*, 1999).

2.3 ARGILAS MODIFICADAS

As argilas correspondem a silicatos hidratados em sua maioria cristalinos, podendo conter ferro e magnésio e outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis, o diâmetro de suas partículas possui tamanho abaixo de $2\mu\text{m}$. Por possuírem um alto poder adsorvente podem ser usadas como agentes desconrantes, clarificantes de óleos vegetais, suportes catalíticos, agentes de filtração, adsorventes de óleos em águas (DOS SANTOS *et. al.* 2002).

Além disso, como as argilas possuem uma área muito específica e uma boa estabilidade química e mecânica, elas são frequentemente usadas para remover as impurezas das águas subterrâneas (JUANG *et. al.* 2002). Para que essa remoção ocorra é necessário que aconteça a hidratação de metais alcalinos e alcalinos terrosos, para que seus cátions criem um ambiente hidrofílico na superfície e na região das argilas, comprometendo o desempenho das argilas como descontaminante (ABATE e MASINI, 2000). Ainda, as argilas podem ser modificadas para que a propriedade hidrofóbica da superfície pode ser melhorada substituindo os cátions inorgânicos, por orgânico amônio quaternário, assim a afinidade por compostos orgânicos é aumentada. As seguintes argilas são interessantes para essa finalidade: montmorilonita, caulinita, illita, bentonita, zeólita (FROEHNER, *et. al.* 2009).

Argilas modificadas, também são eficientes na remoção de poluentes orgânicos em águas subterrâneas, possuem um atrativo econômica pelo seu baixo custo. Para a descontaminação de águas com o fenol, já foi estudado o uso das argilas modificadas vermiculita e bentonita (FROEHNER, *et. al.* 2009). A vermiculita modificada é um argilomineral que apresenta altos valores de área superficial específica, carga superficial negativa, porosidade e um bom custo benefício, como naturalmente não é hidrofóbica, é realizado um processo de hidrofobização, através de um agente orgânico dissolvido, assim a argila se torna seletivo a contaminantes da mesma origem química (OLIVEIRA, *et. al.* 2019).

2.4 FÍSICA E QUÍMICA DO PROBLEMA

2.4.1.1 Adsorção

Um dos mecanismos físico químico que regem essa descontaminação é o processo de adsorção que corresponde a uma interação entre um adsorbato e outra espécie contendo sítios adsorventes, assim ocorre um processo em que as moléculas se acumulam. Para um sistema formado por um líquido sólido ocorre a transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para superfície sólida, devido a interação com a superfície do adsorvente. Esse processo é dependente do pH, concentração do corante, tamanho e quantidade da partícula adsorvente, temperatura (DUARTE-NETO *et. al.* 2010).

A representação gráfica da curva de adsorção é denominada isoterma de adsorção, que possui o objetivo de descrever o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução do adsorbato, com pressão e temperatura constante. A isoterma que é mais favorável ao processo de adsorção possui formato côncavo para baixo, assim a capacidade de remoção que se é obtida é muito alta em todas as quantidades de concentração de adsorbato (DUARTE-NETO *et. al.* 2010).

Outro conceito importante relacionado à adsorção é o modelo de *Freundlich* que aborda a não uniformidade das superfícies reais, para o solo é usado para descrever a adsorção iônica para certos limites de concentração, em que acima deles apresenta dificuldade em considerar a quantidade de íons presentes no solo. Dessa forma, essa isoterma é representada por meio da equação 2.1 que relaciona a quantidade de soluto adsorvido (q), concentração de soluto em equilíbrio (C_e), constante experimental que indica a capacidade da adsorção do adsorvente (K_{ad}), constante experimental que indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção (η) (SOUZA *et. al.* 2007). Além disso, as isotermas de adsorção são classificadas de acordo com a Figura 3, em que q_e significa quantidade máxima de soluto e C_e concentração do soluto em equilíbrio. Nessa imagem é possível para uma mesma concentração de soluto em equilíbrio, existe uma quantidade máxima de soluto que irá determinar se a situação da adsorção é irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e não favorável (SCHONS,2022).

$$q = K_{ad}C_e^{1/\eta} \quad (2.1)$$

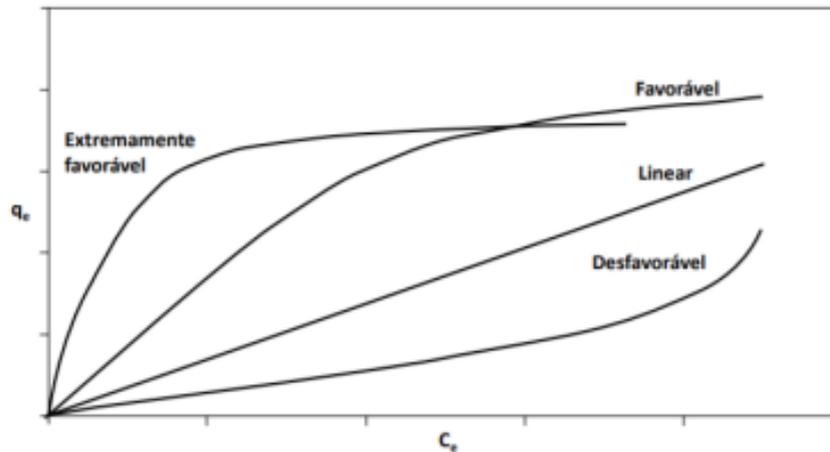


Figura 3 - Representação dos tipos de Isotermas de Adsorção. Fonte: GOMES PIMENTAL, R. L. **Adsorção de Cromo VI Utilizando Carvão Ativado Produzido do Mesocarpo do Coco Verde.** Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2018.

A isoterma de Langmuir *Freundlich* (equação 2.2) representa o equilíbrio adsorptivo através do estado de igualdade entre a taxa cinética adsorptiva e dessorptiva. O K_A é a constante de equilíbrio adsorptivo, C_A é a concentração de adsorvato na fase líquida, θ_A é a fração de sítios ocupados por adsorção do integrante A em relação ao total de sítios na saturação (equação 2.2 e 2.3). Para n , o valor pode ser diferente de 1 o que corresponde a adsorção em multicamadas (isoterma de *Freundlich*), já quando for igual a 1 é uma isoterma de *Langmuir* (adsorção em monocamadas) que caminha para uma assíntota. Na equação 3 é relacionado a concentração de adsorvato na fase sólida (Q_A) e o parâmetro constante da concentração máxima de sítios disponíveis do material adsorvente (Q_A^{SAT}) (CAVALCANTI, *et. al.* 2009). Na Figura 4 é verificado que na isoterma de Lagmuir existe um patamar, diferentemente da isoterma de Freundlich. Assim, nas faixas de interesse da concentração de soluto a isoterma de Freudlich adquire um patamar, enquanto na de Lagmuir isso não ocorre.

$$\theta_A = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (2.2)$$

$$\theta_A = \frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} \quad (2.3)$$

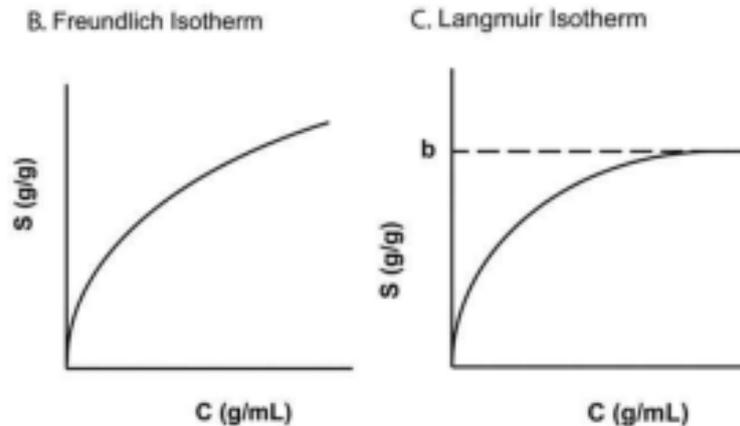


Figura 4 - Representação das Isotermas de Freundlich e Langmuir. . Fonte: Adaptado Lecture 3. Sorption Equilibrium.

Alguns dos métodos físico químicos são baseados em adsorção por minerais de argilas e adsorventes sintéticos, pois os minerais de argila possuem uma boa adsorção, por isso são considerados adsorventes de baixo custo (YAPAR *et. al.* 2005 ; RYTWO *et. al.* 2007). Além disso, para a utilização de argilominerais na adsorção é necessário analisar os seguintes fatores: pH concentração e tipo do material adsorvido, tamanho da partícula, estado de agregação, tempo de contato, velocidade de agitação (MELO, *et. al.*, 2000).

Existem dois tipos de adsorção física e química. Na primeira a atração entre o adsorvente e o adsorbato ocorre principalmente por interações de *Van Der Waals* e eletrostática, isso resulta em interações do tipo dipolo permanente, dipolo induzido e quadrupolo. Além disso, como as moléculas adsorvidas se movimentam livremente na superfície do material adsorvente, esse processo é classificado como não localizado (BRAGA, 2008).

Já na adsorção química se forma um composto químico de superfície ou complexo de adsorção, pois pode ocorrer a formação de ligações químicas entre o fluído adsorvido e o sólido adsorvente. Como esse processo é limitado de uma cobertura de uma monocamada, ele é classificado como localizado (BRAGA, 2008).

2.4.1.2 Física

A física que descreve o movimento o fluxo de um fluído em um meio poroso saturado é a Lei de *Darcy* (equação 2.4), para que a água se mova no estado líquido

deve existir diferença de potencial hidráulico (H) em diferentes pontos no sistema, o sentido se dá no menor para o maior potencial. Essa lei, ainda relaciona a densidade do fluxo (q), permeabilidade hidráulica (k), gradiente do potencial hidráulico ($\frac{\partial H}{\partial s}$) e pode ser reescrita para 3 dimensões, como a equação 2.5 demonstra (REICHARDT *et. al.* 2004). O valor do coeficiente de permeabilidade hidráulica possui valor constante de acordo com o tipo de meio e para cada fluido que possuía as mesmas condições (PREVEDELLO *et. al.* 2015).

$$q = -k \frac{(\partial H)}{\partial s} \quad (2.4)$$

$$q = -k \left(\frac{\partial H}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial H}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial H}{\partial z} \hat{k} \right) \quad (2.5)$$

A porosidade é outro conceito muito importante, que mede o espaço poroso, ou seja, volume de espaços vazios existentes entre as partículas sólidas, assim os poros estão sempre ocupados por solo ou ar. Com isso a equação 2.6 demonstra a relação de volume total (V_t) e o dos poros V_v , resultando em uma porcentagem, a porosidade total (α). Ainda, a porosidade pode ser classificada em micro (localizados dentro de agregados) ou macro (maiores, onde água transita) (REICHARDT *et. al.* 2004). Além disso, a porosidade das argilas contaminadas está demonstrada na figura, em que se visualiza a matriz sólida, a adsorção do contaminante e o fluido.

$$\alpha = \frac{V_v}{V_T} \quad (2.6)$$

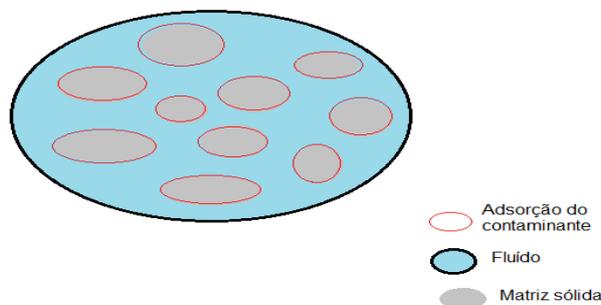


Figura 5 - Esquema de inserções de argila modificadas para descontaminar um aquífero contaminado por meio do processo de adsorção. Fonte: Autora.

Para que um meio poroso seja considerado homogêneo é necessário que suas propriedades sejam constantes em qualquer lugar, com isso quando as propriedades variam de um lugar para outro o meio poroso é heterogêneo. Além disso, o meio pode ser considerado também hidraulicamente isotrópico quando as suas propriedades (principalmente a permeabilidade hidráulica) não são dependentes da direção, assim as propriedades são iguais qualquer direção. Caso ocorra uma mudança em função da direção o meio é classificado como anisotrópico, o que é comum em terrenos sedimentares. Dessa forma, um solo homogêneo pode ser considerado isotrópico ou anisotrópico (PREVEDELLO *et. al.* 2015).

A permeabilidade hidráulica (k) depende diretamente das propriedades do fluido e do material poroso, a sua equação (equação 2.7) relaciona a permeabilidade intrínseca k_c (propriedade do solo), densidade do fluido (ρ_c), aceleração da gravidade (g), viscosidade dinâmica do fluido (η) (REICHARDT *et. al.* 2004). Com isso, a permeabilidade hidráulica mede a capacidade do solo de permitir que o fluxo de água passe nele.

$$k = \frac{k_c \rho_c g}{\eta} \quad (2.7)$$

O transporte de solutos em meios saturado pode ser escrito por meio da equação do transporte convectivo de solutos ou de *Buckingham – Darcy* (equação 2.8), para o fluxo de massa. Nessa equação são relacionados a densidade do soluto transportado (J_c), o sinal negativo indica que o sentido do fluxo é contrário, Concentração do soluto (c), potencial hidráulico (H), condutividade hidráulica (K) (REICHARDT *et. al.* 2004). A condutividade hidráulica é definida como a capacidade do solo de conduzir água, é medido em metros por segundo (m/s).

$$J_c = -c \left(K \left(\frac{\partial H}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial H}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial H}{\partial z} \hat{k} \right) \right) \quad (2.8)$$

Como nos solos ocorrem processos químicos e biológicos o mecanismo de dispersão hidrodinâmica é muito importante, assim a equação de *Fick* (equação 2.9) descreve o fluxo de dispersão hidrodinâmica de um soluto no solo (J_d). Nessa equação é relacionada a gradiente de concentração dado em massa de soluto por unidade de

comprimento do solo ($\frac{dc}{ds}$), coeficiente de dispersão (D_s), umidade (θ) (PREVEDELLO *et. al.* 2015).

$$J_d = -D_s\theta \frac{dc}{ds} \quad (2.9)$$

Dessa forma, pode-se combinar as equações 2.8 e 2.9 para se obter uma equação que demonstra o movimento combinado convectivo e dispersivo de solutos no solo, contudo essa nova equação (2.10) é limitada para solutos que não são sujeitos à adsorção pelos sólidos e nem as reações químicas e/ou biológicas. Na equação 2.10 a massa total de um soluto transportado (J) é igual a diferença entre o fluxo do soluto por convecção (corresponde a multiplicação entre o fluxo da solução (q) e a concentração da solução), pela dispersão hidrodinâmica (PREVEDELLO *et. al.* 2015).

$$J = qc - D_s\theta \frac{dc}{ds} \quad (2.10)$$

A equação 2.11, modela o transporte do contaminante no solo nas três dimensões. Onde: q , componente da velocidade de Darcy (m^3/m^2); c , é a concentração de soluto (contaminante) diluído na pluma da água subterrânea ($kmol/m^3$), D , é coeficiente global de dispersão decorrente da combinação de efeitos de tortuosidade e difusão tipo Fick de soluto (contaminante) no solo (m^2/s), S , é o termo correspondente à adsorção pelas inserções de argilas modificadas da BRP, ($kmol/(m^3 \cdot s)$).

$$\frac{dc}{dt} = \nabla \cdot (-D\nabla c) - \vec{q} \cdot \nabla c - S \quad (2.11)$$

2.5 DESIGN CONSTRUCTAL

Design Constructal é uma aplicação da teoria *Constructal*. De acordo Adrian Bejan, a ocorrência de configurações tanto na natureza quanto nos artefatos e sistemas humanos seria fenômenos da física, segundo a Lei *Constructal*. O enunciado dessa lei afirma que a configuração de um sistema finito que possui escoamento

possa persistir no tempo, deve progredir de uma maneira que facilite o acesso de suas correntes de fluxos (BEJAN; LORENTE, 2008).

Um corolário da Lei *Constructal* seria que um sistema é considerado “vivo” quando apresenta duas características universais: um sistema de não equilíbrio na termodinâmica (flui ou possui correntes que fluem através dele), e possui liberdade de transformar suas configurações, design permitam que todas as suas correntes flutuem mais fácil ao longo do tempo. Dessa forma, essa teoria tem se expandido nos campos: física, química biologia, tecnologia e ciências sociais (BEJAN; LORENTE, 2013).

Com isso, para que seja possível a aplicação dessa teoria é necessária que o sistema atenda as seguintes condições: estar sujeito a condições externas de restrições, ser um sistema de fluxo, possuir tamanho finito, possuir liberdade para transformações. Além disso, é necessário notar quais são as restrições (limitação de tamanho, características não modificáveis) e os graus de liberdade do sistema. Dessa forma, as restrições e os graus de liberdade são formulados matematicamente, com base nos parâmetros que podem ser fixos ou variáveis (BEJAN; LORENTE, 2008 e 2017).

A Lei *Constructal* afirma que a termodinâmica deve ser fortalecida com outro princípio que aborda todos os fenômenos de ocorrência e evolução do projeto quando a física atende completamente os sistemas da natureza. Assim, essa teoria corresponde a uma direção da evolução do tempo de fenômenos dinâmicos, de maneira que o progresso nunca acaba (BEJAN; LORENTE, 2013).

Dessa forma, o *Design Constructal* se tornou uma aplicação da Teoria *Constructal* para design de sistemas: térmicos e de fenômenos de transportes, pois explica através de uma abordagem determinística como os fluxos da natureza são gerados, como por exemplo, circulação atmosférica, bacias hidrográficas e tecidos vasculares. O método de *Design* presente nessa teoria possui o principal objetivo de se realizar uma abordagem científica do *design*. Assim são descritos os princípios do fenômeno da emergência da configuração a direção de sistemas de fluxo mais eficientes. Para que seja possível aumentar os acessos e diminuir as imperfeições (irreversibilidade termodinâmica) é necessário que a direção aconteça no sentido das configurações para que as correntes do sistema fluam com o passar do tempo de maneira mais fácil (BEJAN; LORENTE, 2008 e 2017).

O método do Design Constructal apresenta as seguintes etapas: definir o seu sistema, através da identificação do que de fato constitui a região do espaço que é do

seu interesse; identificar os fluxos essenciais, ou seja, entender o que flui dentro do seu sistema; no começo apenas um recurso do meio deve ser alterado, para que seja possível entender as mudanças que isso provoca nos fluxos de corrente que o habitam; incorpore no *design* o primeiro recurso que foi descoberto que o sistema funciona da melhor maneira. O método do Design Constructal já foi aplicado anteriormente em sistemas de BRP de argilas modificadas e foi obtido sucesso, ao modelar o contorno dessas barreiras com uma linha de carga constante e no formato de tetrágono (KACIMOV, 2011).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Esse trabalho possuiu como principal objetivo a elaboração de modelos e simuladores de argilas modificadas para a descontaminação de águas subterrâneas através de barreiras permeáveis reativas. O estudo foi realizado integralmente teórico, conceitual e computacional para o modelo do transporte de transporte das espécies diluídas em meio poroso (transporte de soluto) e foi utilizado o método do *design constructal*. Apesar de terem sido citados na revisão bibliográfica os conceitos de biorremediação, adsorção e HPA, esses termos não serão utilizados na problematização a seguir. O trabalho acabou sendo simplificado para um poluente genérico e nas simulações realizadas apenas a adsorção não removeria todo o poluente, por isso foi considerado uma reação de remoção do contaminante.

3.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Foi considerado um contaminante em uma solução uniforme, com concentração C_0 , em água subterrânea presente numa matriz saturada (lençol), a velocidade que a água se desloca é uniforme (v_0) que é resultado de um potencial hidráulico do terreno. A pluma do contaminante é uniforme e encontrou uma bateria de inserções de argilas modificadas dos tipos vermiculita expandida e bentonita expandida, ambas foram tratadas para serem hidrofóbicas e possuem alto poder de adsorção do contaminante. Dessa forma, assim que água passou por essa barreira foi realizado o processo de filtração e adquiriu uma concentração final (C_f) que é aceitável conforme a Figura 6 demonstra. Em seguida foi considerado que os níveis de saturação, uniformidade, isotropia e sumidouros foram diminuídos, logo trata-se de um problema estacionário. Assim, foi possível buscar a barreira que fosse eficaz, mas com menor volume total, pois isso está diretamente relacionado com os custos.

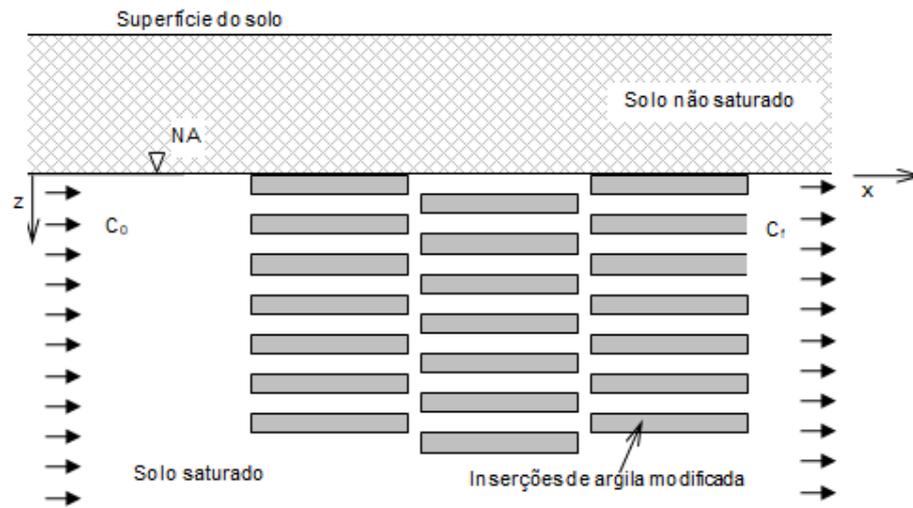


Figura 6 - Esquema de inserções de argila modificadas para descontaminar um aquífero contaminado. Fonte: ERRERA, 2018.

O problema teve a sua física modelada pelas equações do transporte de soluto em fluxo em meios porosos saturadas, descritos no livro do Prevedello e Armindo, 2015. Já a parte química teve a cinética de adsorção modelada a partir do *Frohner et. al.*, 2009.

3.2 COMSOL MULTIPHYSICS

As simulações foram feitas no *software* COMSOL *Multiphysics* que o grupo de pesquisa GEANEX (Grupo de Estudos Avançados em Exergia, Energia e Termoeconomia) possui uma licença, que corresponde a um programa de elemento finito comercial cujo principal objetivo é abordar uma grande quantidade de fenômenos físicos (DICKINSON et. al. 2014). O COMSOL utiliza do método dos elementos finitos para se resolver as equações diferenciais parciais (EDP) que constituem as simulações que são realizadas. Os elementos finitos consistem em dividir o domínio do problema em um conjunto de subdomínios, sendo que cada um terá várias equações que fazem parte do problema original, assim para cálculo final todas as equações são recombinaadas, assim chega-se numa resposta numérica final do problema. Dessa forma, os elementos finitos criam uma malha em um formato geométrico, podendo ser em duas dimensões (2D), o software permite que o tamanho da malha em qualquer ponto seja controlado e, ela deve estar em conformidade com as características geométricas da estrutura do problema (DICKINSON et. al. 2014). A tela inicial do programa está representada na Figura 7.

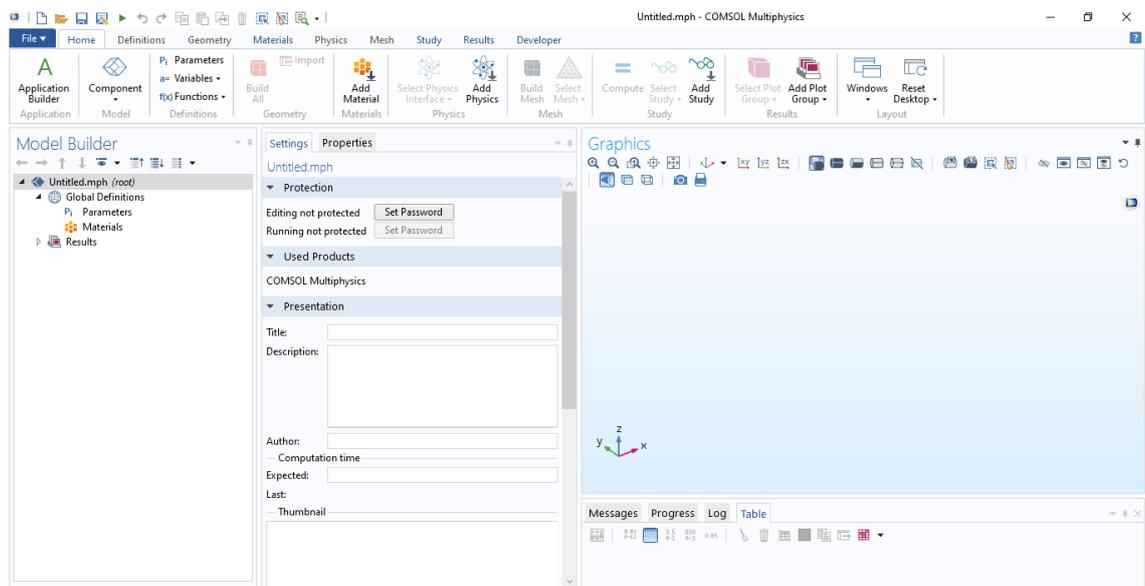


Figura 7 - Tela inicial do software COMSOL. Fonte: da autora.

De acordo como fluxograma (Figura 8) é possível se observar as etapas da pesquisa em que as simulações foram realizadas: modelo matemático, implementação do modelo no aplicativo, verificação da consistência do modelo, calibração do modelo (simuladores), simulações de configurações, consolidações das simulações.

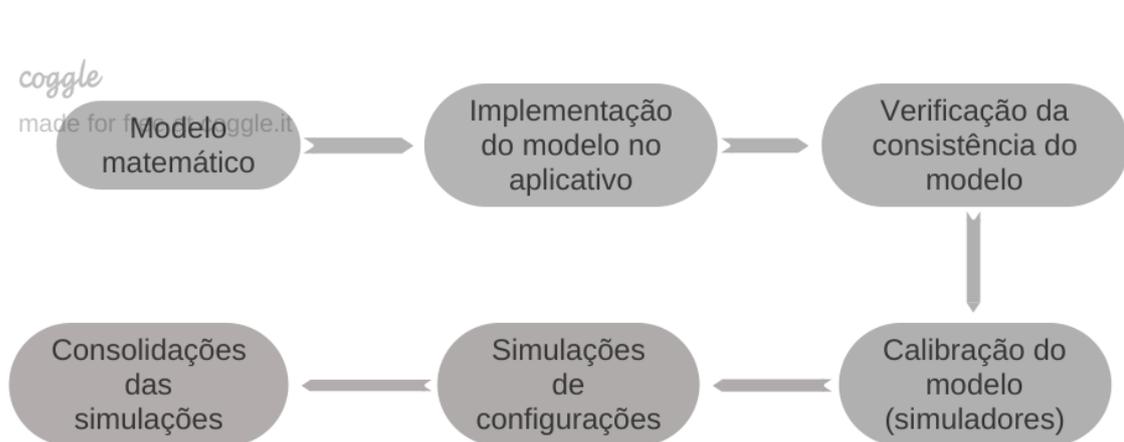


Figura 8 - Fluxograma das etapas de pesquisa para implementação do modelo matemático no aplicativo. Fonte: da Autora.

Nas primeiras simulações do software COMSOL tiveram como objetivo verificar se as condições de contorno e as leis físicas do problema que já foram citadas na metodologia estavam sendo respeitadas.

3.2.1.1 Validação da literatura

Como citado anteriormente nessa revisão bibliográfica, a modelagem de contaminantes em meios porosos já foi realizada no COMSOL. Para a replicação de um artigo da literatura foi escolhido o HUSSEIN, N. Q. *et. al.* 2021, que apesar de trabalhar com as equações de Brinkmann em conjunto com a de Forchimer, nesse TCC foi aplicado o modelo com as etapas de Lei de *Darcy* e o transporte do meio poroso para as espécies diluídas para regime transiente.

Os autores realizaram simulações de um cilindro, em coordenadas polares, de uma pluma contaminante de nitrato de cobre, em água. A descontaminação ocorreu através da adsorção, que foi empregada através do comando do transporte do meio poroso para as espécies diluídas. Com isso, foi inserido os mesmos parâmetros de entrada do artigo, nas etapas de Lei de *Darcy* e no transporte do meio poroso para as espécies diluídas.

O cilindro apresentava um comprimento de 3m e um raio de 0,01m, foi considerado que a água passava em todo cilindro, empregado o mesmo valor da densidade e viscosidade dinâmica da água, a porosidade o autor utiliza o valor de 0,32 e a permeabilidade de $7,56 \cdot 10^{-10} m^2$, considerada isotrópica, velocidade inicial de 0,0065 m/s, a isoterma de adsorção empregada apresentava o valor de $0,003 m^3/kg$, concentração inicial do contaminante era de $0,395 mol/m^3$. Assim como as simulações anteriores, o cilindro possui uma entrada e uma saída, ao longo dele se passava fluido e as paredes eram fixas. As equações que o COMSOL utiliza para a modelagem da Lei de *Darcy* e o transporte das espécies diluídas em meios porosos para regime transiente estão descritas no Anexo 1.

3.2.2 Parâmetros de entrada do problema no COMSOL

A BRP apresentou um volume finito, composto por um material que possuiu uma quantidade limitada de material adsorvente disponível a ser instalada no sítio.

3.2.2.1 Geometria 2D

Para a elaboração da primeira geometria do problema em duas dimensões, em que se tinha apenas uma coluna de inserções, na horizontal, foi considerado que o comprimento do solo (L_{solo}) e das inserções eram iguais ($l_{inserções}$) -21m, a altura da camada do solo (H_{solo}), onde a água escoava, também possuía um valor fixo de 12

m., Como foi considerado que o volume de material adsorvente era fixo, uma fração volumétrica da BRP (ϕ_{AB}), de valor de 0,25. O número de inserções (ny) variaram nas simulações, logo as alturas das inserções ($h_{inserção}$) e o espaçamento vertical (S_y) variam de acordo as equações 3.1 e 3.2:

$$\phi_{AB} = \frac{ny(h_{inserção}l_{inserção})}{H_{solo}L_{solo}} \quad (3.1)$$

$$S_y = \frac{H_{solo}}{ny - h_{inserção}} \quad (3.2)$$

Os seguintes parâmetros de entrada também foram inseridos no programa: densidade da água (1000 kg/m^3), viscosidade da água (0.001 Pa.s), porosidade da água e da inserção ($0,65$), permeabilidade do solo ($0,65 \text{ m}^2$), fluxo de massa ($5,787 \text{ kg/m}^2\text{s}$), pressão de referência (10^5 Pa), permeabilidade da inserção ($2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$), proporção de área entre as inserções e a geometria total ($0,25$), velocidade de aproximação ($5,787 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$).

Na segunda etapa, existiam duas colunas de inserções na horizontal. Assim, as simulações passaram a respeitar as seguintes equações, mantendo os valores de L_{solo} , H_{solo} , $l_{inserção}$ (passou a ser 9m) e ϕ_{AB} fixos, ao contrario do $h_{inserção}$ que continuou a ser dependente da quantidade de argila modificadas do sistema. Além disso, nessa nova etapa surgem as constantes α_x (valor fixo igual a 3) e α_y (variável de acordo com a quantidade de inserções) que correspondem a parâmetros de proporcionalidade horizontais e verticais respectivamente, também existiu o espaçamento horizontal (S_x):

$$\phi_{AB} = \frac{(2ny-1)(h_{inserção}l_{inserção})}{H_{solo}L_{solo}} \quad (3.3)$$

$$L_{solo} = 2l_{inserção} + S_x \quad (3.4)$$

$$H_{solo} = ny(h_{inserção} + S_y) \quad (3.5)$$

$$h_{inserção} = \alpha_y S_y \quad (3.6)$$

$$l_{inserção} = \alpha_x S_x \quad (3.7)$$

Na próxima etapa das simulações foi aplicado a Lei de *Darcy*, que modela o movimento do fluido em meio poroso saturado que é impulsionado por um gradiente de pressão, para isso foi considerado estado estacionário com as mesmas

propriedades usadas anteriormente. Assim, foi determinado a velocidade pelo gradiente de pressão, viscosidade do fluido e permeabilidade.

Em seguida, foi aplicado o transporte de espécies diluídas em meios porosos que corresponde a uma adaptação do modelo de transporte de soluto em meios porosos saturados ou parcialmente. Com isso, pode-se caracterizar a taxa e o transporte do contaminante na interação com o fluido a partir da reação das argilas modificadas, removendo o contaminante, através da adsorção.

Para isso foi definido a velocidade convectiva, a difusão através da definição do coeficiente de difusividade do fluido $5,787 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, a taxa de reação foi estipulada a partir da concentração (mol/m^3) já que essa taxa corresponde a 10.000 vezes menos a concentração, o coeficiente de difusividade foi baseado no modelo *Milington and Quirk* (Anexo 2).

Após isso, foi definida a física do modelo, através da Lei de *Darcy* e do transporte de espécies diluídas em meio poroso e, por último foi definido a malha do sistema como extremamente fina. Também foi utilizado no software a configuração *Multiphysics* em que a velocidade de *Darcy* calculada é utilizada no modelo de transporte de meios porosos. Essas equações estão descritas no Anexo 3.

O composto é retirado da corrente que está passando pelas membranas por um processo de adsorção, com remoção, para isso no COMSOL foi usado um modelo simplificado de uma reação de consumo, através da taxa de reação (R) que possuía o valor de 0,001 mol/min assim foram modelados o transporte e a reação.

3.2.2.2 Estudo do BRP 3D

Ao se evoluir para uma simulação em 3D, o solo é considerado um bloco, e foram inseridas 11 inserções na primeira coluna e 10 na segunda. Os parâmetros de entrada foram os mesmos utilizados na etapa em 2D, com acréscimo da profundidade do solo de 14m e de 2m de espessura para as argilas modificadas (W_{BRP}). Conforme a equação 3.8 demonstra.

$$\phi_{AB} = \frac{(2ny-1)(h_{inserção}l_{inserção})W_{BRP}}{H_{solo}L_{solo}W_{BRP}} \quad (3.8)$$

Além disso, a condição de entrada do contaminante está diferente, a água contaminada foi inserida no sistema através de uma entrada de formato retangular que apresentava a mesma profundidade das inserções, centrada no meio da

geometria, que possuía a altura total do solo, conforme a Figura 9 representa. Após a definição dessa geometria foi aplicado a mesma configuração da Lei de *Darcy* e do transporte diluído de espécies para meios porosos, em regime de estado estacionário. Também, novamente é configurado para que a velocidade de *Darcy* seja utilizada no transporte de meios porosos.

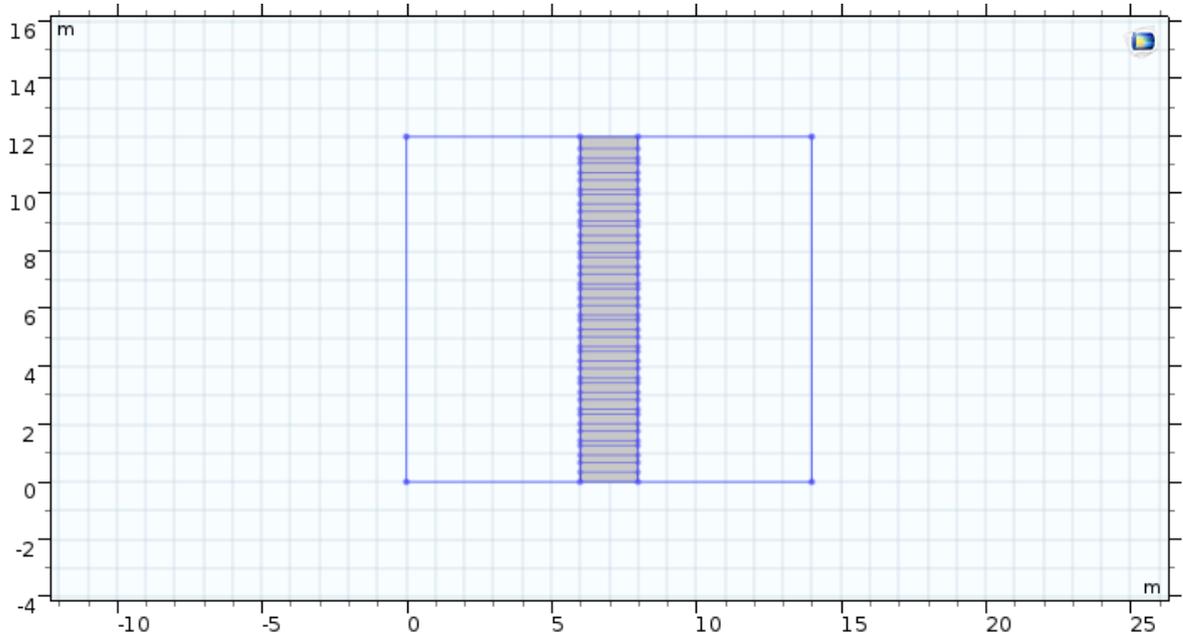


Figura 9 – Configuração da região de entrada do sistema 3D de contaminação de aquíferos contaminados. Fonte: da Autora.

Uma segunda situação em 3D foi modelada, ao invés de duas colunas de argilas modificadas foi inserido apenas uma única inserção, centrada no meio, do local que a primeira coluna estava localizada. A geometria de entrada inserida anteriormente foi mantida, assim como os demais parâmetros inseridos no software. Para ambas as situações em 3 dimensões as equações referentes a Lei de *Darcy* e transporte em meio poroso para as espécies diluídas do COMSOL são as mesmas já descritas no 3.2.2.1 para as simulações em 2D.

4 RESULTADOS

4.1 RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DA LITERATURA

O cilindro projetado em coordenada polar, de acordo com as condições iniciadas descritas no item 3.2.1.1 está representado na Figura 10. Apesar de ter sido aplicado a Lei de *Darcy* e o transporte em meio poroso para espécies diluídas diferente do que foi feito pelos autores, os resultados obtidos foram similares ao dos autores (Figura 12), pois as curvas possuíam comportamentos parecidos (Figura 11). Na Figura 12 cada uma das curvas representa cinco cortes diferentes feitos no plano: $z=0,5\text{m}$; (A1) $1,0\text{m}$ (A2); $1,5\text{m}$ (A3); $2,0\text{m}$ (A4); $2,5\text{m}$ (A5). O gráfico da concentração do poluente ao longo do comprimento do cilindro para 5 diferentes cortes realizados no eixo z (Figura 11) representa a curva de passagem do contaminante.

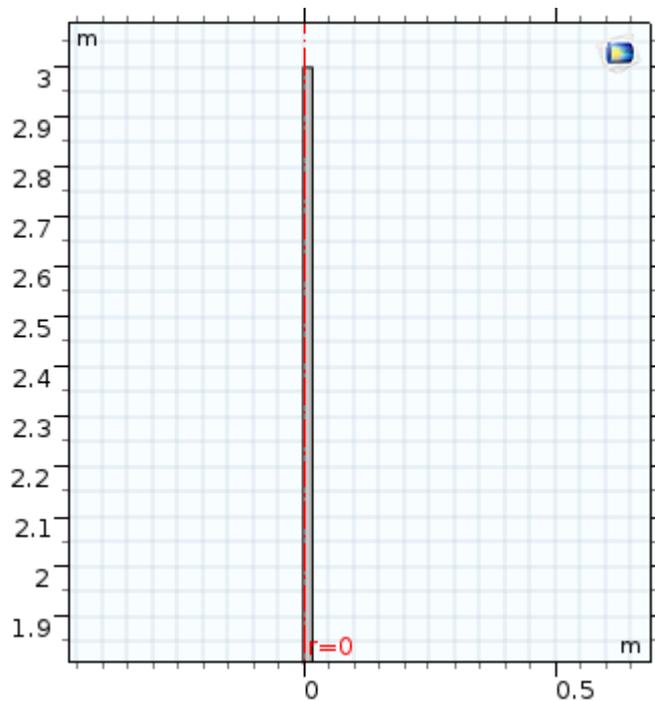


Figura 10 – Geometria do cilindro que foi replicado com base no artigo. Fonte: da Autora.

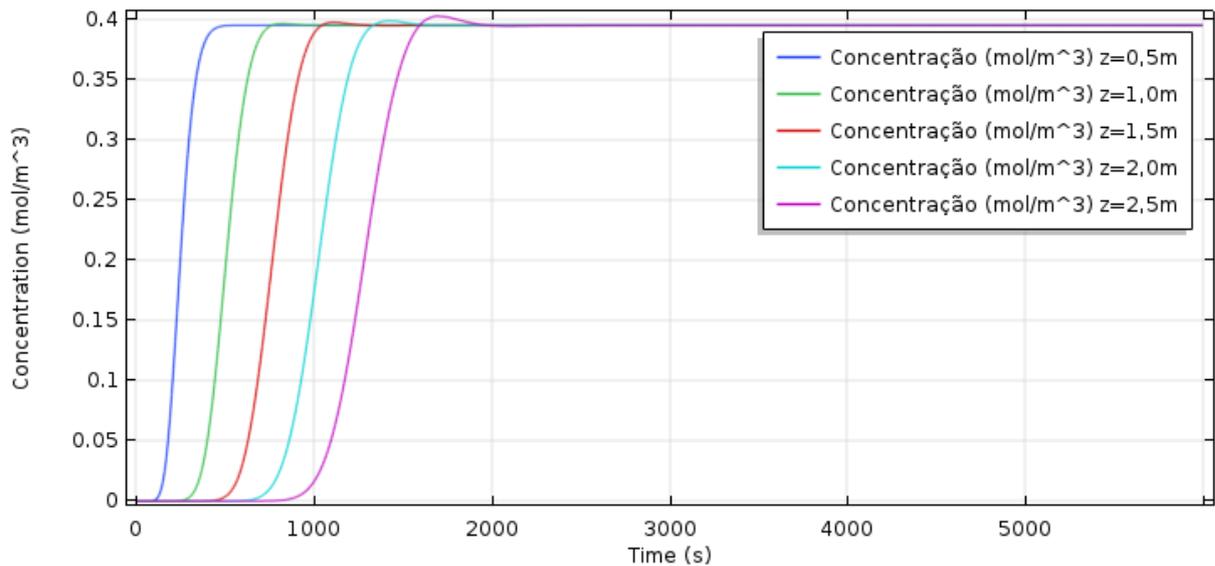


Figura 11 – Resultado da concentração do poluente ao longo do cilindro para 5 cortes em diferentes z .

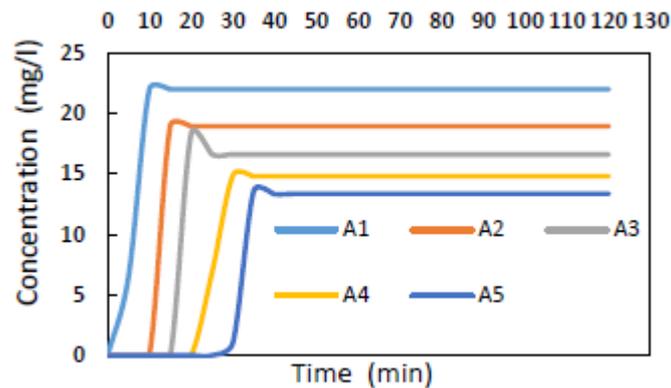


Figura 12 – Resultado do artigo para a concentração ao longo do tempo. FONTE: HUSSEIN, N. Q. *et al.* 2021

4.2 RESULTADOS PARA O PROBLEMA EM 2D

Após a aplicação das equações 3.1 e 3.2, resultou em apenas uma coluna de inserções e, quando foram utilizadas as equações 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 foram obtidas duas colunas de argilas. Apesar das inserções especializadas em uma coluna não dependerem diretamente dos parâmetros α_y e S_x , o primeiro foi calculado de acordo com a equação 3.6 e o espaçamento horizontal seguiu a condição de igualdade do espaçamento vertical (S_y). Assim, as simulações tiveram o seguinte progresso em termo de geometrias que estão representadas na Figura 13 onde foi empregado o

método do *design constructal* e as medidas e dos parâmetros que foram obtidos estão representadas na

Tabela 1 para uma coluna de argilas modificadas e na

Tabela 2. Os volumes resultantes foram verificados para comprovar que de fato são constantes. E assim, as equações aplicadas são de fato coerentes.

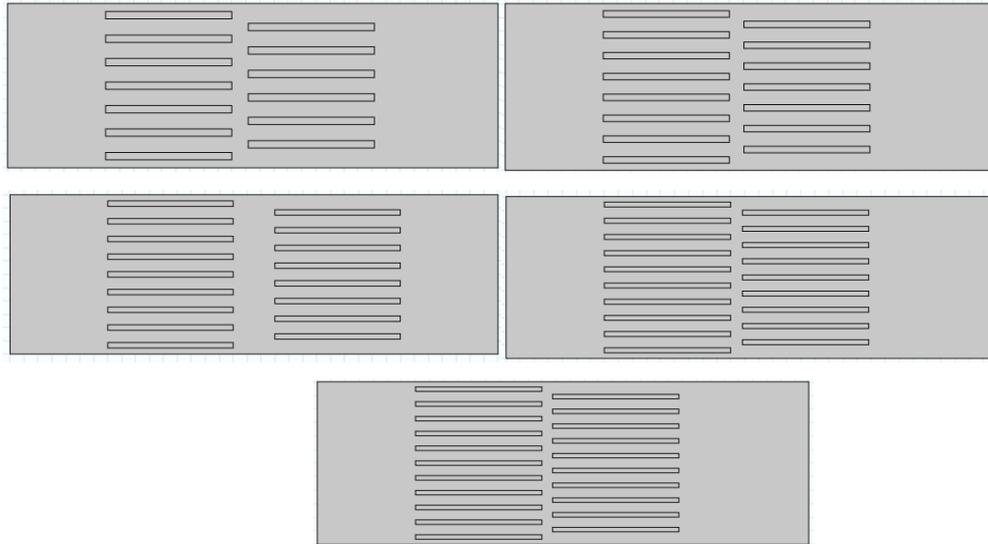


Figura 13 - Planejamento das simulações em termos de geometria. Fonte: Autora

Tabela 1 - Configurações das inserções de argilas das simulações especializadas apenas em uma coluna.

Configuração da geometria: quantidade de inserções	Altura da inserção ($h_{inserção}$) [m]	Largura da inserção ($l_{inserção}$) [m]	α_y	Espaçamento horizontal (S_x) [m]	Espaçamento vertical (S_y) [m]
1	3,00	21	0,33	9,00	9,00
2	1,50	21	0,33	4,50	4,50
3	1,00	21	0,33	3,00	3,00
4	0,75	21	0,33	2,25	2,25
5	0,60	21	0,33	1,80	1,80
6	0,50	21	0,33	1,50	1,50
7	0,43	21	0,33	1,29	1,29
8	0,36	21	0,33	1,12	1,12
9	0,33	21	0,33	1,00	1,00
10	0,30	21	0,33	0,90	0,90
11	0,27	21	0,33	0,82	0,82

Fonte: da Autora.

Tabela 2 - Configurações das inserções de argilas das simulações especializadas para duas colunas.

Configuração da geometria: quantidade de inserções	Altura da inserção ($h_{inserção}$) [m]	Largura da inserção ($l_{inserção}$) [m]	α_y	Espaçamento horizontal (S_x) [m]	Espaçamento vertical (S_y) [m]
2 (coluna 1), 1 (coluna 2)	2,33	9	0,64	3	3,68
3 (coluna 1), 2 (coluna 2)	1,4	9	0,54	3	2,60
4 (coluna 1), 3 (coluna 2)	1,0	9	0,50	3	2,00
5 (coluna 1), 4 (coluna 2)	0,78	9	0,48	3	1,62
6 (coluna 1), 5 (coluna 2)	0,64	9	0,47	3	1,36
7 (coluna 1), 6 (coluna 2)	0,54	9	0,46	3	1,18
8 (coluna 1), 7 (coluna 2)	0,47	9	0,45	3	1,03
9 (coluna 1), 8 (coluna 2)	0,41	9	0,45	3	0,92
10 (coluna 1), 9 (coluna 2)	0,37	9	0,44	3	0,83
11 (coluna 1), 10 (coluna 2)	0,33	9	0,44	3	0,76

Fonte: da Autora.

Após a aplicação de toda a metodologia no programa COMSOL *Multiphysics* para todas as configurações de geometria foi gerado a malha do sistema. O software possuía várias possibilidades de grau de refinamento da malha, porém as simulações com o modo extra fino foi o que obteve os melhores resultados. Contudo, só será mostrado nesse trabalho de conclusão de curso (Figura 14), a configuração de 3 inserções na primeira coluna e 2 inserções na segunda coluna. O critério da escolha dessa amostragem foi por uma questão visual, já que com menos inserções foi possível visualizar melhor os detalhes.

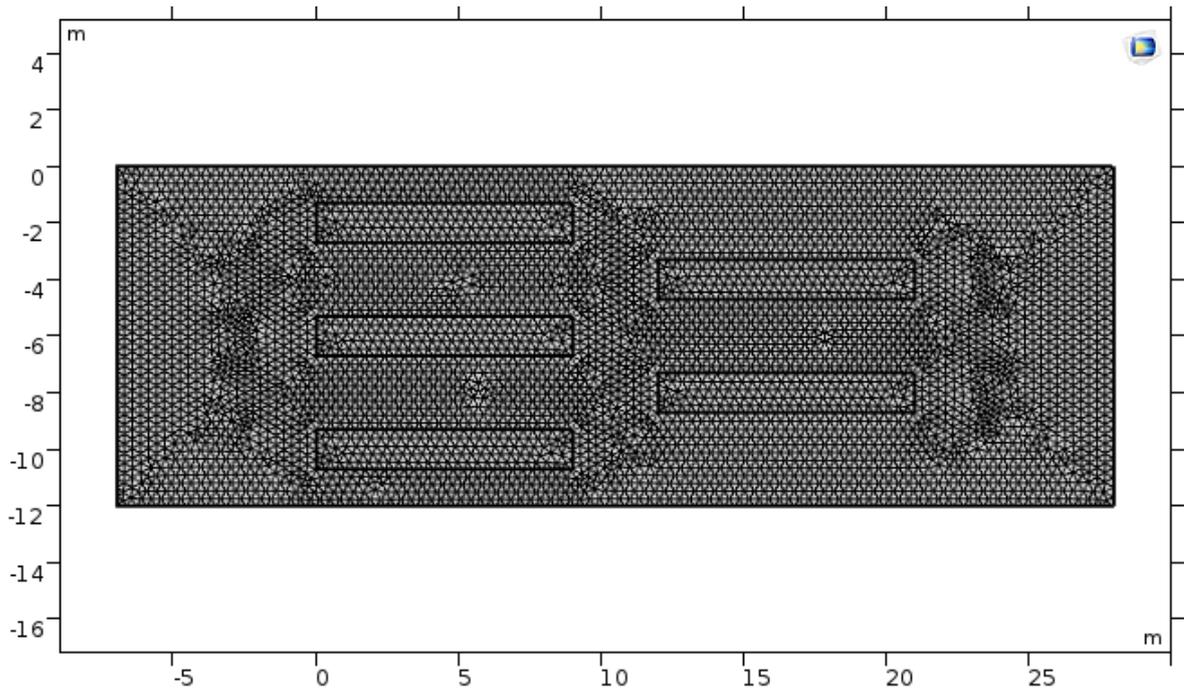


Figura 14 - Representação da malha extrafina para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna. Fonte: Autora.

Com isso, foram gerados os seguintes gráficos pressão na superfície, concentração na superfície, concentração de entrada e saída, linhas de corrente da velocidade de *Darcy* pela pressão (Figura 15, Figura 16, Figura 17 e Figura 18, respectivamente).

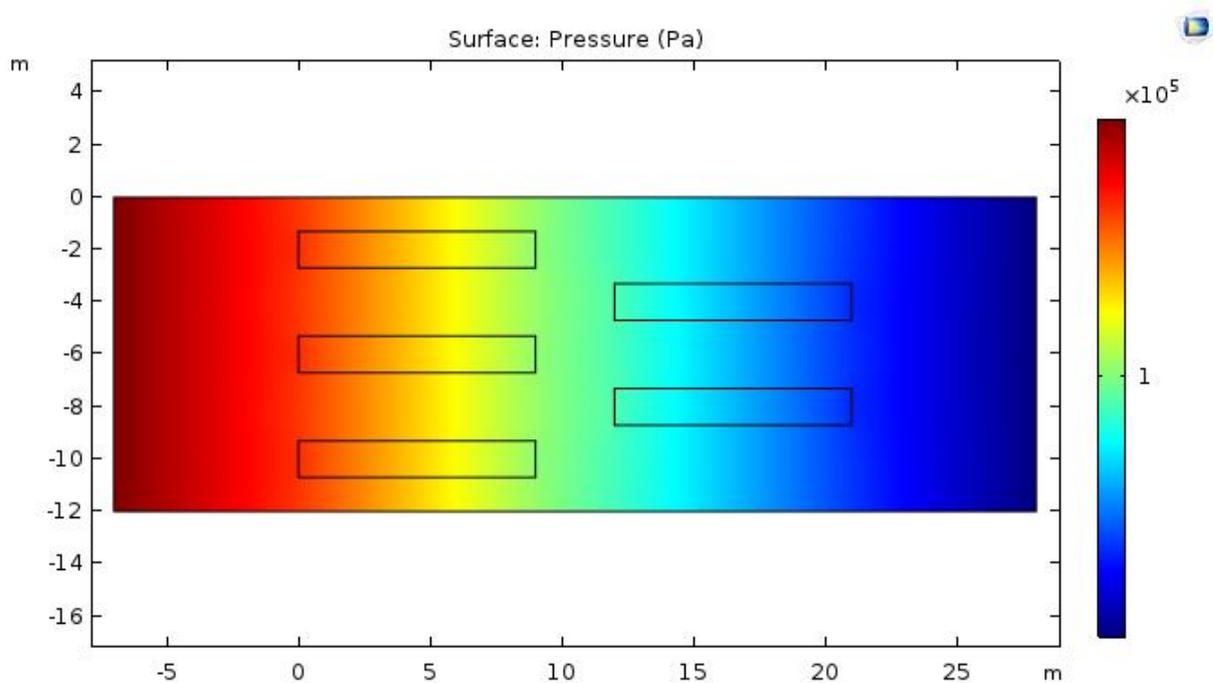


Figura 15 - Gráfico do gradiente de pressão (Pa) para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna. Fonte: Autora.

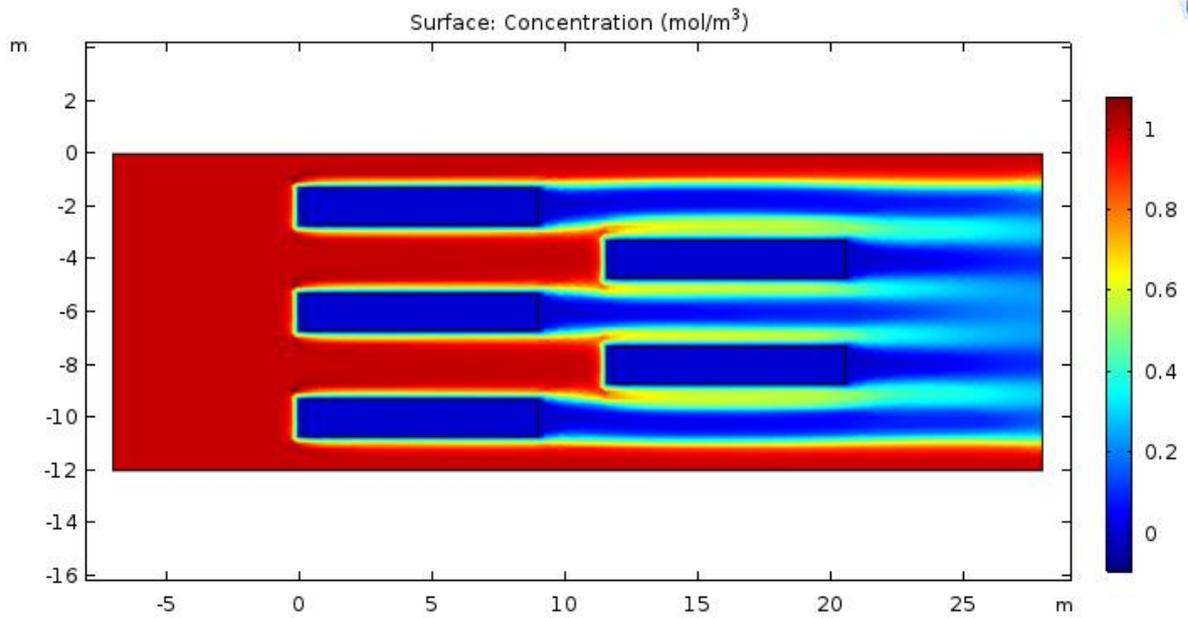


Figura 16 - Representação do gradiente de concentração ($\frac{mol}{m^3}$) para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna. Fonte: Autora

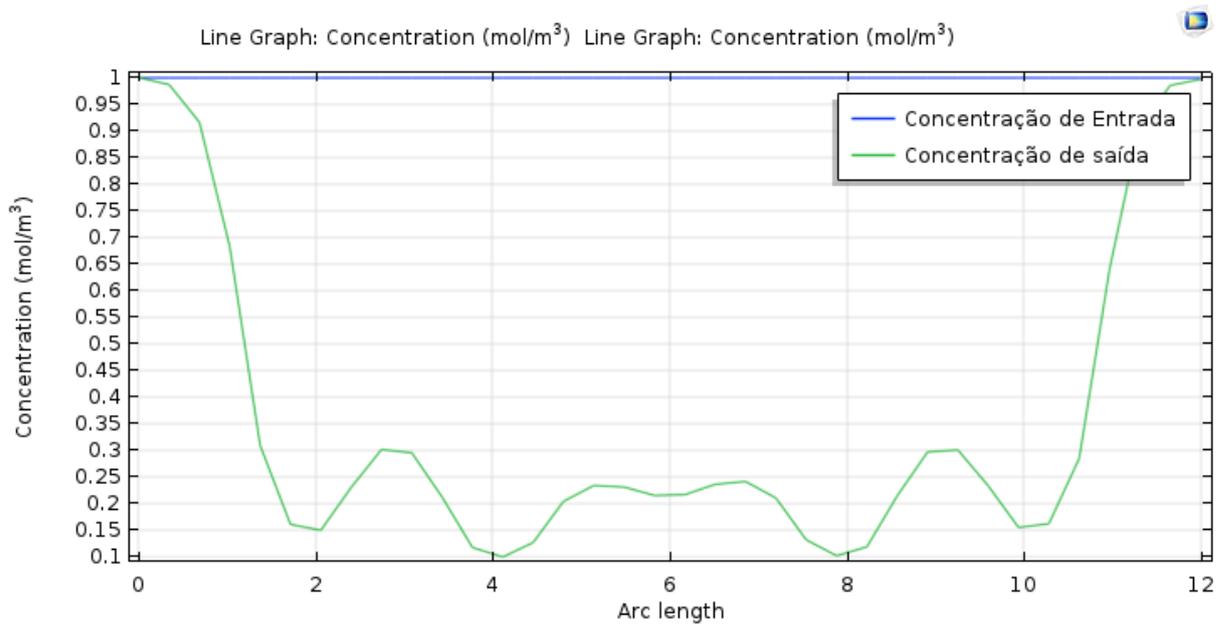


Figura 17 - Gráfico da concentração ($\frac{mol}{m^3}$) para entrada e saída para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna. Fonte: Autora

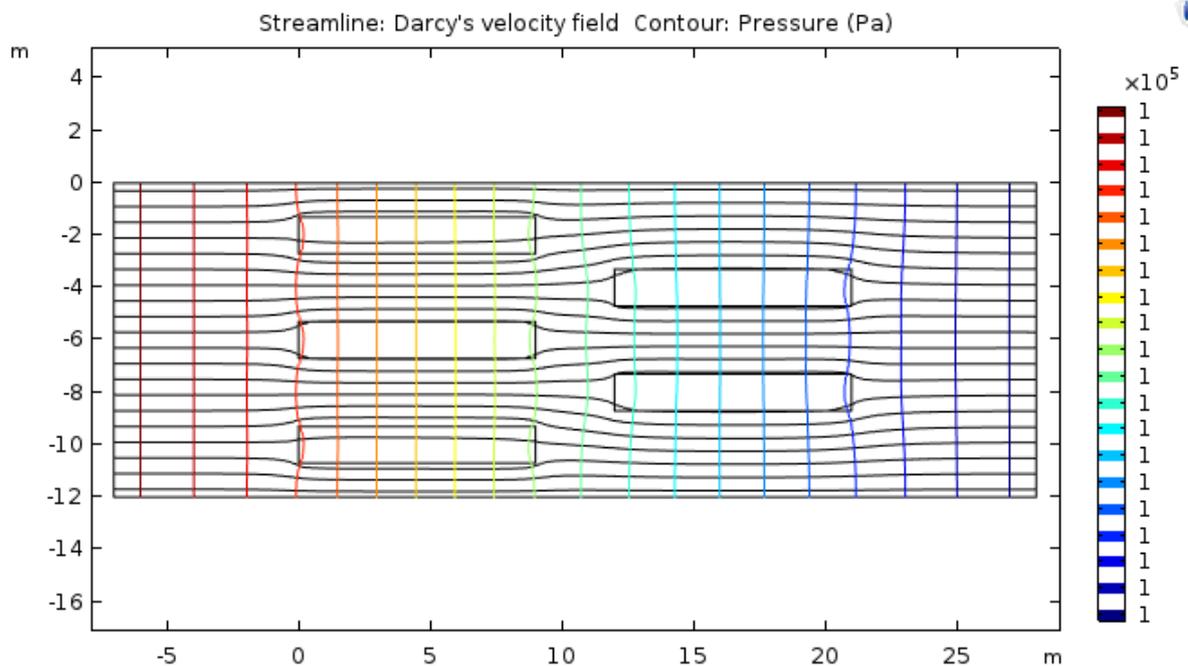


Figura 18 - Gráfico de representação de linhas de corrente Velocidade de *Darcy* pela pressão, para a configuração da geometria de 3 inserções para a primeira coluna e 2 inserções para segunda coluna.
Fonte: Autora

Na Figura 15 observou-se que o gradiente de pressão decaiu horizontalmente e não ocorreu uma distorção do campo de pressão. Na Figura 16 é possível notar que conforme o contaminante passa pelas barreiras reativas de argilas modificadas ele é removido pelo sistema e a sua quantidade de saída é menor que a de entrada, apenas nas laterais superiores e inferiores do sistema em que não tinham contato com as BRPs a remoção não ocorreu. Quando analisado a velocidade de *Darcy* (Figura 18) observou-se um rearranjo dos campos de velocidade, conforme as configurações das argilas mudavam, novamente o gradiente de pressão foi respeitado.

No gráfico da Figura 17 em que a concentração de entrada é representada pela linha azul ela permanece constante como $1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ que é o esperado, e a linha verde que simboliza a concentração de saída possui seus valores variando de acordo com o comprimento do arco, assim quando estão presentes as inserções os números são mais baixos, mostrando a eficiência do sistema.

O COMSOL possui um comando de cálculo de integral de linha (*line integration*) (integrais de linha) que consiste na resolução através do método dos elementos finitos de equações diferenciais parciais. Assim, através de condições de contorno que são simuladas em termos de integrais elas são resolvidas. Usualmente as integrais de linha possuem o seguinte formato (equação 4.1), relacionando um intervalo de tempo,

um domínio especial com uma expressão arbitrária com uma variável dependente. Ainda, a expressão inclui na maioria das vezes derivadas em relação ao espaço e ou tempo.

$$\int_{x_0}^{x_1} \Omega F(\mu) dx \quad (4.1)$$

Como o problema apresenta a condição de estado estacionário, para o cálculo da concentração de saída ($c(x)$), ao longo do solo (x) o programa utiliza a integral de linha, representada na equação 4.2.

$$\int_{L_0}^{L_{solo}} c_L dL \quad (4.2)$$

De acordo com a quantidade da concentração em mol por metro quadrado de contaminante que entra e que sai da barreira reativa que estão representados na Tabela 3 para as geometrias de duas colunas é possível perceber a eficácia do sistema através do delta (Δ) -equação 4.3. Com isso, é importante observar que até a geometria de 5 inserções na primeira coluna e com 4 na segunda coluna o sistema possui resultados muito dispersos, a partir de 6 argilas modificadas na primeira coluna e de 5 na segunda coluna a diferença de concentração entre o que está entrando e saindo do sistema passa a ser mais coerente, conforme a quantidade de inserções foi aumentada é notado um crescimento pequeno e gradual do delta, ou seja, a maior parte do contaminante que está no início das simulações estão sendo adsorvidos pelas argilas.

$$\Delta = \text{concentração de entrada} - \text{concentração de saída} \quad (4.3)$$

Dessa forma, a geometria que possui o melhor resultado, ou seja, com o delta maior é o com 11 inserções na primeira coluna e 10 na segunda coluna, nessa simulação a maior parte da concentração do contaminante é removido pelas argilas modificadas e, assim a concentração de saída é a menor.

Tabela 3 - Concentrações em $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}\right]$ dos sistemas com duas colunas de inserções de argilas modificadas.

Configuração da geometria: quantidade de inserções	Concentração de entrada $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}\right]$	Concentração de saída $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}\right]$	$\Delta \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}\right]$
2 (coluna 1), 1 (coluna 2)	12	4,93	7,07
3 (coluna 1), 2 (coluna 2)	12	4,09	7,91
4 (coluna 1), 3 (coluna 2)	12	4,66	7,34
5 (coluna 1), 4 (coluna 2)	12	2,89	9,11
6 (coluna 1), 5 (coluna 2)	12	2,39	9,61
7 (coluna 1), 6 (coluna 2)	12	2,04	9,96
8 (coluna 1), 7 (coluna 2)	12	1,85	10,15

Configuração da geometria: quantidade de inserções	Concentração de entrada [$\frac{mol}{m^2}$]	Concentração de saída [$\frac{mol}{m^2}$]	Δ [$\frac{mol}{m^2}$]
9 (coluna 1), 8 (coluna 2)	12	1,49	10,51
10 (coluna 1), 9 (coluna 2)	12	1,22	10,78
11 (coluna 1), 10 (coluna 2)	12	1,15	10,85

Fonte: da Autora

A Figura 19 representa o desempenho percentual de remoção de cada uma das configurações 2D das barreiras reativas para cada uma das configurações (uma ou duas colunas). Essa análise foi feita através do cálculo da porcentagem de concentração que foi removida do contaminante, e de acordo com os resultados apresentados nessa figura, as simulações com uma única inserção foram mais eficientes que as de duas colunas. Os melhores resultados apresentados são os de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 geometrias, pois a área de contato entre o contaminante e a argila modificada é maior, assim a reação de remoção do contaminante é mais eficiente.

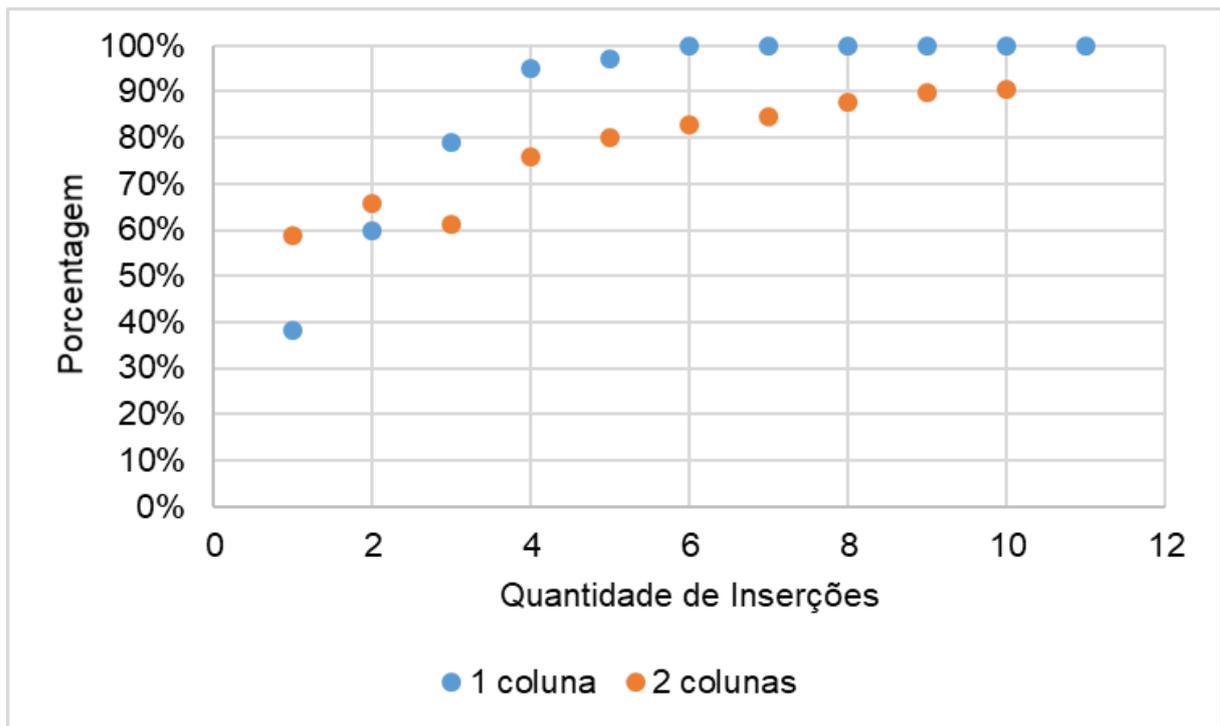


Figura 19 – Gráfico da porcentagem de desempenho de remoção das barreiras para cada configuração testada. Fonte: Autora.

Outro fator que é importante analisar a eficiência do modelo é a permeabilidade que foi atribuída às argilas modificadas, nas simulações apresentadas anteriormente o valor utilizado foi de $2,5 \cdot 10^{-9} m^2$ que corresponde a vinte e cinco por cento da permeabilidade do solo. Assim, essa proporção foi para: 50%, 75%, 100%, 125%,

150%, 175% e 200% para as simulações com 3 inserções na primeira coluna e 2 inserções na segunda coluna, os resultados das concentrações em mol por metro quadrado de entrada e saída estão demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentrações em $\left[\frac{mol}{m^2}\right]$ do sistema com 3 inserções de argilas modificadas na primeira coluna e 2 inserções na segunda coluna, variando a permeabilidade das argilas modificadas.

Razão da permeabilidade do solo (%)	Valor da permeabilidade das inserções (m^2)	Concentração de entrada $\left[\frac{mol}{m^2}\right]$	Concentração de saída $\left[\frac{mol}{m^2}\right]$	$\Delta \left[\frac{mol}{m^2}\right]$
25	$2,5 \cdot 10^{-9}$	12	5,09	6,91
50	$5,0 \cdot 10^{-9}$	12	4,09	7,10
75	$7,5 \cdot 10^{-9}$	12	3,54	8,46
100	$1,0 \cdot 10^{-8}$	12	3,15	8,85
125	$1,25 \cdot 10^{-8}$	12	2,67	9,33
150	$1,5 \cdot 10^{-8}$	12	2,28	9,72
175	$1,75 \cdot 10^{-8}$	12	1,99	10,01
200	$2,0 \cdot 10^{-8}$	12	1,79	10,21

Fonte: da Autora.

Conforme a Tabela 4 apresenta é possível verificar que a proporção da permeabilidade do solo influencia a concentração de saída. Todos os valores apresentaram eficiência na retenção dos resíduos. Os gradientes apresentaram um crescimento na retenção do contaminante, conforme a permeabilidade das inserções foi aumentando. Sendo que as proporções da permeabilidade do solo de 150%, 175% e 200% obtiveram os melhores resultados. Assim, quando maior for a permeabilidade das inserções em comparação ao solo, melhor será o sistema de descontaminar água.

4.3 RESULTADOS PARA O PROBLEMA EM 3D

Para a primeira situação simulada em 3D, a geometria resultante está representada na Figura 20. O gradiente de pressão observado nos produtos anteriores se manteve, maiores valores na entrada e um decaimento até a saída do sistema (Figura 21). Bem como o campo da velocidade de *Darcy*, se notou uma convergência das linhas de campo em direção as inserções (Figura 22).

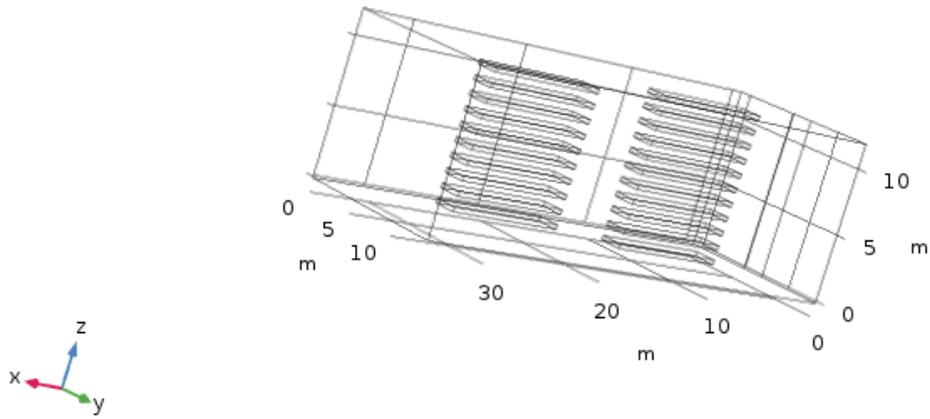


Figura 20 – Resultado da geometria em 3D. Fonte: da Autora.

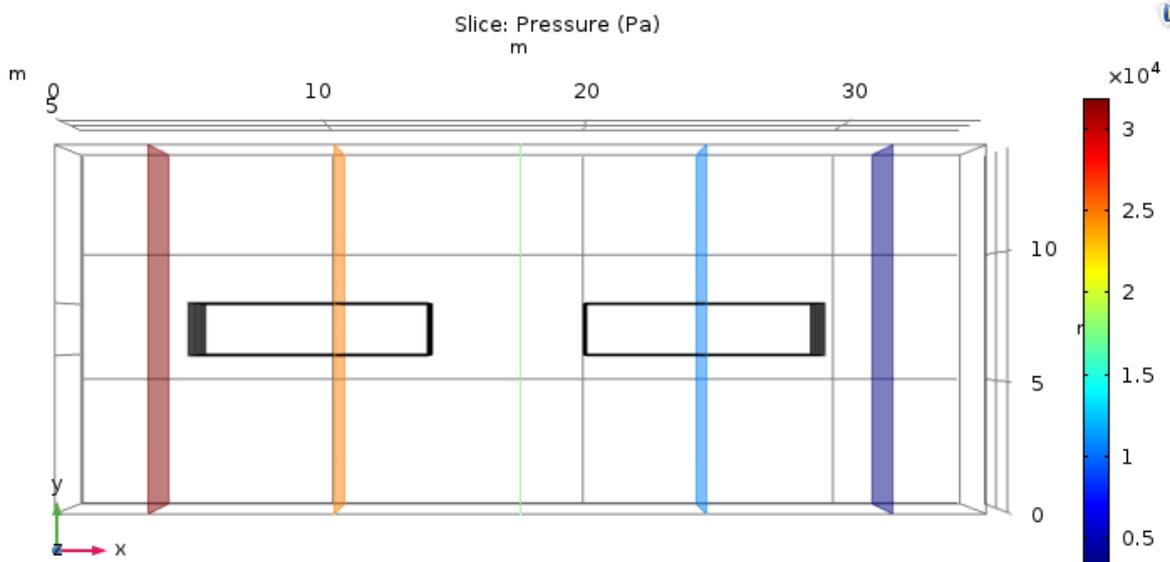


Figura 21 – Vista superior do resultado da distribuição de pressão do sistema. Fonte: da Autora.

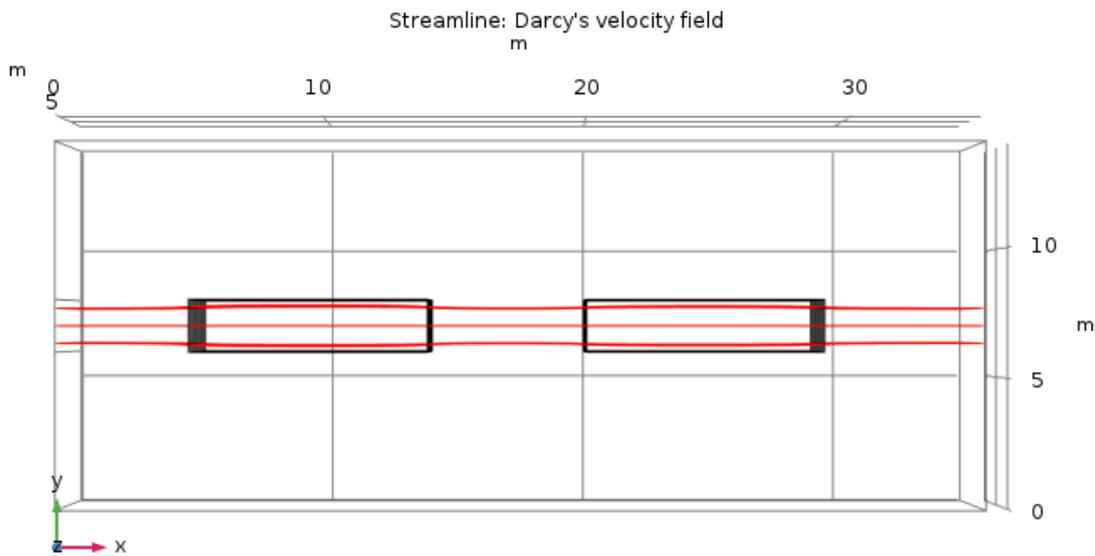


Figura 22 – Vista superior do resultado das linhas de campo da velocidade de Darcy. Fonte: da Autora.

As concentrações por metro cúbico, fluxo de saída, definido em mol/s (Figura 23) mostraram que a medida que a água contaminada passa pelas inserções, ocorre novamente através de reação de adsorção a remoção do poluente. Contudo, ao contrário do sistema em 2D, com a adição da porta de entrada ocorreu um direcionamento da pluma contaminada, nas laterais de todo o bloco do solo não foi encontrado a presença do poluente. E a medida, que a água transitou pelas inserções a quantidade de poluente que foi retirado aumentou.

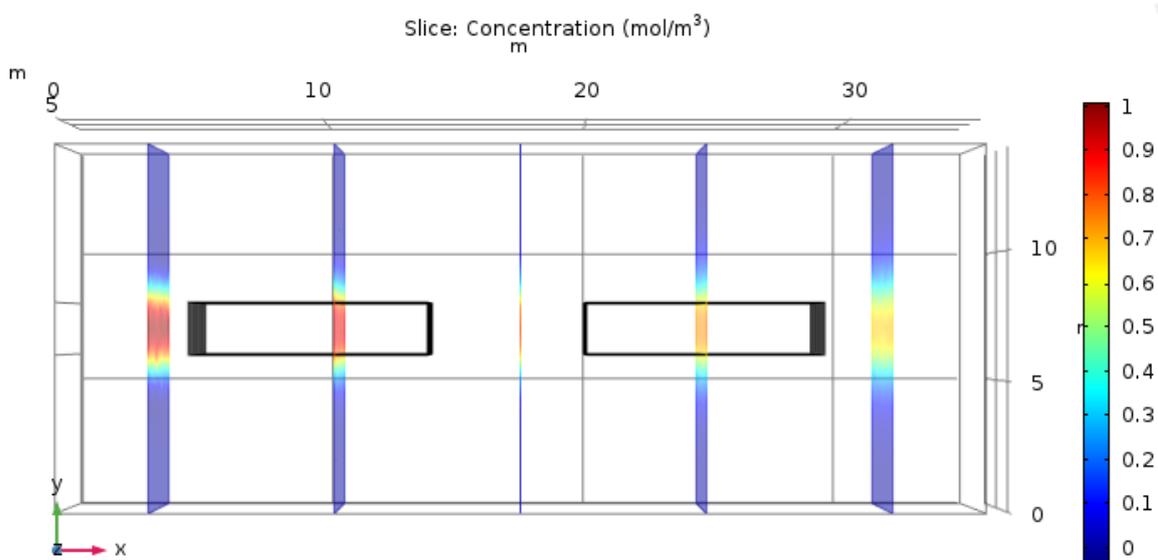


Figura 23 – Vista superior da concentração em mol/m³ do sistema. Fonte: da Autora.

A adição da porta de entrada do contaminante, resultou em uma configuração diferente de concentrações em mol/m^3 a montante e a jusante, conforme Figura 24 representa. Anteriormente nas simulações em 2D a concentração de entrada possuía o mesmo valor para todo o comprimento do sistema. Na modelagem atual apenas no ponto em que se localiza a entrada da pluma a concentração resultante teve seu valor máximo de 1 mol/m^3 . Além disso, nas laterais do sistema, em ambas as situações a jusante e a montante se nota que os valores foram próximos de zero, diferente do resultado para as simulações em duas dimensões. O pico da concentração resultante a jusante ($0,6 \text{ mol/m}^3$) se localiza em baixo do máximo valor a montante.

Quando se analisado o fluxo de entrada e saída do sistema, em $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$, representado na Figura 24 é notado um comportamento das curvas a jusante e montante muito similares aos da Figura 25. Para a geração desse novo gráfico foi feito no COMSOL a multiplicação da velocidade do eixo x, pela concentração. Contudo, nesse novo gráfico, os números apresentam valores mil vezes menores, e a parte negativa corresponde ao sentido da velocidade. Novamente, as laterais do sistema apresentaram números iguais ou próximos de zero e o destaque estava no local que se localizava a porta de entrada.

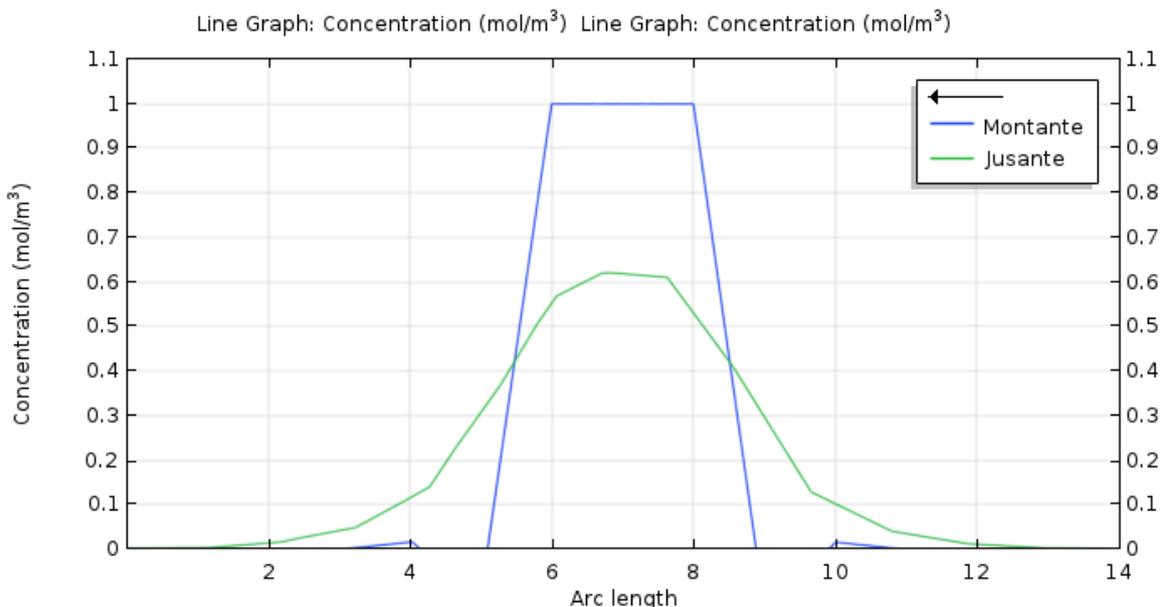


Figura 24 - Gráfico da concentração ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$) de jusante e montante para a configuração 3D, com a primeira coluna com 11 inserções e a segunda com 10 inserções. Fonte: da Autora.

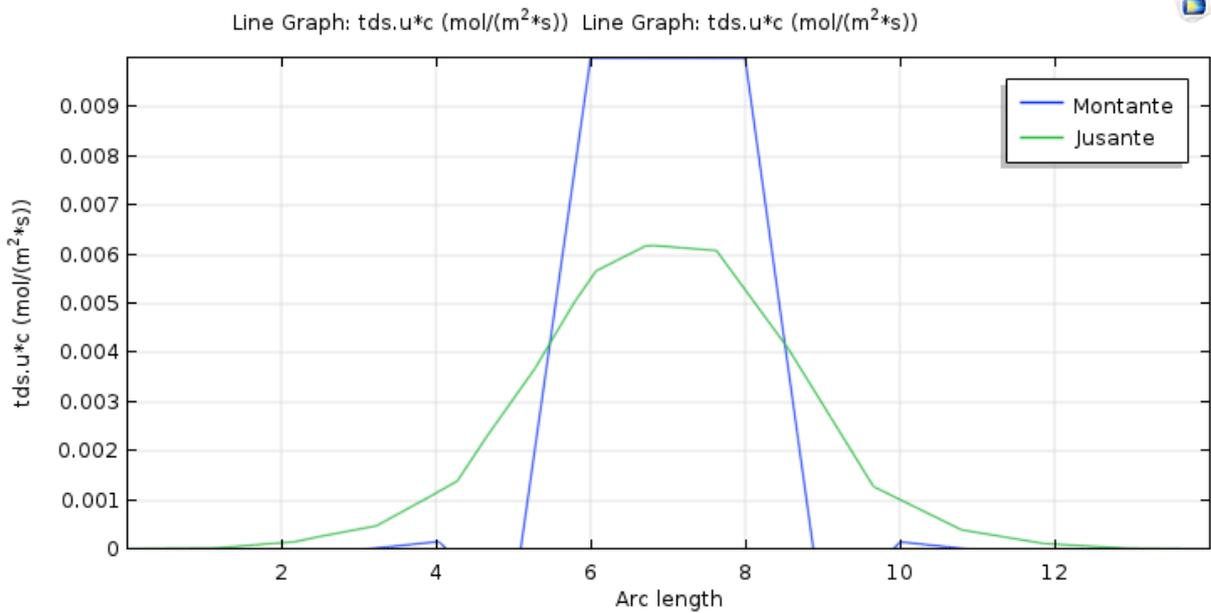


Figura 25 - Gráfico do fluxo $\left(\frac{mol}{m^2s}\right)$ a jusante (entrada) e montante (saída) para a configuração 3D, com a primeira coluna com 11 inserções e a segunda com 10 inserções. Fonte: da Autora.

Na simulação em que se existia uma única inserção, localizada no centro da entrada do sistema, conforme a Figura 26 ilustra. Os resultados encontrados tanto para fluxo de entrada e saída, quanto de concentração para esse tipo de geometria foram muito próximos aos gerados na simulação 3D anterior, conforme a Figura 27 e Figura 28 representa. Quando se comparado esses resultados com as da Figura 24 e Figura 25, se observa que novamente o resultado para uma única coluna de inserção foi melhor do que para as duas, para ambas as variáveis analisadas.

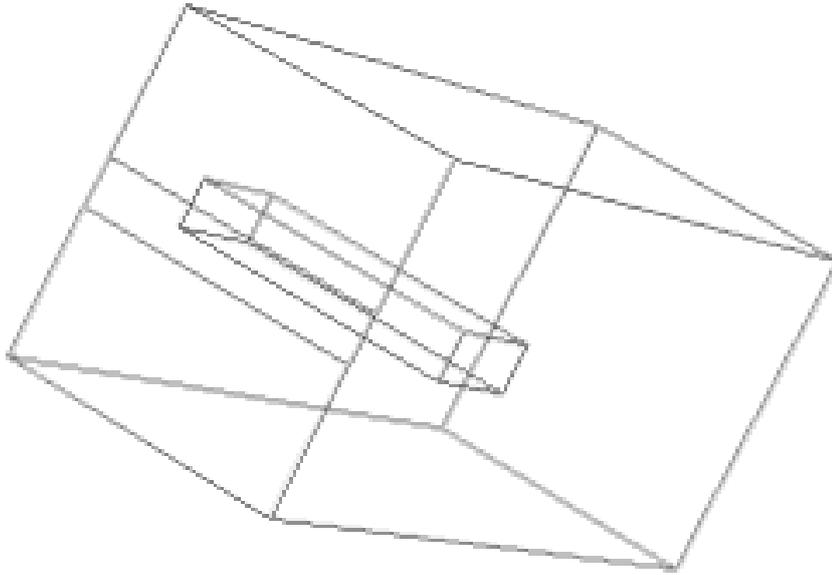


Figura 26 – Representação da geometria em 3D para uma única inserção. Fonte: da Autora.

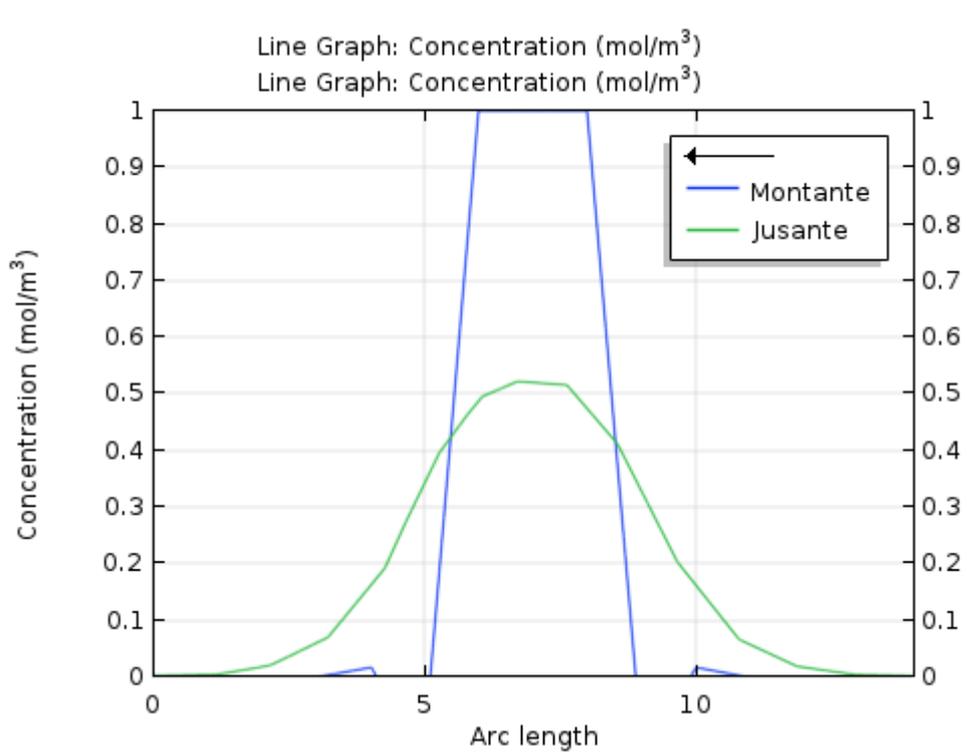


Figura 27 - Gráfico da concentração ($\frac{mol}{m^3}$) de jusante e montante para a configuração 3D, com uma única coluna. Fonte: da Autora.

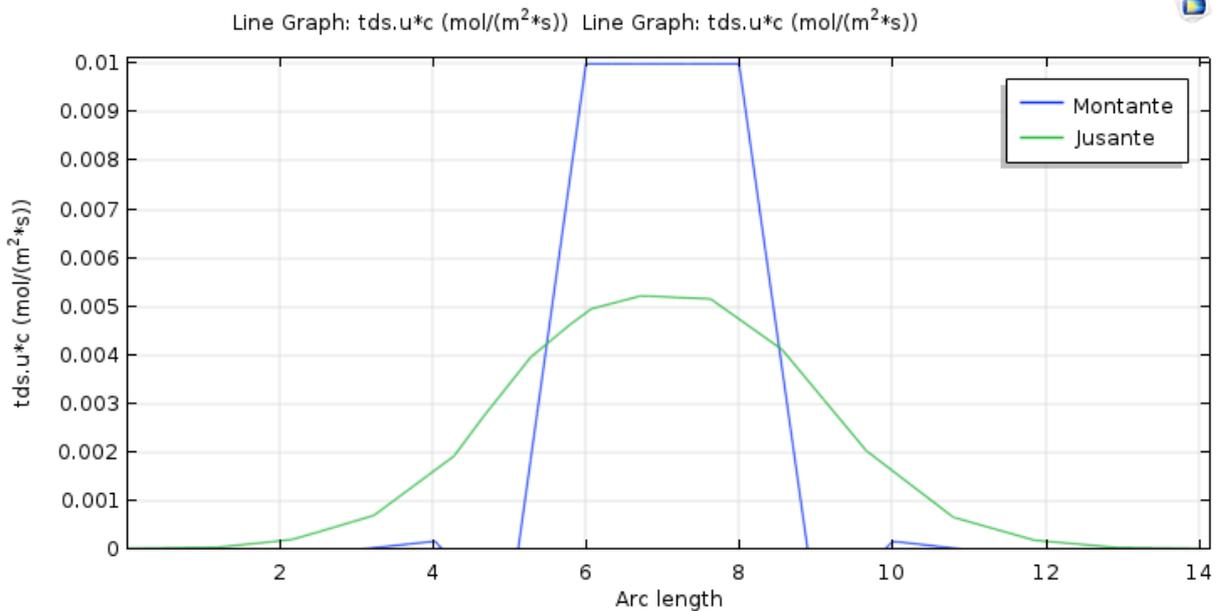


Figura 28 - Gráfico do fluxo $\left(\frac{mol}{m^2s}\right)$ a jusante (entrada) e montante (saída) para a configuração 3D, com uma única inserção. Fonte: da Autora

Ambas as modelagens realizadas em duas e três dimensões podem ser facilmente aplicadas em situações reais, pois são muitos os possíveis contaminantes, como por exemplo, metais resultantes em rejeitos de barragens de mineradoras, derramamento de combustíveis, postos de combustíveis com problemas de vazamento. Com isso, de acordo com as condições da região em que o aquífero contaminado se encontra, será melhor aplicar uma das duas modelagens. A aplicação das argilas modificadas como BRPs, nas geometrias simuladas é muito importante, pois por utilizarem menos material do que os métodos tradicionais, demonstra ter um custo mais baixo. Além disso, não há a necessidade de se retirar as argilas após ela ter saturado, não afetando o sistema.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho de TCC teve como objetivo aplicar o método do *Design Constructal*, na construção de um sistema de Barreiras Reativas Permeáveis, de argilas modificadas que iriam descontaminar um aquífero contaminado, com um poluente orgânico. O foco estava na aplicação de diferentes configurações de geometrias, partindo do mesmo volume de material descontaminador para as inserções que iriam realizar uma reação de remoção através da adsorção na pluma. O modelo foi comparado com a literatura e demonstrou ser satisfatório.

Com isso, tendo em vista as simulações que foram feitas, com diferentes tipos de geometria, e com as condições de entrada descritas o modelo que teve os melhores resultados foram as de uma coluna. Quando analisado as distintas modelagens de coluna dupla a que se comportou melhor foi a de 11 inserções no primeiro eixo e 10 no segundo para descontaminar aquíferos.

Também a permeabilidade foi um importante fator que interferiu na eficiência dos modelos, quanto maior foi o valor de permeabilidade das inserções em relação a do solo, quanto maior foi o valor desse valor para as argilas modificadas, mais eficiente foi o sistema. Sendo assim, se notou a relação direta de permeabilidade e remoção do contaminante.

Quando a modelagem evoluiu para um sistema em 3D, os resultados obtidos tiveram um comportamento similar ao 2D. Contudo, quando inserido apenas uma única inserção de BRP o resultado encontrado foi um pouco melhor do que o anterior. Ambas as análises para duas e três dimensões tiveram resultados diferentes do esperado, o modelo com uma única coluna foi melhor que o de duas.

Este estudo tem as seguintes limitações: a remoção foi tratada de primeira ordem e genérica, ao final o modelo de adsorção de contaminante não foi explorado, já que foi apenas empregado um modelo simplificado de reação de remoção, resta explorar variações dos parâmetros adotados. Também, o estudo de *design* a inserções retangulares, alinhadas, horizontais, em uma ou duas colunas apenas. Com isso, os objetivos propostos foram concluídos em sua maioria.

REFERÊNCIAS

- ABATE, G. and MASINI, J.C., 2005. Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine onto organovermiculite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 16(5), pp.936-943.
- QUÍMICA E DERIVADOS, 2003. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/remediacao-de-solos-tecnicas-alternativas-melhoram-desempenho/3/> . Acessado em: agosto de 2022.
- ARÉVALO, A. T. V. **Biorremediação na gestão de áreas contaminadas: princípios, aplicações e perspectivas**. 48 p. Trabalho de Conclusão de Especialização em Gestão de Áreas Contaminadas. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo 2020.
- AZIZ, S.Q., MAULOOD, Y.I. Contamination valuation of soil and groundwater source at anaerobic municipal solid waste landfill site. **Environmental Monitoring and Assessment**, 187, 2015, p. 755.
- BEJAN, A.; LORENTE. S. Constructal law of design and evolution: Physics, biology, technology, and society. **Journal of Applied Physics** EUA, 2013.
- BEJAN, A. e LORENTE, S. (2008) Design with Constructal Theory. Wiley, Hoboken.
- BEJAN, A.; LORENTE, S. **Design with Constructal Theory**. [s.l: s.n.].
- BEJAN, A. (2000) Shape and Structure, from Engineering to Nature, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- BENNER, S. G.; BLOWES, D. W.; GOULD; W. D.; HERBERT R. B.; PTACEK, C. J. Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage, **Environ. Sci. Technol.** V. 33, pp. 2793-2799. 1999.
- BLOWERS, D. W.; PTACEK, C. J.; JAMBOR, J. L. In – Situ Remediation of Cr(VI) – Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies. **Environmental Science & Technology**. Vol. 31. PP. 3348-3357. 1997.
- BRAGA, R. M. **Uso de Argilominerais e Diatomita como Adsorvente de Fenóis em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo**. 95 p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008.

CAVALCANTI, J.V.; ABREU, C. A., MOTTA SOBRINHO M.A.; BARAÚNA, O.S., PORTELA, L. A. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**. v. 32, 2009. P. 2051-7.

CESARINO A. **Seleção de materiais para remediação de aquíferos contaminados por nitrato através de barreiras reativas**. 110p. Dissertação de Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo. 2002.

COMSOL MULTIPHYSICS “*Programming Reference Manual*”. Disponível em: https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_ProgrammingReferenceManual.pdf. Acessado em: 10 de julho de 2021.

COUTINHO, R. C., GOMES, C. C. Técnicas para remediação de aquíferos contaminados por vazamentos de derivados de petróleo em postos de combustíveis. *In: XVII SIMPLÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS*. 17, 2007.

CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. Aquíferos. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Aquiferos-1377.html>. Acessado em: julho de 2022.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Aquíferos. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Aquiferos-1377.html#:~:text=Aqu%C3%ADfero%20%C3%A9%20uma%20forma%C3%A7%C3%A3o%20geol%C3%B3gica,areias%20s%C3%A3o%20exemplos%20de%20aqu%C3%ADferos>. Acessado em: julho de 2022.

DA SILVA, M . L. B; SCHENEIDER, M. R.; WENDT, M. F.; DE OLIVEIRA, J. C. Biorremediação de Aquífero Contaminado Com Fenol Utilizando Bioestimulação Aeróbia. **Águas Subterrâneas**. Julho de 2009.

DE OLIVEIRA, I.M., DE SOUZA FRANCISCO, L.V., GUERRA, E.F. and de CASTRO, V.D., 2019. Utilização da vermiculita hidrofóbica modificada com óleo de mamona como potencial material na descontaminação de cursos d’ água. **Brazilian Journal of Development**, 5(10), pp.19373-19380.

DICKINSON, E.J., EKSTROM, H. and FONTES, E., 2014. COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review. **Electrochemistry communications**, 40, pp.71-74.

- DOS SANTOS, C.P.F., MELO, D.M.A., MELO, M.A.F. and V SOBRINHO, E., 2002. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, 48(308), pp.178-182.
- DUARTE-NETO, J.F., CARTAXO, J.M., NEVES, G.A. and MENEZES, R.R., 2014. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 9(1), pp.51-59.
- ERRERA, M.R. e BEJAN, A. (2000) Convective Tree Channels for Volumetric Cooling. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 43, p. 3105-3118.
- ERRERA, M.R. e BEJAN, A. (2000) Tree Networks For Minimal Flow Resistance To Volume-To-Point Flows In Composite Porous Media. **Journal of Porous Media**, v. 2, n. 1, p. 1-18.
- ERRERA, M.R. Modelo de Elaboração de Projeto de Pesquisa Professor. 2018. P.6
- FROEHNER, S. ; MARTINS, R.F. ; FURUKAWA, W. e ERRERA, M. R. (2009). Water Remediation by Adsorption of Phenol onto Hydrophobic Modified Clay. **Water, Air and Soil Pollution (Print)**, v. 199, p. 107-113.
- HUSSEIN, N. Q.; MUHSUN, S. S.; AL-SHARIFY, Z. T., HAMED, H. T. Experimental and CFD – Simulation of Pollutant Transport in Porous Media. **Journal of Engineering and Sustainable Development**. Vol. 25. No. 04. Pp 24-39. 2021
- GUERRA, A. M. **Processos de carstificação e hidrogeologia do grupo Bambuí na região de Irecê – Bahia**. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
- GUTIERREZ-GRIJALVA, E. P.; PICO-SALAS, M. A.; LEYVA-LOPEZ N.; CRIOLOO-MENDOZA, M. S.; VAZQUEZ-OLIVO, G. HEREDIA J. B. Flavonoids and Phenolic Acids from Oregano: Ocurrence, Biological Activity and Health Benefits. **Plants**. 2008, v. 7. N.2.
- JUANG, R.S., LIN, S.H. and TSAO, K.H., 2002. Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite. **Journal of colloid and interface science**, 254(2), pp.234-241.
- LI, H.; WAN, L.; CHU, G.; TAN, W.; LIU, B., QIN, Y.; FENG;, Y., SUN, D.; FANG, Y. (Liquid + liquid) extraction of phenols from aqueous solutions with cineole. **J. Chem. Thermodyn**. 2017. V. 107, pp. 95–103.

KACIMOV, A.R.; KLAMMLER, H. IL'YINSKII, N.; HATFIELD, K. Constructal design of permeable reactive barriers: groundwater-hydraulics criteria. **Journal of Engineering Mathematics**. Dezembro de 2011;v. 71, n. 4, pp. 319-38.

KONIKOW, L.F. and GROVE, D.B., 1977. Deprivation of Equations Describing Solute Transport in Ground Water.

LECTURE 3. Sorption Equilibrium. Disponível em: <https://www.cheric.org/files/education/cyberlecture/d201501/d201501-301.pdf>. Acessado em: agosto de 2022.

Lee, D.H., Cody, R.D., KIM, D.J. and CHOI, S., 2002. Effect of soil texture on surfactant-based remediation of hydrophobic organic-contaminated soil. **Environment International**, 27(8), pp.681-688.

LIU, C.; CHEN, X; MACK, E. E.; WANG, S.; DU, W.; YING, Y.; BANWART, S. A.; GUO, H. Evaluating a novel permeable reactive bio-barrier to remediate PAH – contaminated groundwater. **Elsevier**. V. 36B. pp. 444-451. 2019.

MACKAY, D.; Shiu, W.Y.; MA, KC; Lee S.C. Physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. 2ª edição. Editora CRC, Boca Raton, FL, USA. 2006.

MBELE, A.; BASHA, S.M; MUSINGO, M., 2008. Changes in phenolics content and antioxidant activity of muscadine grape cultivars during berry development and ripening. **International Journal of Fruit Science**, v. 8, n. (4), pp.304-317.

MEKONNEN, M. M., HOEKSTRA, A.Y. Four billion people facing severe water scarcity. **Science Advances**, 2, 2016, pp. 2.

MELO, D. M. A. *et al.* Preparation and characterization of terbium palygorskite clay as acid catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*. V. 38, 2000, p. 345.

MÓDENES, A. N. Aplicação da barreira reativa permeável na prevenção de vazamentos em tanques de combustíveis. **Revista Tecnológica**. 2007;16(1):45-51.

MUTHU KUMARA PANDIAN, A., RAJASIMMAN, M., Rajamohan, N., Varjani, S., Karthikeyan, C., Anaerobic mixed consortium (AMC) mediated enhanced biosynthesis of silver nano particles (AgNPs) and its application for the removal of phenol. **J. Hazard Mater**. 2021. V. 416, pp. 125717.

NO SILVA, K.; HENRIQUE, J. MM.; DOLIC, M. B.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; DOS SANTOS, E. V.; MOREIRA, F. C.; VILAR, V. JP. Integration of soil washing and cork permeable reactive barriers for the remediation of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. **Society and Chemical Industry (SCI)**. V.97. PP. 3430-3440. 2022.

RECH, A. S.; CAPRARIO, J.; MIRANDA, N. M. G.; TOSCA, F.; FINOTTI, A. R.; RECH, J. C.; DURANTE, T.; FAVERO, M.; CHIUCHI, L.; LEORATTO, J.; FRIGO, D.; SIMIONI, L. Uso de Técnicas de Infiltração e os Riscos de Contaminação de Aquíferos Superficiais. *In: XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*. 22, 2017.

REICHARDT, K. TIM, L. C. Solo planta e atmosfera. 1ª edição. Editora Manole 2004

ROCHA, L. C.; ZUQUETTE, L. V. Estudo de meio reativo para barreiras reativas permeáveis (brp): Ensaio laboratoriais. **Geosciences = Geociências**. Dezembro de 2019; v. 39, n. 04, pp.1025-40.

RYTWO, G., KOHAVI, Y., BOTNICK, I. and GONEN, Y., 2007. Use of CV-and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water. **Applied Clay Science**, 36(1-3), pp.182-190.

SANCHEZ, L.E. Revitalização de áreas contaminadas. Remediação e revitalização de áreas contaminadas: aspectos técnicos, legais e financeiros. São Paulo: Signus. 2004:79-90.

SCHONS, E. Fenômenos Interfaciais. Aula 5 – Adsorção, isotermas e filmes monomoleculares. Disponível em: https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/596/o/fen_int_5.pdf. Acessado em: agosto de 2022.

SOUZA, R.S., CHAVES, L.H. and FERNANDES, J.D., 2007. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, 2(2), pp.123-127.

SUTHERSAN, S. S.; HORST, J.; SCNOBRICH, M.; WELTY, N.; MCDONOUGH, J. **Remediation Engineering**. 2nd editio ed. [S. l.]: CRC Press, 2017.

OTHMANI, A.; MAGDOULI, S., KUMAR, P.S.; KAPOOR, A., CHELLAM, P.V.; GOKKUS, Ö. Agricultural waste materials for adsorptive removal of phenols, chromium

(VI) and cadmium (II) from wastewater: A review. **Environmental Research**. Março de 2022, v.01, n. 204, pp. 111916.

PIAZ, J.F.D.; FERREIRA, G.M.V.; Gestão de resíduos sólidos domiciliares urbanos: o caso do município de Marau, RS. **Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 5, 2011, pp. 33-47.

YAPAR, S., ÖZBUDAK, V., DIAS, A. and LOPES, A., 2005. Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite. **Journal of hazardous materials**, 121(1-3), pp.135-139.

ANEXO

Anexo 1 – Equações do COMSOL para replicação da literatura

Para a replicação da literatura, as equações que o COMSOL utiliza para a modelagem da Lei de Darcy (equação 1 e 2) e o transporte das espécies diluídas em meios porosos (equação 3 e 4) no regime transiente são as seguintes:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_p \rho) + \nabla \cdot (\rho u) = Q_m \quad (1)$$

$$u = -\frac{K}{\mu} \nabla \rho \quad (2)$$

$$P_{1j} \frac{\partial c_i}{\partial t} + P_{2j} + \nabla \cdot \tau_i + u \nabla c_i = R_i + S_i \quad (3)$$

$$N_i = \tau_i + u c_i = -(D_{Dj} + D_{ej}) \nabla c_i + u c_i \quad (4)$$

Onde:

$\frac{\partial}{\partial t}$ = derivada parcial em função do tempo

ϵ_p = porosidade

∇ = gradiente

Q_m = vazão

ρ = Pressão

u = velocidade de Darcy

K = permeabilidade

μ = viscosidade dinâmica

τ_i = difusividade efetividade

R_i = taxa de reação

S_i = fonte ou sumidouro

N_i = Concentração total

D_{ej} = Difusividade da espécie

D_{Dj} = Difusividade do fluído

Anexo 2 - Equação do Modelo de Difusividade Efetiva

Modelo de Millington e Quirk

$$\tau_{Fj} = \epsilon_p^{-\frac{1}{3}} \quad (5)$$

Onde:

τ_{Fj} = tortuosidade

ϵ_p = porosidade

Anexo 3 - Equações do COMSOL utilizadas para a simulações 2D e 3D

No software COMSOL as equações da velocidade de Darcy (5 e 6) e do transporte de meios porosos nas espécies diluídas (7 e 8) são descritas a seguir:

$$\nabla \cdot (\rho u) = Q_m \quad (6)$$

$$u = \frac{-K}{\mu} \nabla phi \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \tau_i + u \nabla c_i = R_i + S_i \quad (8)$$

$$N_i = \tau_i + u c_i = D_{ej} \nabla c_i + u c_i \quad (9)$$

Onde:

∇ = gradiente

Q_m = vazão

ρ = Pressão

u = velocidade de Darcy

phi = porosidade

K = permeabilidade

μ = viscosidade dinâmica

τ_i = difusividade efetividade

c_i = Concentração

R_i = taxa de reação

S_i = fonte ou sumidouro

N_i = Concentração total

D_{ej} = Difusividade da espécie