

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**

ANDRÉ LUIS DOS SANTOS HORTELAN

**Uma proposta de estudo do transporte de nanomateriais
no solo por uma análise computacional**

Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental

**DOURADOS/MS
MARÇO/2014**

ANDRÉ LUIS DOS SANTOS HORTELAN

**Uma proposta de estudo do transporte de nanomateriais
no solo por uma análise computacional**

Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero
Co-orientador: prof. Dr. Carlos Henrique Portezani

**Dissertação de mestrado submetida ao programa de
pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental,
como um dos requisitos necessários para a obtenção do
título de mestre em Ciência e Tecnologia na área de
concentração Ciência Ambiental.**

DOURADOS/MS
MARÇO/2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

H821u	Hortelan, André Luis dos Santos. Uma proposta de estudo do transporte de nanomateriais no solo por uma análise computacional / André Luis dos Santos Hortelan. – Dourados, MS : UFGD, 2014. 60f. Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados. 1. Transporte. 2. Nanomateriais. 3. Solo. I. Título. CDD – 631.422
-------	--

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Uma proposta de estudo do transporte de nanomateriais no solo por uma análise computacional”**, de autoria de **André Luis dos Santos Hortelan**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero
(Orientador - UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Edmilson de Souza
Membro Examinador (UEMS)

Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 28 de março de 2014.

À Deus e a minha esposa Mayara Paula.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força nos momentos difíceis, pela superação e pela fé de alcançar a realização de todos os objetivos.

Aos professores Eriton Rodrigo Botero e Carlos Henrique Portezani pela oportunidade, pelo aprendizado, pela paciência, pelo companheirismo nas horas de dificuldades e pelo auxílio na realização desta pesquisa.

A minha iluminada esposa Mayara por me ajudar praticamente em todo curso com muito incentivo, dedicação e sempre acreditando que é possível alcançar os objetivos.

Aos meus amigos de laboratório, Willian, Herbert, Diany, Vanessa, Dayana, Jonathan, Gustavo e Tiago, pela amizade e companheirismo.

A minha família em especial a minha mãe, Elza exemplo de determinação, carinho e simpatia com toda a família e pessoas que sempre estão próximas a ela. A meu pai José Roberto, exemplo de trabalhador e que me ensinou a maneira correta de fazer as coisas. Ao meu irmão Carlos por todo apoio prestado em minha vida e ao meu irmão Fabio que mostrou que na vida tudo pode ser possível, exemplo de determinação, persistência e de fé.

Aos professores pela mediação do conhecimento e pela contribuição para a realização deste trabalho.

À Capes pelo apoio financeiro e pelo incentivo para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Os nanomateriais, atualmente, fazem parte da composição de vários produtos tecnológicos devido suas propriedades singulares, que recentemente vem sendo alvo de um número crescente de investigações. Mesmo tendo um grande interesse tecnológico pouca atenção, ainda, é dedicada a seus possíveis impactos ambientais. Seu contato descontrolado com o ambiente pode contaminar o solo, fontes de água, plantas e etc. O objetivo desse trabalho é propor uma ferramenta de estudo do transporte de nanomateriais no solo através de simulação computacional pelo método por diferenças finitas. A implementação do modelo computacional consiste em encontrar a solução numérica de uma equação diferencial de segunda ordem que descreve este transporte em função do tempo. Para a validação dos resultados, foi utilizado no modelo o Manganês (Mn) e o Zinco (Zn) em nano escala em contato com o tipo de solo Latossolo Compactado. Notou-se que o Mn apresentou maior concentração do que o Zinco (Zn) em diferentes profundidades por conta dos valores atribuídos ao fator de retardamento que está agregado a solução numérica da equação. Pelo método proposto também notou-se que por se tratar de um fenômeno lento, o transporte destes poluentes no solo necessita de um longo tempo de simulação para que um real efeito seja observado. Os resultados apresentados demonstram que os poluentes se movem lentamente pela estrutura do solo, onde a maior concentração se encontra nas células próximas a fonte de emissão. De uma maneira geral pode-se dizer que a implementação desse software é de importância já que é possível estimar o impacto ambiental devido ao contato de nanomateriais, em um menor instante de tempo se comparado a métodos convencionais de medida, de forma barata e que possa servir de parâmetro para realização de experimentos e processos de remediação de áreas degradadas.

ABSTRACT

Nanomaterials currently form part of the composition of various technology because its unique properties, which recently has been the subject of a growing body of research products. Even having a great technological interest attention is also devoted to their possible environmental impacts. Their uncontrolled contact with the environment can contaminate soil, water fountains, plants and so on. The aim of this work is to propose a tool for studying the transport of nanomaterials in soil through computer simulation by finite difference method. The implementation of the computational model consists of finding the numerical solution of a second order differential equation describing this transport function of time. To validate the results, we used in the model Manganese (Mn) and Zinc (Zn) in nanoscale contact the soil compacted Oxisol. It was noted that the Mn showed higher concentration than zinc (Zn) at different depths because of the values attributed to the retardation factor is added to the numerical solution of the equation . The proposed method also noted that because it is a slow phenomenon, transport of pollutants in soil requires a long simulation time for a real effect is observed. The results show that pollutants move slowly through the soil structure, where the highest concentration is found in the next issue of the source cells. In general it can be said that the implementation of such software is of importance since it is possible to estimate the environmental impact due to contact nanomaterials in a smaller time step compared to conventional methods of measurement, inexpensively and can serve as a parameter for the experiments and processes for remediation of degraded areas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Diagrama do solo demonstrando o sistema trifásico.	16
Figura 2 - Representação esquemática da porosidade do solo.	18
Figura 3 - Representação gráfica do processo de difusão.	22
Figura 4 - Processo de dispersão mecânica.	23
Figura 5 – Representação Esquemática da Lei de Fick.....	23
Figura 6 -Representação de um fluxo de massa em um elemento de solo.	27
Figura 7 – Esquema do processo de discretização por diferenças finitas.....	29
Figura 8 - Região Contínua e discretizada.....	30
Figura 9 – Esquema representativo da metodologia utilizada para determinação da solução numérica e implementação Computacional.....	32
Figura 10 - Representação esquemática do processo de transferência de massa de uma célula com índices (i,j,k).	33
Figura 11 - Esquema representando a construção das condições de fronteira.	34
Figura 12 - Procedimentos realizados na implementação computacional.....	35
Figura 13 - Representação da concentração de manganês no solo com o tempo de simulação de 1 hora com profundidade de 0,0625 m.	38
Figura 14 - Representação da concentração de manganês no solo com o tempo de simulação de 1 hora com profundidade de 1,0625 m.	39
Figura 15 - Gráfico concentração x profundidade para o manganês com o tempo de simulação de 1 hora.	40
Figura 16 - Representação da concentração de manganês no solo com o tempo de simulação de 10 horas com profundidade de 0,0625 m.	40
Figura 17 - Representação da concentração de manganês no solo com o tempo de simulação de 10 hora com profundidade de 1,0625 m.	41
Figura 18 - Gráfico concentração x profundidade para o manganês com o tempo de simulação de 10 horas.....	41
Figura 19 -Representação da concentração de zinco no solo com o tempo de simulação de 1 hora com profundidade de 0,0625 m.	42

Figura 20 - Representação da concentração de zinco no solo com o tempo de simulação de 1 hora com profundidade de 1,0625 m.	42
Figura 21 - Gráfico concentração x profundidade para o zinco com o tempo de simulação de 1 horas.	43
Figura 22 - Representação da concentração de zinco no solo com o tempo de simulação de 10 horas com profundidade de 0,0625 m.	43
Figura 23 - Representação da concentração de zinco no solo com o tempo de simulação de 10 horas com profundidade de 1,0625 m.	44
Figura 24 - Gráfico concentração x profundidade para o zinco com o tempo de simulação de 10 horas.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais características e funções de modelos que representam o transporte de soluto ou partículas no solo.	19
Tabela 2 - Resumo das discretizações necessárias para determinar a solução numérica de uma equação diferencial.	31
Tabela 3 - Parâmetros utilizados na simulação computacional para o tipo de solo Latossolo Compactado.	37

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Solo.....	15
2.1.1 As partes líquidas, sólidas e gasosas do solo.....	15
2.1.2 Densidade dos sólidos (ρ_s) no solo	17
2.1.3 Densidade do solo (ρ)	17
2.1.4 Porosidade do solo (ϵ).....	17
2.1.5 Umidade do solo.....	18
2.2 Modelos que representam o transporte de solutos no solo	19
2.3 Transporte de nanomateriais no solo	20
2.3.1 Advecção	20
2.3.2 Dispersão Hidrodinâmica	21
2.3.2.1 Difusão	21
2.3.2.2 Dispersão Mecânica.....	22
2.4 Lei de Fick.....	23
2.5 Equações de transporte	24
2.6 Diferenças finitas	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1 Parâmetros utilizados para a simulação computacional	37
4.2 Simulação do nanomaterial de manganês com tempo de simulação de 1 hora.....	38
4.3 Simulação do nanomaterial de Manganês com tempo de simulação de 10 horas	40
4.4 Simulação do nanomaterial de Zinco com um tempo de simulação de 1 hora	41
4.5 Simulação do nanomaterial de Zinco com um tempo de simulação de 10 hora	43
4.6 Discussão dos resultados obtidos	44
5 CONCLUSÕES	48
6 TRABALHOS FUTUROS	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
APÊNDICE A - DISCRETIZAÇÃO POR DIFERENÇAS FINITAS.....	56
APÊNDICE B - TESTE DE CONSISTÊNCIA	58
APÊNDICE C - SOFTWARE TRANSPORTE DE NANOMATERIAIS NO SOLO	60

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia envolve processos com materiais de dimensões entre 1 a 100 nm, e tem beneficiado importantes segmentos da indústria de eletrônicos, cosméticos, agrônômica e médica. É o ramo da ciência que mais se desenvolve atualmente por proporcionar a base de novas tecnologias, onde a matéria é manipulada em escala atômica e molecular para criação de novos materiais com características e funções diferentes dos materiais comuns[1]. E cada vez mais, se tem investimento com produtos que envolvem esses tipos de materiais. Com todo esse capital aumentou-se o interesse eminente de pesquisa por parte de governos, indústrias e universidades. Além de ser base para o avanço da tecnologia, seu uso proporciona uma grande oportunidade de negócios para as empresas.

Atualmente é difícil estimar quantos produtos utilizam a nanotecnologia. Segundo o Projeto PEN (*Project on Emerging Nanotechnology*) da empresa Woodrow Wilson (EUA), que vem reportando informações voluntárias dos fabricantes do mundo todo, em 2005, o número de produtos informados era de 54. Em 2011 foram identificados cerca de 1300 produtos. Estima-se para 2020 que 3400 produtos vão utilizar a tecnologia envolvendo a nanotecnologia [2].

Dado ao aumento da produção de nanomateriais de todos os tipos, existe uma preocupação crescente, que precisa ser abordada, sobre seu contanto com o ambiente e os consequentes efeitos sobre a saúde dos ecossistemas.

Alguns trabalhos expressam que o contato desses materiais pode afetar o crescimento dos organismos que habitam no solo, como contaminar os reservatórios de água potável ao serem transportados em meio ao perfil do solo, chegando até as camadas mais baixas [3-6].

Sabe-se que o movimento dos nanomateriais no solo acontece devido aos processos de advecção, difusão e da dispersão mecânica. O entendimento desses processos de transporte, que ocorrem simultaneamente, é importante para estabelecer práticas de controle no uso de produtos que contenham esses materiais e entender seu movimento pelos canais do solo.

De acordo com teorias e técnicas de resoluções numéricas e o uso de recursos computacionais disponíveis, é possível, utilizando modelos de simulação, prever os riscos e os impactos que alguns poluentes inclusive os nanomateriais podem causar ao meio solo-água e as plantas.

Há uma grande quantidade de modelos que expressam o transporte de partículas, mas verifica-se a grande dificuldade em produzir um modelo que represente o fenômeno pelas

dificuldades encontradas devido ao grande número de parâmetros que são utilizados em sua construção.

Assim, o objetivo da pesquisa é desenvolver e avaliar um modelo computacional aplicado ao transporte de nanomateriais no solo por meio de soluções numéricas e equações diferenciais que expressam esse movimento. O modelo visa determinar e estimar a concentração de partículas que se encontram em diferentes profundidades em diferentes intervalos de tempo. Além disso este estudo fornecerá subsídios e informações para pesquisas posteriores sobre o movimento de nanomateriais no solo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Solo

O termo solo se refere a camada externa e agriculturável da superfície da terra, cuja origem é determinada através de processos físicos, químicos e biológicos da rocha, dando origem a um material natural, sólido e poroso, que abriga em seus poros quantidades variáveis de solução [7].

O solo é um meio homogêneo e complexo, produto de alteração da localização e da organização do material original (rocha, sedimento), sob ação da vida, da atmosfera e de trocas de energia que se manifestam. É constituído por diferentes quantidades de minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos, incluindo plantas, bactérias, fungos, invertebrados e outros animais [8,9].

São funções do solo sustentar a vida para pessoas, animais, plantas e outros organismos; manutenção dos nutrientes e do ciclo da água; proteger a água subterrânea; conservar as reservas minerais e materiais primas; produzir alimentos e além de ser meio para a manutenção socioeconômica existente no planeta [10].

2.1.1 As partes líquidas, sólidas e gasosas do solo

O solo é formado através de uma fase fluida (água e/ou gases) e de uma fase sólida. Pode-se dizer que solo é um conjunto de partículas sólidas que deixam espaços vazios entre si, sendo que estes vazios podem estar preenchidos com água, com gases (normalmente o ar), ou com ambos[11].

A fase sólida se constitui principalmente de minerais e de substâncias orgânicas de várias formas e tamanhos que são chamados de matriz do solo [12]. A fração mineral corresponde à ação vulcânica ou da desintegração das rochas através da ação física, química e biológica sob ação do sol, ventos e chuvas. A fração orgânica é constituída por organismos ativos como plantas e animais e seus respectivos estágios de decomposição [13]. As partículas sólidas variam em tamanho e em composição. Quanto ao tamanho, elas podem ser enormes ao passo que podem ser vistas ao olho nu, outras são pequenas que podem ter propriedades coloidais [14].

A parte líquida do solo é constituída por componentes orgânicos e sais minerais que preenchem algumas partes do solo, essa composição varia para cada tipo de solo. Estes são

absorvidas pelas plantas ou são transportadas para regiões de maiores profundidades. Assim para garantir uma maior produção vegetal a parte líquida deve ser reposta pela água das chuvas ou pela irrigação.

A fração gasosa corresponde a localização no espaço poroso onde há ausência de água. É constituída de ar com algumas modificações em relação ao ar atmosférico, variando através de uma grande quantidade de fatores. Em geral, quando a quantidade de O_2 diminui, a quantidade de CO_2 aumenta em relação ao ar na superfície do solo, em virtude das atividades biológicas que estão presentes no solo [14-16].

As fases líquida e gasosa são suplementares, isto é, na máxima presença de uma fase corresponde a ausência total de outra fase, sendo que a fração não ocupada por líquido será ocupada pela fase gasosa. Desse modo, a fase líquida pode estar presente nos espaços porosos, completamente ou parcialmente. No primeiro caso, é dito que o solo é saturado, no segundo não saturado. Combinando as duas fases pode se chegar a uma propriedade do solo denominada *porosidade total do solo*[17].

A Figura 1 abaixo mostra a representação dessas três fases relacionadas com a massa e o volume de cada fase.

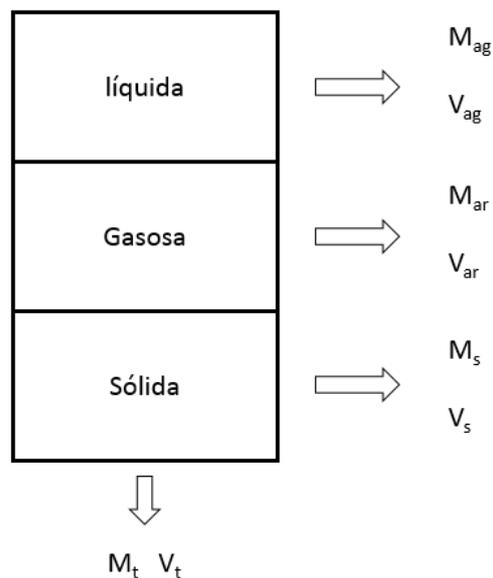


Figura 1 -Diagrama do solo demonstrando o sistema trifásico.

Dessa forma podemos obter as massas e os volumes para as três frações:

$$M_t = M_s + M_{ar} + M_{ag} \quad (2.1),$$

$$V_t = V_s + V_{ar} + V_{ag} \quad (2.2),$$

onde M_t é a massa total da amostra de solo, M_s a massa das partículas sólidas, M_{ag} a massa líquida no solo, M_{ar} é a massa de gás que é desprezível, ou seja, não ocupada por líquido ou sólido. O volume total da amostra é dado por V_t , V_s é o volume ocupado pelas partículas sólidas, V_{ag} pelo líquido e V_{ar} pelo gás.

2.1.2 Densidade dos sólidos (ρ_s) no solo

A definição de densidade dos sólidos é a razão entre a massa total e o volume total dos sólidos da amostra de solo [12]. Representando matematicamente esta expressão temos:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (2.3).$$

Sabe-se que no caso dos solos esta propriedade depende fortemente da composição e formação do solo. Ela varia muito pouco para vários tipos de solo e onde seu valor pode ser considerado o mesmo para a maioria dos solos sendo de 2,65 g/cm³ [14].

2.1.3 Densidade do solo (ρ)

É a relação entre a massa das partículas sólidas M_s e o volume total da amostra V_t , (onde a parcela ocupada pelos poros que podem ser preenchidos por ar ou líquido, deve ser considerada). Esta definição pode ser expressa matematicamente por:

$$\rho = \frac{M_s}{V_t} \quad (2.4).$$

Desse modo, a densidade do solo pode ser um índice que mede o grau de compactação do solo, visto que uma determinada parcela ou volume de solo quando compactado pode ocupar um espaço menor, isto afeta sua estrutura, arranjo, o volume dos poros e o processo de retenção da água [12].

2.1.4 Porosidade do solo (ϵ)

A porosidade é uma propriedade importante para a caracterização do solo. Ela representa a fração (volume) de poros contidos numa determinada amostra que pode ser

representado na Figura 2. A porosidade pode ser escrita, em termos da densidade do solo e da densidade dos sólidos do solo, por:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \quad (2.5).$$

Dessa forma, quanto maior ρ menor vai ser valor de ε .

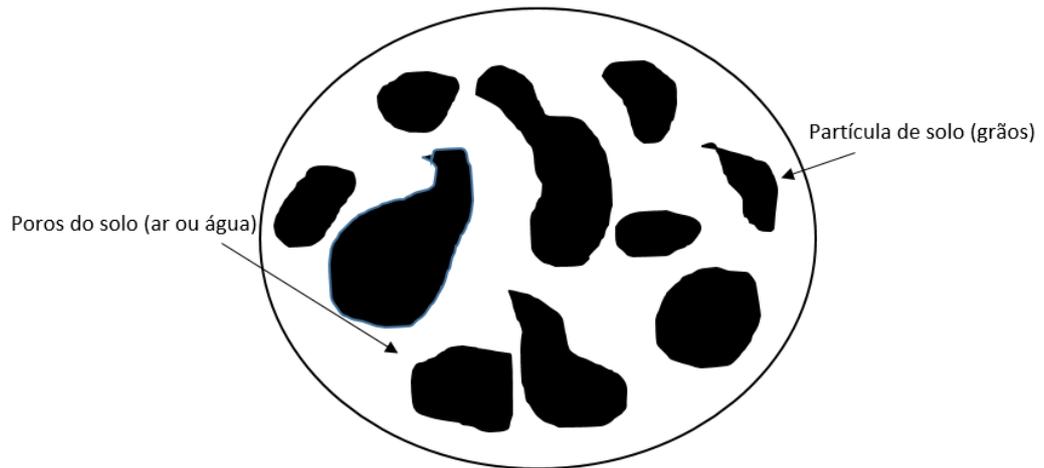


Figura 2 - Representação esquemática da porosidade do solo.

2.1.5 Umidade do solo

É a propriedade que define a quantidade de água presente no solo [12]. Esta grandeza pode ser expressa de duas formas:

a) *umidade à base de peso* (u): que envolve a massa líquida e a massa sólida do solo:

$$u = \frac{M_{ag}}{M_s} \quad (2.6),$$

s Equações (2.1) e (2.2).

b) *umidade à base de volume* (θ): que envolve o volume líquido e o volume total do solo:

$$\theta = \frac{V_{ag}}{V_T} \quad (2.7),$$

nas Equações (2.1) e (2.2).

2.2 Modelos que representam o transporte de solutos no solo

O modelo que representa o transporte de água e solutos no solo é importante para compreender e reduzir a poluição das águas subterrâneas e superficiais. A possibilidade de prever o movimento de partículas ou solutos no solo, permite uma economia de tempo e de recursos financeiros, os quais seriam gastos com técnicas experimentais de detecção [18]. Contudo, devido ao grande número de variáveis torna-se difícil avaliar e representar o transporte destes no solo para diversas situações.

Podemos citar alguns modelos: HYDRUS, LEACHM, RZWQM e os brasileiros desenvolvidos por Oliveira (1999) e por Costa (1998), cujas especificações estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais características e funções de modelos que representam o transporte de soluto ou partículas no solo.

Modelo	Ano	Principais Características e funções	Referência
HYDRUS	1996	É um modelo unidimensional construído para simular o transporte de solutos e fluxo de água no solo. Foi projetado através de elementos finitos e de equações para convecção e dispersão para o movimento de sais no solo.	[19]
LEACHM	1996	Também usa equações de convecção e dispersão, mais seu uso é indicado apenas para solos homogêneos, que dificulta situações de campo. Entretanto esse modelo se tornou pouco sensível a variações de densidade e da condutividade hidráulica do solo.	[20]
RZWQM (Root Zone Water Quality Model)	1998	Foi projetado para simular o transporte e o fluxo de água no solo. É baseado em teorias químicas cujas equações são controladas por equações químicas, onde os componentes são regidos pela temperatura, PH, umidade e elementos que expressam a população de microrganismos no solo.	[21]

Oliveira, L.F.C.	1999	Desenvolveu um modelo para simular o transporte de água e solutos no solo pelo método por diferenças finitas. O modelo apresenta desvio menor do que resultados experimentais.	[22]
SIMASS	1998	Construiu um modelo tridimensional capaz de simular o transporte água e solutos no solo em regime não permanente. Esse modelo foi testado com sucesso em solo saturado.	[23]

2.3 Transporte de nanomateriais no solo

O transporte de nanomateriais no solo é feito através da inserção do nanomaterial com o fluido que se movimenta através dos poros do solo, onde, em sua maior parte o regime de escoamento é sempre laminar, sendo apenas turbulento nas discontinuidades aparentes devido à fratura da estrutura física do solo [24].

Para representar um modelo de transporte é necessário entender os processos ou fenômenos que estão envolvidos neste deslocamento. Para o caso dos nanomateriais que não sofrem nenhum tipo de reação química e deposição no solo, devemos considerar os processos de advecção e de dispersão hidrodinâmica, que englobam por sua vez os fenômenos de difusão molecular e de dispersão mecânica.

2.3.1 Advecção

Advecção consiste no transporte de um material ou energia através de um fluido em movimento, onde estes se deslocam no mesmo sentido e direção das linhas de fluxo com velocidade igual a velocidade média do fluido percolante [24,25].

Nesse processo o soluto é conduzido pela água em movimento. Na movimentação dos materiais que não interagem com o meio poroso, a velocidade com que ele é conduzido é igual à velocidade média da água, sem que a concentração seja alterada.

Conforme Queiroz (2002), este é o mecanismo de transporte para fluidos livres em movimento como ventos, rios e oceanos. Neste tipo de movimento o fluido se movimenta por uma região ocupada por partículas sólidas, fenômeno que acontece principalmente em meios

permeáveis como rochas fraturadas, areias e argilas [26].

2.3.2 Dispersão Hidrodinâmica

Dispersão hidrodinâmica é a união de dois mecanismos que espalham o contaminante, a difusão e a dispersão mecânica. A difusão é o processo pela qual a mobilidade de uma molécula se dá através do grau de agitação do meio em que ela se encontra, contudo, se movimentam aleatoriamente tendendo uniformizar sua distribuição por todo o fluido. O processo de dispersão mecânica é o espalhamento de materiais dentro de um fluido em movimento pelos canais do solo. Este fenômeno está ligado a tortuosidade e a geometria, na qual faz com que determinadas partes do fluido se movam mais rápidas do que outras, gerando assim diferenças de concentrações em determinadas partes do solo [24].

Estes processos são responsáveis pelo espalhamento dos nanomateriais pelos poros do solo, fazendo com que o poluente ocupe um volume maior do que se existisse com o processo de advecção, contudo, o gradiente de concentração decresce quando a frente de molhamento se move [27,28].

2.3.2.1 Difusão

A difusão molecular é o processo na qual os constituintes moleculares e iônicos se movem na direção do gradiente de concentração. As moléculas e íons tendem a se movimentar de uma região de maior para o de menor concentração, sempre visando o equilíbrio da distribuição do soluto no solvente [24].

Entretanto, a mobilidade dessas moléculas se dá através da agitação térmica no meio em que os nanomateriais se encontram, tendendo a uniformizar esta distribuição por todo o líquido que na qual estão inseridas. Sendo assim, o aumento da temperatura torna a difusão mais rápida [24].

Podemos representar o processo de difusão através da Figura 3, onde (a) representa o deslocamento do soluto em quatro instantes de tempo. Nesse intervalo o soluto ocupa todo o volume e em (b) o gráfico concentração em função do tempo tempo na qual demonstra a diminuição do gradiente de concentração para cada instante de tempo.

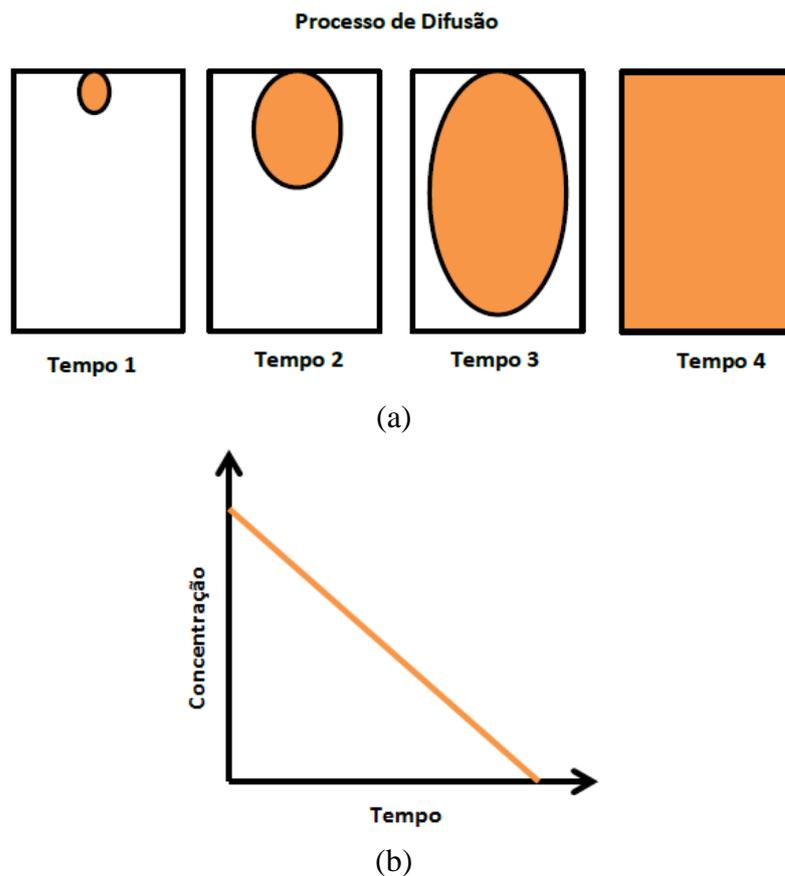


Figura 3 - Representação gráfica do processo de difusão.

2.3.2.2 Dispersão Mecânica

Este fenômeno causa o espalhamento de solutos devido às variações de velocidade dentro do meio poroso. As principais causas da dispersão mecânica acontece quando o fluido não apresenta a mesma velocidade constante igual à velocidade de advecção. Dessa forma partes do fluido vão se movimentar e contaminar mais do que outras partes em diferentes localidades. Em uma escala microscópica, o fenômeno de dispersão mecânica resulta de três mecanismos básicos. O primeiro ocorre em canais individuais, devido a rugosidade da superfície dos poros, moléculas mais próximas dos grãos se movimentam mais lentamente, conforme representado na Figura 4 (a). O segundo depende do tamanho dos poros, a velocidade da água depende do seu contato com a superfície, visualizada na Figura 4 (b). O terceiro está relacionado com a tortuosidade, é representada na Figura 4(c) que determinará a trajetória da água [28,29].

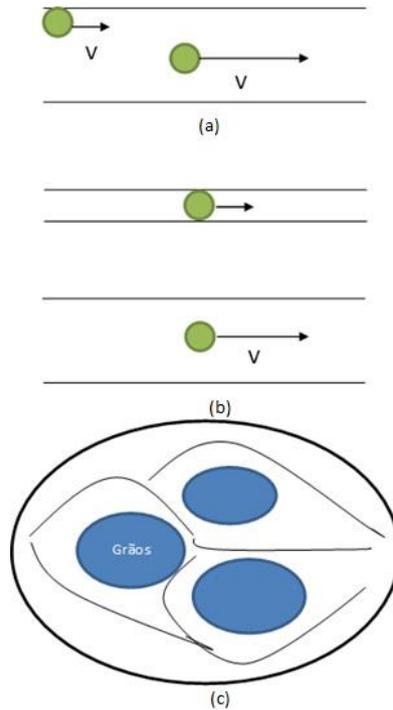


Figura 4 - Processo de dispersão mecânica.

2.4 Lei de Fick

A taxa de difusão de massa de uma espécie em meio estacionário em uma determinada direção é proporcional ao gradiente de concentração. Essa relação foi proposta por Adolf Eugen Fick em 1855, é conhecida como Lei de Fick e pode ser expressa da seguinte forma:

$$\boxed{\text{Fluxo de massa}} = \boxed{\text{Constante de proporcionalidade}} \times \boxed{\text{Gradiente de Concentração}}$$

Figura 5 – Representação Esquemática da Lei de Fick.

A concentração de uma espécie em uma solução pode ser definida de várias maneiras como densidade, fração de massa, concentração molar e fração molar. Portanto, a formulação mais adequada da Lei de Fick para uma mistura em duas espécies em uma direção é dada por [31]:

$$\phi_D = -D(\nabla c) \quad (2.8),$$

onde ϕ_D é quantidade de massa que percorre um volume de solo, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e ∇c é o gradiente de concentração.

2.5 Equações de transporte

Neste trabalho o transporte de nanomateriais no solo será feito considerando o movimento unidimensional na direção da coordenada X. Além disso, consideramos que o deslocamento dos nanomateriais será dado pelos fenômenos de advecção e dispersão hidrodinâmica. O termo fluxo se refere a quantidade de massa que está sendo transportada através de um volume de solo em determinado instante de tempo.

Definimos o fluxo advectivo (Φ_A) como uma relação de proporcionalidade, entre:

$$\Phi_A = qC \quad (2.9),$$

onde: Φ_A é o fluxo advectivo ($M L^{-2} T^{-1}$), q é fluxo da solução ou do líquido contendo os nanomateriais ($L T^{-1}$).

O fluxo por difusão, pode ser expresso de forma semelhante a Primeira Lei de Fick, por:

$$\Phi_D = -D_D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.10),$$

em que: Φ_D é fluxo difusivo ($M L^{-2} T^{-1}$), D_D coeficiente de difusão molecular da partícula na água ($L^2 T^{-1}$) e $\frac{\partial C}{\partial x}$ é o gradiente de concentração ($M L^{-4}$) referente a coordenada X.

Na fase líquida, o coeficiente de difusão geralmente é menor do que o coeficiente de difusão em água pura (D_0) [31]. A fase líquida ocupa apenas uma parte do solo, sendo que no estado de saturação esse volume é igual a porosidade do solo. Conforme Reichardt (1996) na referência 33, os poros dos solos são tortuosos, tal que o comprimento do caminho percorrido pelo soluto na solução do solo é significativamente maior que uma aparente linha reta a ser percorrido pelo nanomaterial em um meio contendo água[32].

Para um solo não saturado, quando a umidade diminui, a fração de volume contendo a fase líquida também diminui, conseqüentemente, a tortuosidade do solo aumenta. Levando isso em conta, o coeficiente de difusão pode ser estimado por:

$$D_D = D_0 \tau \quad (2.11),$$

onde: D_D é o coeficiente de difusão molecular na solução no solo ($L^2 T^{-1}$) e τ é o fator de tortuosidade (adm.).

O cálculo necessário para se estimar a tortuosidade é proposta por Millington & Quirk (1961) [34].

$$\tau = \frac{\theta^{10/3}}{\theta_s^2}, \quad (2.12)$$

onde: θ é o teor de água no solo ou umidade volumétrica (L^3L^{-3}) e θ_s é o teor de água em solo saturado (L^3L^{-3}).

A concentração referente apenas a fase líquida em um volume de solo pode ser encontrada substituindo a equação (2.11) na equação (2.10), assim obtemos:

$$\phi_D = -D_D\theta \frac{\partial C}{\partial X} \quad (2.13).$$

Pela semelhança entre os processos de difusão e dispersão mecânica, a equação que descreve o movimento dispersivo de solutos no solo pode ser escrita como:

$$\phi_M = -D_M\theta \frac{\partial C}{\partial X} \quad (2.14),$$

em que: ϕ_M é o fluxo dispersivo ($M L^{-2} T^{-1}$) e D_M é o coeficiente de dispersão mecânica ($L^2 T^{-1}$).

Ao contrário da difusão molecular que só ocorre em condições estáticas e dinâmicas da solução, a dispersão mecânica ocorre apenas em condições dinâmicas, quando há movimento da solução. Quando a velocidade da solução for muito alta, o efeito da dispersão mecânica poderá exceder e muito o efeito da difusão [35]. O coeficiente de dispersão mecânica pode ser escrito em termos da velocidade da solução no meio como:

$$D_M = \alpha v^n \quad (2.15),$$

onde, α é a dispersividade (L), v é a velocidade média de escoamento da solução no solo (L T^{-1}) e n parâmetro que depende da geometria do solo (adm.).

O valor da dispersividade depende do problema apresentado. Em coluna de solo, apresentados em laboratório, este valor varia entre 0,5 e 2,0 cm, para condições de campo, este valor pode variar entre 5 e 20 cm [36].

A velocidade média de deslocamento pode ser definida em termos do fluxo da solução e da umidade volumétrica definida por θ :

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (2.16).$$

Por apresentarem efeitos semelhantes, os coeficientes de difusão molecular e o coeficiente de difusão mecânica são termos com propriedades aditivas e o resultado dá-se o nome de coeficiente de dispersão hidrodinâmica [21], ou seja:

$$D = D_D + D_M \quad (2.17),$$

em que, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($L^2 T^{-1}$).

O fluxo total pode ser representado pela soma dos termos referente ao fluxo advectivo e ao fluxo referente a dispersão hidrodinâmica ou também chamado de fluxo dispersivo, desconsiderando a fase gasosa, contudo, obtemos:

$$\phi_{Total} = \phi_A + \phi_D + \phi_M \quad (2.18).$$

Combinando as Equações (2.07), (2.11), (2.12) e (2.15), obteremos a equação diferencial que representa o movimento do soluto no meio poroso:

$$\phi_{Total} = -D\theta \frac{\partial C}{\partial X} + qC \quad (2.19).$$

As equações que foram apresentadas até aqui, podem ser utilizadas para descrever o transporte de nanomaterials no solo apenas para estados estacionários. As equações diferenciais que descrevem o transporte para problemas transientes são obtidas através da lei de conservação da massa, conforme a equação da continuidade.

Considerando o soluto que se move na direção X , por unidade de área e tempo, conforme a Figura 6, a quantidade de massa que entra na face esquerda (M_E) é dada por:

$$M_E = \phi_{Total} \Delta y \Delta z. \quad (2.20).$$

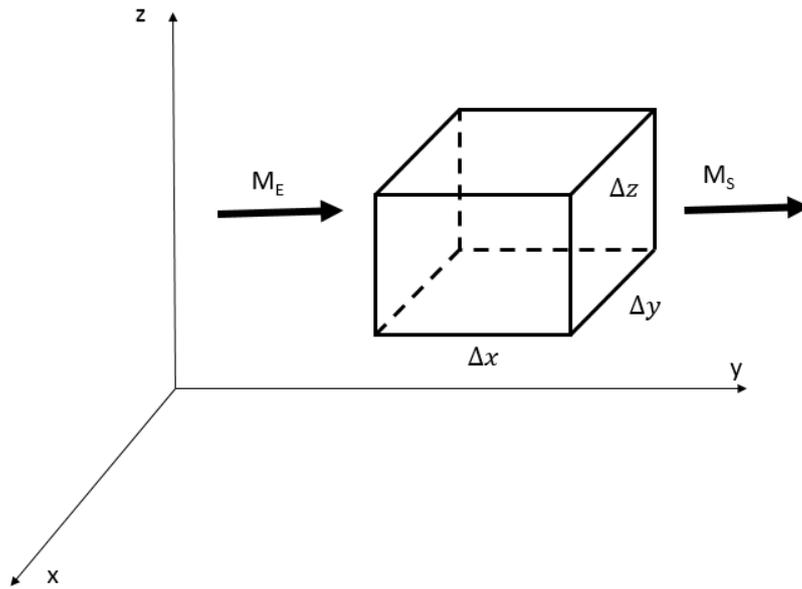


Figura 6 -Representação de um fluxo de massa em um elemento de solo.

E a quantidade de massa que sai (M_S) do elemento de volume, ou seja, após atravessar todo o volume, pela face oposta é:

$$M_S = \left[\phi_{\text{Total}} + \left(\frac{\partial \phi_{\text{Total}}}{\partial x} \Delta x \right) \right] \Delta y \Delta z \quad (2.21).$$

Contudo, há mudança da quantidade de soluto dentro do volume de controle, na unidade de tempo e na direção X, e pode ser expressa por:

$$M_E - M_S = \phi_{\text{Total}} \Delta y \Delta z - \left[\phi_{\text{Total}} + \left(\frac{\partial \phi_{\text{Total}}}{\partial x} \Delta x \right) \right] \Delta y \Delta z = - \frac{\partial \phi_{\text{Total}}}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2.22).$$

Substituindo a Equação (2.19) em (2.22), obteremos:

$$M_E - M_S = \frac{\partial}{\partial x} \left(D\theta \frac{\partial C}{\partial x} - qC \right) \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2.23).$$

Desconsiderando a fase gasosa, a quantidade de líquido mais nanomateriais armazenada dentro do volume de controle é igual a $(\theta C + \rho S) \Delta x \Delta y \Delta z$, onde S é a concentração adsorvida, representando a quantidade de soluto que fica retida no solo. A taxa de variação do soluto dentro

do volume de controle pode ser dado por:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(\theta C + \rho S)\Delta x \Delta y \Delta z] = \frac{\partial}{\partial x} \left(D\theta \frac{\partial C}{\partial x} - qC \right) \Delta x \Delta y \Delta z. \quad (2.24).$$

Pelo princípio de conservação da massa, a massa transferida para dentro do volume de controle menos a massa que sai dentro do volume de controle por unidade de tempo é igual a taxa de variação da massa dentro do volume de controle na unidade de tempo. Conforme a Equação (2.24), tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C + \rho S) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D\theta \frac{\partial C}{\partial x} - qC \right). \quad (2.25).$$

Considerando a sorção linear como sendo $S = kC$, onde k é coeficiente de partição ($L^3 M^{-1}$) [37-39], e o escoamento permanente (q constante) em um perfil homogêneo de solo não saturado, a Equação (2.25) reduz-se a:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.27).$$

Em que R é o fator de retardamento e é definido por:

$$R = 1 + \frac{\rho k}{\theta} \quad (2.28)$$

Para o caso tridimensional, a Equação (2.27) pode ser expandida:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - v \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right). \quad (2.29)$$

2.6 Diferenças finitas

Por se tratar de uma equação diferencial, o transporte de nanomateriais no solo pode ser representado através de métodos numéricos. Esses métodos são usados preferencialmente se a solução de um problema envolve uma grande quantidade de cálculos ou onde não é possível de ser obtida analiticamente [40,41].

No esquema da Figura 7 abaixo temos a representação de como é feita a solução numérica de uma equação diferencial através do método por diferenças finitas.

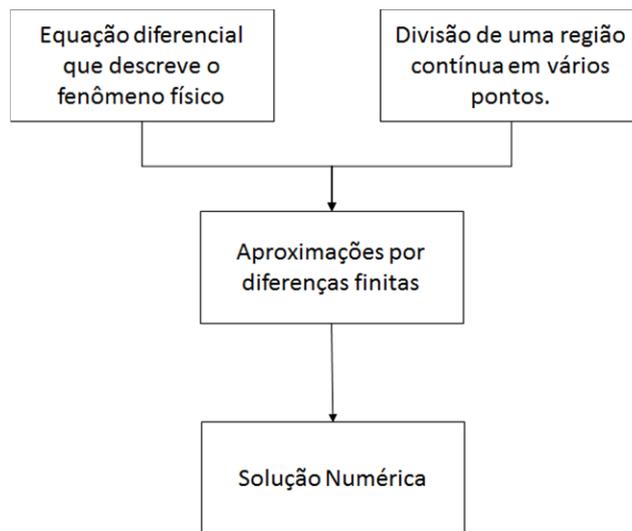


Figura 7 – Esquema do processo de discretização por diferenças finitas.

Considerando um modelo implementado através de métodos numéricos, é conveniente determinar a região e suas condições de contorno e as equações que descrevem o problema físico a ser considerado. Neste tipo de implementação não podemos obter uma solução numérica para uma região contínua, assim seu domínio pode ser dividido em pontos discretos. Dessa forma através do modelo baseado em métodos numéricos, em conjunto com as condições iniciais e de contorno, podemos encontrar as propriedades e características da situação que está sendo analisada.

.Tendo isso em mente, dizemos que a solução numérica de uma equação diferencial parcial em uma região R implica na determinação dos valores para uma variável dependente em cada ponto dessa mesma região, ou seja, a solução é obtida em pontos [40]. A Figura 8 representa uma região contínua R , discretizada, ou seja, dividida em um conjunto de pontos, esses se localizam nas intersecções das linhas verticais e horizontais, separados por uma distância Δx e Δy .

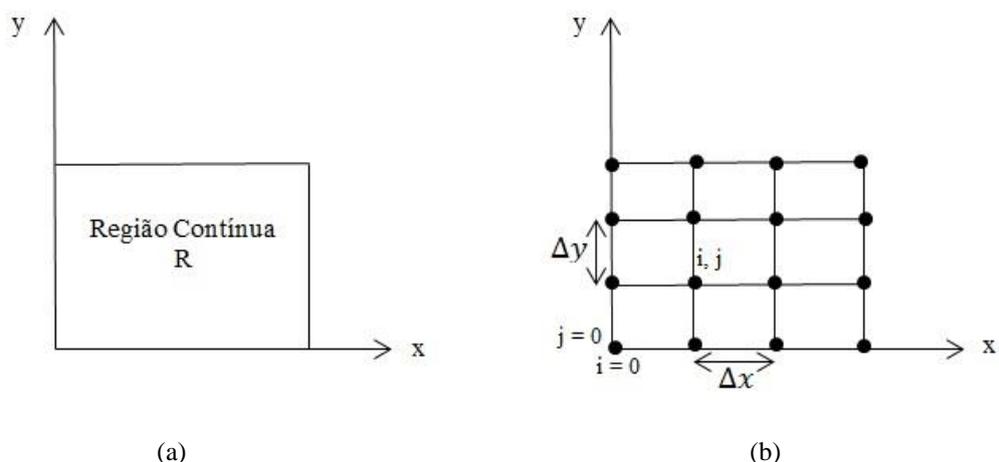


Figura 8 - Região Contínua e discretizada.

Dessa forma podemos encontrar expressões que podem ser manipuladas em função dos pontos discretos, sendo que essas expressões recebem o nome de aproximações por diferenças finitas. O resultado final desse processo é uma expressão algébrica, denominada equação de diferenças finitas, sendo que essa equação é escrita para cada ponto da região discretizada em que se deseja calcular a solução do problema.

Matematicamente, podemos representar as aproximações por diferenças finitas como o inverso do limite utilizado para obter a derivada de uma função $f(x)$. Sabendo que a definição de derivada de uma função $f(x)$ contínua é:

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}. \quad (2.30)$$

O lado direito da equação representa uma aproximação de diferenças finitas para $\frac{df(x)}{dx}$ sem levarmos em conta o limite da expressão. Usando dois valores para $f(x)$ em uma distância h , a expressão representa uma aproximação para a primeira derivada de $f(x)$.

As aproximações por diferenças finitas podem ser obtidas de várias maneiras, sendo a mais comum através do método em expansão em série de Taylor para a obtenção da derivada primeira e derivada segunda de $f(x)$. Na Tabela 2, temos a representação para cada derivada à forma discretizada por diferenças finitas.

Tabela 2 - Resumo das discretizações necessárias para determinar a solução numérica de uma equação diferencial.

<i>Discretização</i>	<i>Fórmulas</i>
<i>Diferenças Progressivas</i>	$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right _i = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + O(\Delta x)$
<i>Diferenças Atrasadas ou Regressivas</i>	$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right _i = \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x)$
<i>Diferenças Centrais</i>	$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right _i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2$
<i>Aproximações de Segunda Ordem</i>	$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right _i = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2$
<i>Método de Euler Explícito (Discretização Temporal)</i>	$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right _i^p = \frac{f_i^{p+1} - f_i^p}{\Delta t} + O(\Delta t)$
<i>Método de Euler Implícito (Discretização Temporal)</i>	$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right _i^{p+1} = \frac{f_i^{p+1} - f_i^p}{\Delta t} + O(\Delta t)$

Fonte: A. FORTUNA. Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos. São Paulo. Editora Edusp, 2000. Referência [39].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção do modelo que representa o transporte de nanomateriais no solo foi necessário seguir alguns procedimentos que são representados pela Figura 9 abaixo:

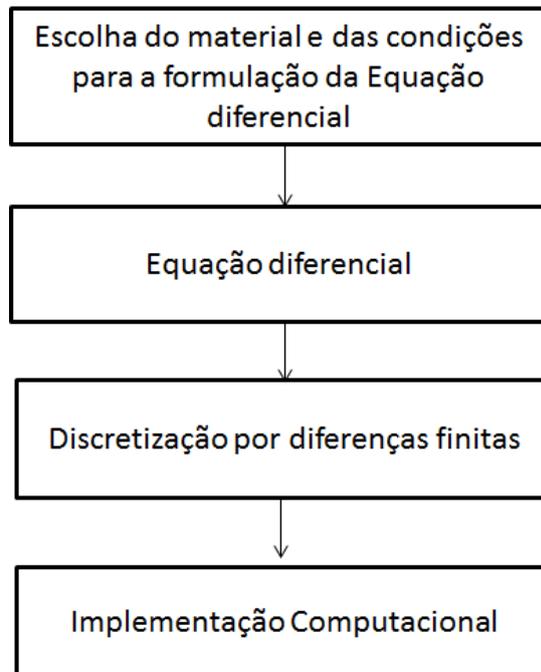


Figura 9 – Esquema representativo da metodologia utilizada para determinação da solução numérica e implementação Computacional.

A formulação da equação diferencial que representa o transporte, foi construída a partir de um estudo dos fenômenos físicos que acontecem no deslocamento de nanomateriais que são transportados pela água em diferentes regiões do solo. Assim cada fenômeno deu sua contribuição na equação de transporte (2.29), obtida no item 2.5 deste trabalho.

Lembrando que os fenômenos atribuídos ao modelo foram a advecção e a dispersão hidrodinâmica, e foi considerado que o nanomaterial não sofre nenhum tipo de reação química ou deposição com o solo, interessando somente a localização desses para diferentes profundidades.

Para representar computacionalmente esta equação diferencial fez-se necessário a obtenção de sua solução numérica que está representada pela Equação (A.08) desenvolvida no Apêndice A.

$$\begin{aligned}
c_{(i,j,k)}^{p+1} = & \frac{D\Delta t}{R} \left[\left(\frac{c_{(i+1,j,k)}^p - 2c_{(i,j,k)}^p + c_{(i-1,j,k)}^p}{(\Delta x)^2} \right) + \left(\frac{c_{(i,j+1,k)}^p - 2c_{(i,j,k)}^p + c_{(i,j-1,k)}^p}{(\Delta y)^2} \right) \right. \\
& \left. + \left(\frac{c_{(i,j,k+1)}^p - 2c_{(i,j,k)}^p + c_{(i,j,k-1)}^p}{(\Delta z)^2} \right) \right] \\
& - \frac{v\Delta t}{R} \left[\left(\frac{c_{(i+1,j,k)}^p - c_{(i-1,j,k)}^p}{2\Delta x} \right) + \left(\frac{c_{(i,j+1,k)}^p - c_{(i,j-1,k)}^p}{2\Delta y} \right) \right. \\
& \left. + \left(\frac{c_{(i,j,k+1)}^p - c_{(i,j,k-1)}^p}{2\Delta z} \right) \right] + c_{(i,j,k)}^p \tag{A.08}
\end{aligned}$$

O método computacional utilizado foi aproximação por diferenças finitas, capaz de representar a concentração em diferentes pontos do volume de solo que está sendo analisado.

Na Equação (A.08), podemos observar que a concentração c de cada célula receptora de índices i, j, k (relacionados, respectivamente, as coordenadas x, y, z , de acordo com as formulações de diferenças finitas utilizadas) e no tempo presente de índice $(p + 1)$ depende dos valores da concentração da própria célula e das células vizinhas a ela em um instante de tempo anterior ou passado de índice p . Esta condição é exemplificada pela Figura 10. A concentração da célula A com coordenadas (i, j, k) no instante de tempo presente $(p + 1)$, depende da concentração das células vizinhas B, C, D, E, e as localizadas acima F e abaixo G e dela mesma no instante de tempo passado (p) .

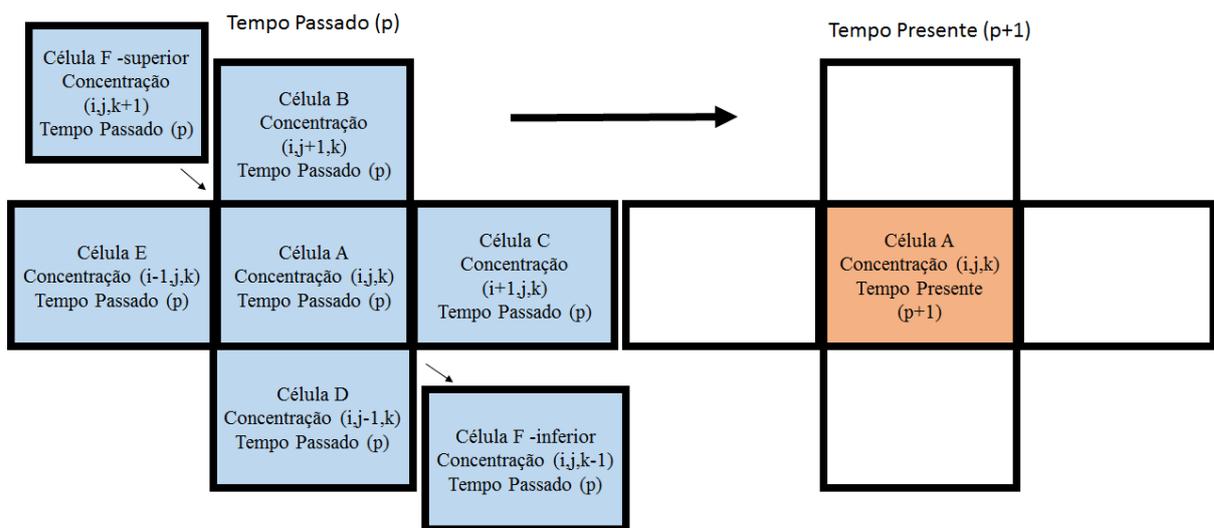


Figura 10 - Representação esquemática do processo de transferência de massa de uma célula com índices (i,j,k) .

Neste tipo de modelo, o transporte de nanomateriais de uma determinada fonte, foi formado através de incrementos temporais (p). Assim cada célula teve valores para as concentrações se alterando em cada instante de tempo Δt .

Como a nanopartícula se dispersa por todo um volume definido nas direções x, y, z ou, respectivamente, na maneira indicial i, j, k , foram atribuídas algumas condições para que os valores das concentrações das células localizadas nas fronteiras (ou seja, nas extremidades, nos vértices, nas arestas e nas faces do volume total analisado) fossem calculados de forma aproximada. Assim ao invés de utilizar o valor da concentração inexistente da célula vizinha no tempo passado na Equação (A.08) nas células da fronteira, utilizou-se o valor da concentração como sendo nula no instante de tempo passado ($\bar{c}_{(i,j,k)}^p$). Com isto a área de modelagem passou a ter uma dimensão limitada. A Figura 11 demonstra o processo de construção das condições de fronteira do volume analisado. As setas indicam a posição onde não há células, assim a concentração nestas localizações recebem valores iguais a zero.

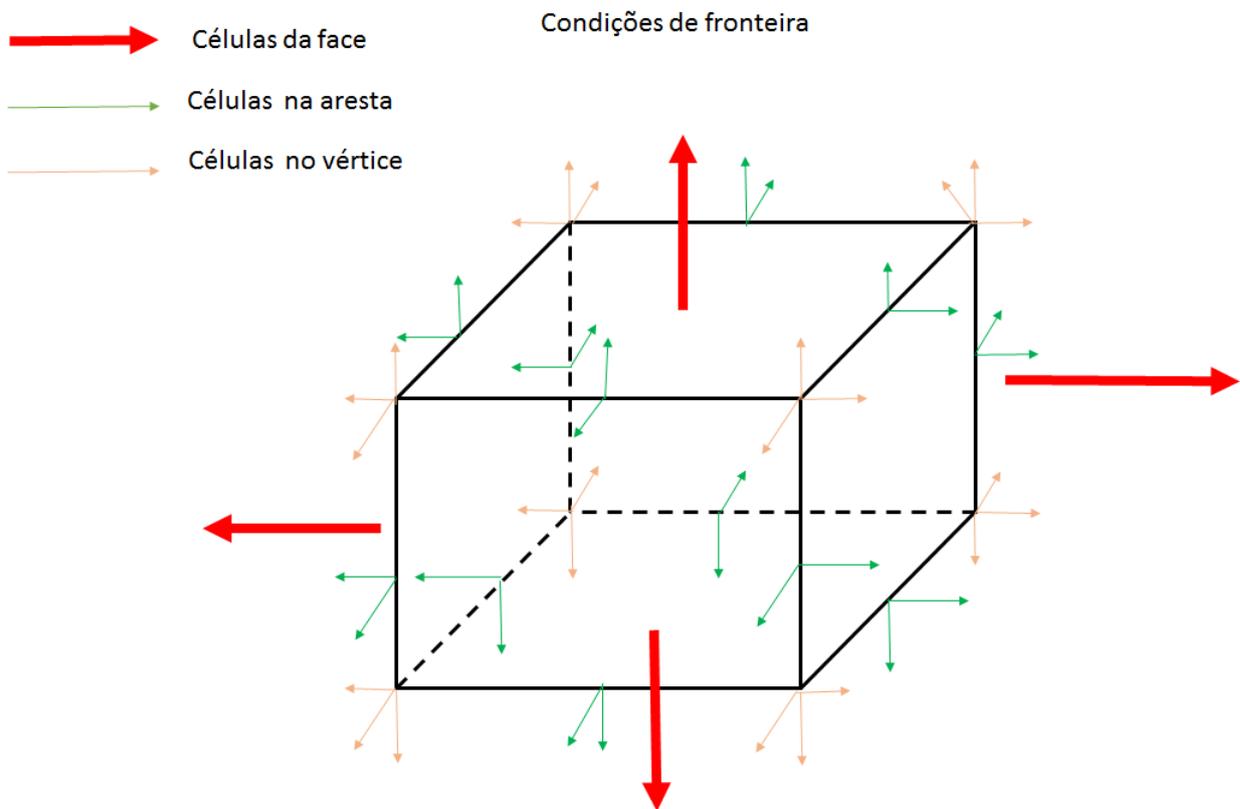


Figura 11 - Esquema representando a construção das condições de fronteira.

Para os valores da concentração das células no instante inicial de análise foram estabelecido valores nulos, com exceção das células onde se localizavam a fonte, onde os valores das concentrações foram tomados iguais à taxa de emissão do nanomaterial multiplicado pela quantidade de tempo Δt , e o resultado dividido pelo volume da célula. Nos tempos posteriores, ou seja, de valores iguais a $p\Delta t$, com $p > 1$, somente foi atribuído uma condição de geração para as células onde se localiza a fonte e para todas as células do volume analisado, foi respeitada a Equação (A.08) com as devidas restrições para as células de fronteiras.

O modelo que representa o transporte de nanomateriais no solo foi feito no ambiente de programação *Scilab*, sendo também seguidos alguns protocolos, tal como estabelecer os parâmetros iniciais de processamento, emissão da fonte, dimensão da área analisada e alguns fatores próprios do tipo de solo que será analisado e também de alguns parâmetros de transporte que depende da característica do nanomaterial analisado. As distâncias entre cada ponto receptor que compõe a malha computacional foram estabelecidas iguais, ou seja, $\Delta x = \Delta y = \Delta z$. Na Figura 12 é apresentada uma representação das principais etapas de processamento da implementação computacional do modelo de transporte.

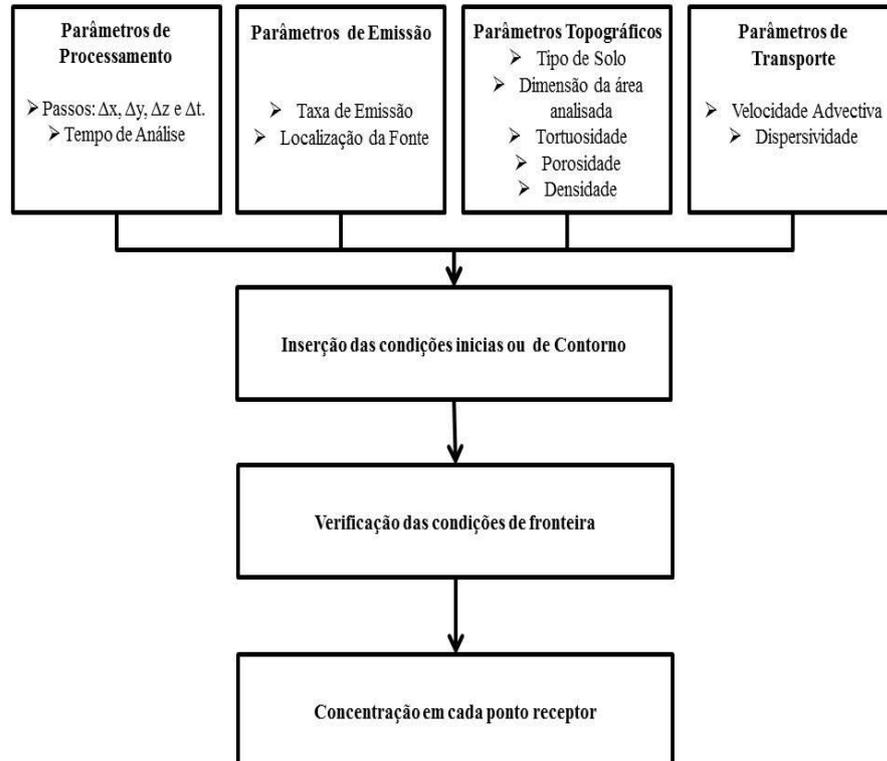


Figura 12 - Procedimentos realizados na implementação computacional.

A implementação possibilita ao usuário determinar a concentração para diferentes camadas de solo, ou para diferentes profundidades. Os resultados serão expressos através de duas formas: através de arquivos *Excel (xls)* que apresentará os valores das concentrações nas coordenada X e Y (comprimento e largura do terreno analisado) para cada nível (índice k) que corresponde a profundidade e pela representação gráfica, neste é possível visualizar a área de contaminação e determinar a concentração máxima obtida em determinado nível.

O tempo de simulação é o intervalo temporal de análise de uma fonte que emite nanomateriais ao solo. As coordenadas X e Y representam o comprimento e largura, permitindo a visualização da contaminação da área do terreno analisado.

Como as células receptoras se encontram dentro do elemento de volume formado por Δx , Δy , Δz , nesta profundidade se encontra a fonte emissora, ou seja, ela está localizada dentro do volume de solo que está sendo analisado. Assim permite dizer que essa concentração está no interior do solo há uma profundidade de 0,0625 m.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Parâmetros utilizados para a simulação computacional

Os parâmetros de transporte podem ser determinados através de experimentos feitos em laboratório como ensaios de coluna, ensaios de difusão, método de massa acumulada e análises através de soluções numéricas e analíticas [42-44].

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros utilizados para a simulação computacional neste trabalho. Os valores referentes aos parâmetros de transporte são valores que dependem do material que vai ser transportado pela água sendo o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o fator de retardamento. O valor da velocidade da água nos poros ou também velocidade advectiva depende das características do solo que vai ser analisado, como porosidade, tortuosidade e compactação, dessa forma torna-se difícil construir um modelo que seja semelhante com o problema físico real, assim nestes casos, temos apenas uma aproximação.

Ainda não há na literatura parâmetros de transporte especificamente para nanomateriais, assim nesta pesquisa foram retirados valores de pesquisas experimentais dos metais Manganês (Mn) e do Zinco (Zn), através de resultados proposto por Azevedo et al. (2005) [45].

Tabela 3 - Parâmetros utilizados na simulação computacional para o tipo de solo Latossolo Compactado.

Parâmetros	
Parâmetros de Transporte	Valores
Coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) –Manganês	$8,64 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
Coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) –Zinco	$6,42 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
Retardamento (R) – Manganês	18,76 adimensional
Retardamento (R)-Zinco	27,05 adimensional
Velocidade da Água nos Poros	$1,667 \times 10^{-4} \text{ m/s}$
Parâmetros da fonte Emissora	
Valores	
Dimensão da fonte no eixo x	0,125 m
Dimensão da fonte no eixo y	0,125 m
Dimensão da fonte no eixo z	0,125 m
Número de Células da fonte no eixo x	1
Número de Células da fonte no eixo y	1
Número de Células da fonte no eixo z	1
Taxa de emissão	1 g.s/m^3

Parâmetros referente as dimensões da área modelada	Valores
Delta X	0,125 m
Delta Y	0,125 m
Delta Z	0,125 m
Distância no eixo x anterior a fonte	10 m
Distância no eixo x posterior a fonte	10 m
Distância no eixo y anterior a fonte	10 m
Distância no eixo y posterior a fonte	10 m
Distância no eixo z anterior a fonte	0 m
Distância no eixo z posterior a fonte	10 m
Parâmetros temporais	Valores
Delta T	1 s
Tempo de Análise	3600 s (1 hora) 36000 s (10 horas)

4.2 Simulação do nanomaterial de manganês com tempo de simulação de 1 hora

A Figura 13 representa o Mn sendo transportado pela água na profundidade de 0,0625 m. A representação gráfica fornece a área ocupada pela frente de contaminação e os valores para concentração, onde, neste caso chegam a 18 g/m³.

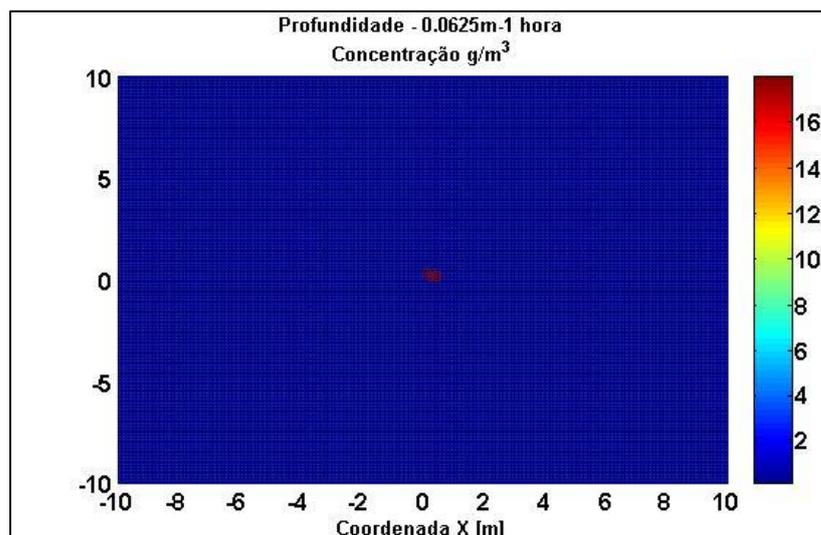


Figura 13 - Representação da concentração de manganês no solo com o tempo de simulação de 1 hora com profundidade de 0,0625 m.

A Figura 14 representa a concentração em 1,0625m de profundidade para o tempo de simulação de 1 hora, onde a mesma chega a 0,40 g/m³. Verifica-se um aumento na dimensão

na área contaminada. Observa-se que quanto maior o tempo de simulação maior é área contaminada pelo Mn.

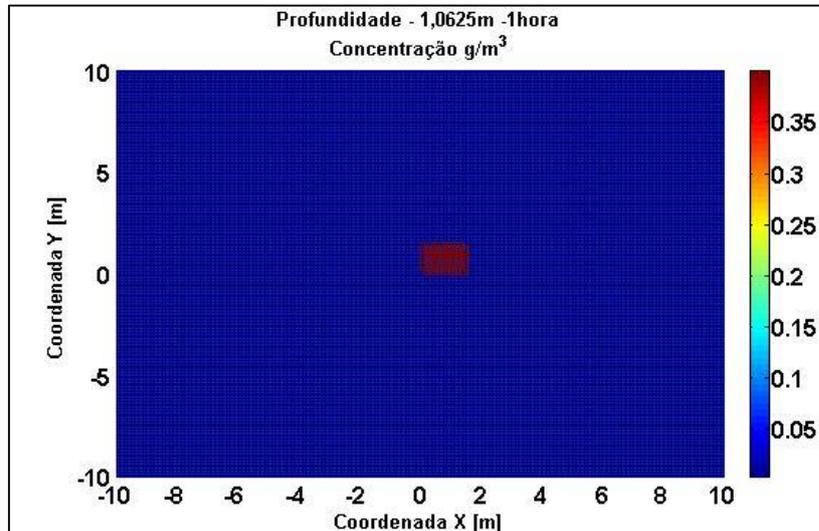


Figura 14 - Representação da concentração de manganês no solo com o tempo de simulação de 1 hora com profundidade de 1,0625 m.

Na Figura 15 se apresenta os valores para a concentração de Mn até 9,0625m de profundidade com coordenadas X e Y sendo 0,125 m, conforme a simulação realizada. Esses dados foram retirados do arquivo Excel(*xls*) onde é possível encontrar a concentração, neste caso de Mn, para diferentes profundidades e em todas as coordenadas X e Y. A maior concentração é ocupada pela camada ou *índice k* onde está localizada a fonte com 18 g/m^3 e na profundidade de 1,0625 m a 9,0625m a concentração está entre 0 e $0,4 \text{ g/m}^3$, demonstrando que os nanomateriais para poderem se deslocar para as camadas mais baixas do solo necessitam de um tempo de simulação maior.

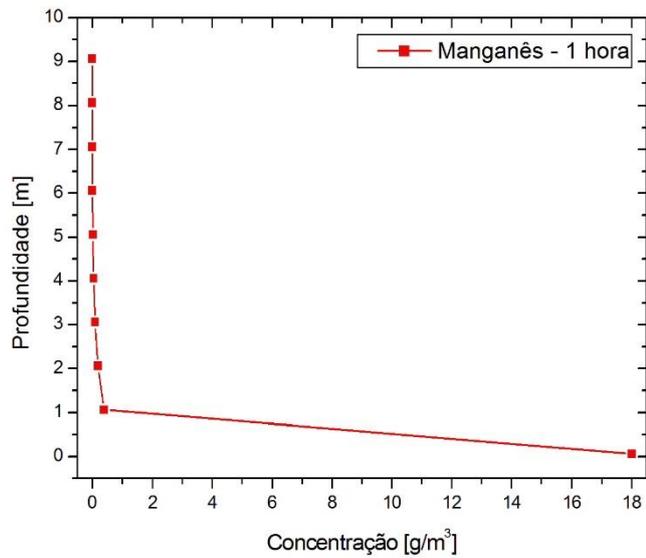


Figura 15 - Gráfico concentração x profundidade para o manganês com o tempo de simulação de 1 hora.

4.3 Simulação do nanomaterial de Manganês com tempo de simulação de 10 horas

A Figura 16 apresenta os valores para a concentração de Mn para a profundidade de 0,0625m em um tempo de simulação de 10 horas. A área de contaminação apresenta a mesma dimensão para o tempo de 1 hora, mas a concentração chega ao valor de 180 g/m³.

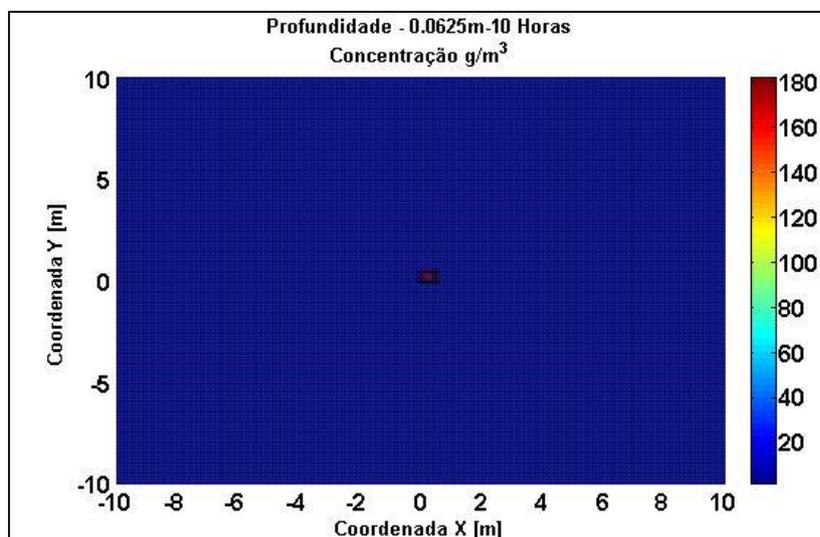


Figura 16 - Representação da concentração de manganês no solo com o tempo de simulação de 10 horas com profundidade de 0,0625 m.

A Figura 17 apresenta os valores da concentração para a profundidade de 1,0625 m com um tempo de simulação de 10 horas. A concentração máxima chega ao valor de 4,0 g/m³.

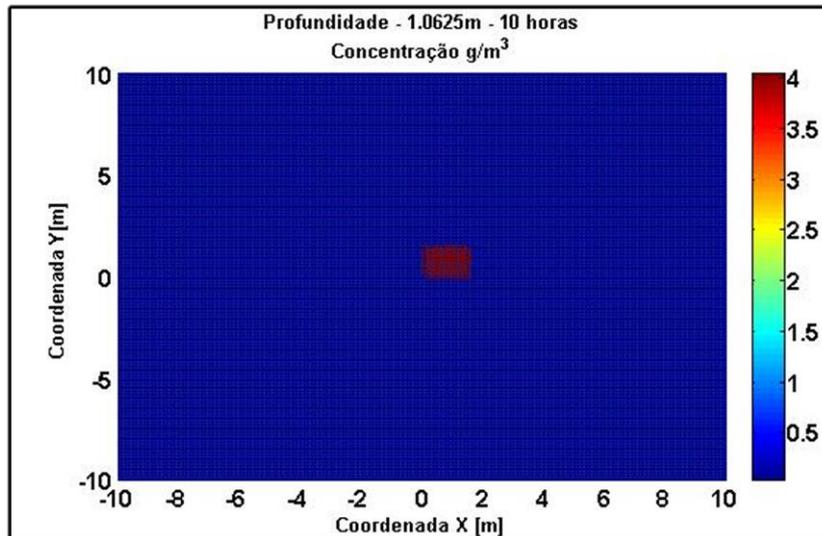


Figura 17 - Representação da concentração de manganês no solo com o tempo de simulação de 10 hora com profundidade de 1,0625 m.

A representação da concentração até a profundidade de 10 m com coordenadas X e Y 0,125 m é apresentada pela Figura 18. Verifica-se que a maior concentração está na profundidade onde está localizada a fonte pontual.

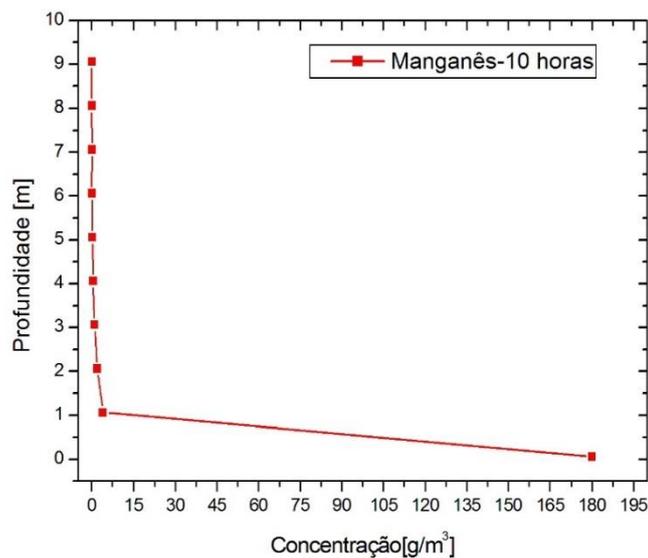


Figura 18 - Gráfico concentração x profundidade para o manganês com o tempo de simulação de 10 horas.

4.4 Simulação do nanomaterial de Zinco com um tempo de simulação de 1 hora

A concentração de Zn para um tempo de simulação de 1 hora é representada pela Figura 19. Os valores chegam a 14,5 g/m³ se localizam próximo onde está localizada a fonte pontual.

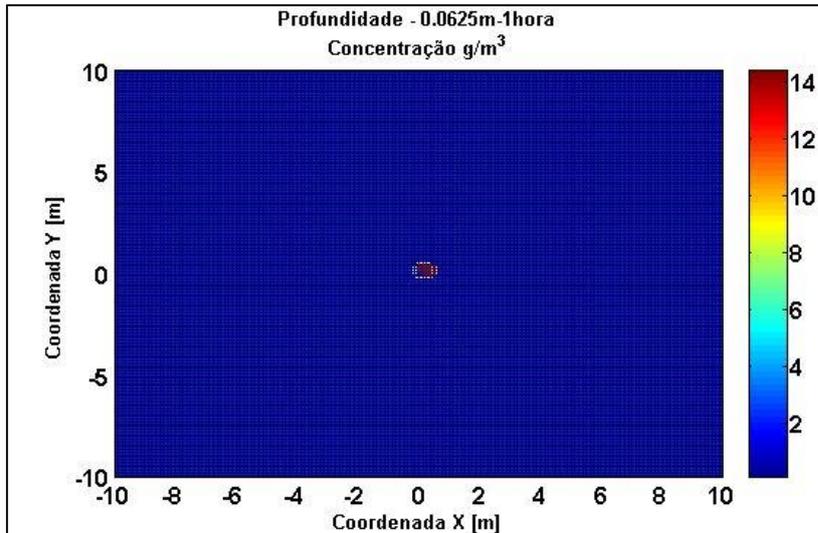


Figura 19 - Representação da concentração de zinco no solo com o tempo de simulação de 1 hora com profundidade de 0,0625 m.

A concentração de zinco para um tempo de simulação de 1 hora para a profundidade de 1,0625m é representada pela Figura 20 e seus valores chegam a 0,45 g/m³.

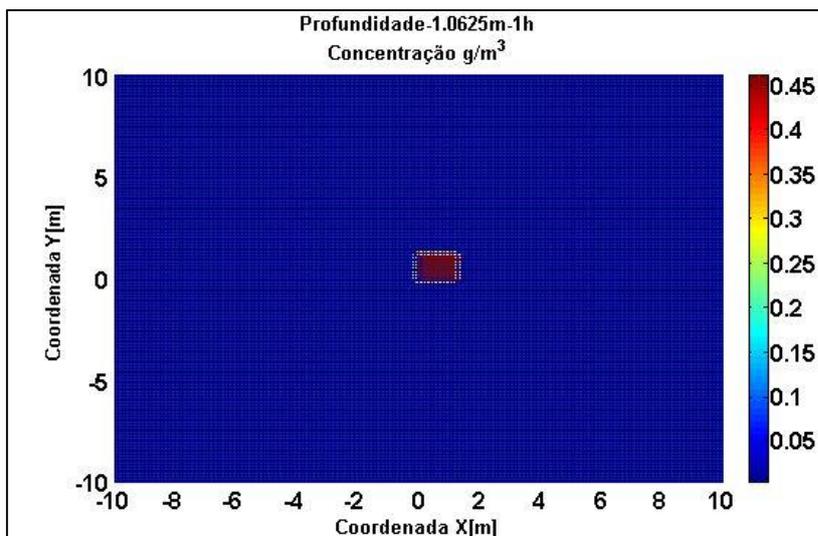


Figura 20 - Representação da concentração de zinco no solo com o tempo de simulação de 1 hora com profundidade de 1,0625 m.

Na figura 21 se apresenta os valores para a concentração até 10 m de profundidade com coordenadas X e Y sendo 0,125 m, conforme a simulação realizada.

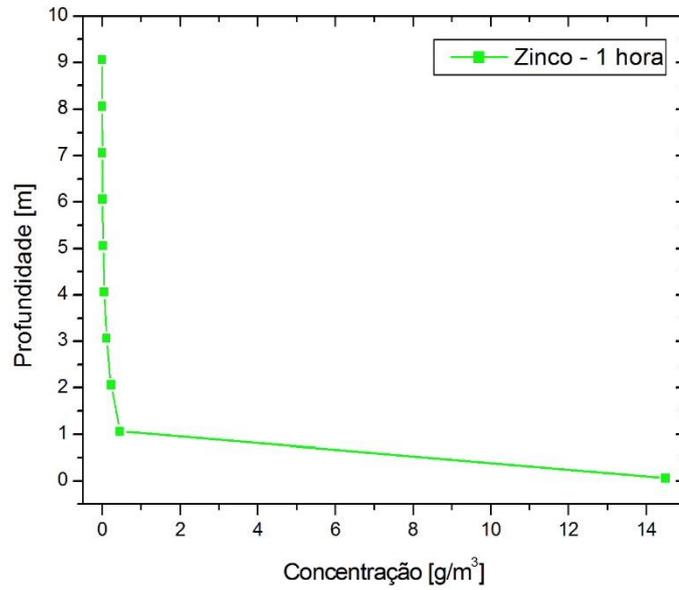


Figura 21 - Gráfico concentração x profundidade para o zinco com o tempo de simulação de 1 horas.

4.5 Simulação do nanomaterial de Zinco com um tempo de simulação de 10 hora

A concentração de Zn para um tempo de simulação de 10 horas é representada pela Figura 22. Seus valores ultrapassam 140 g/m^3 .

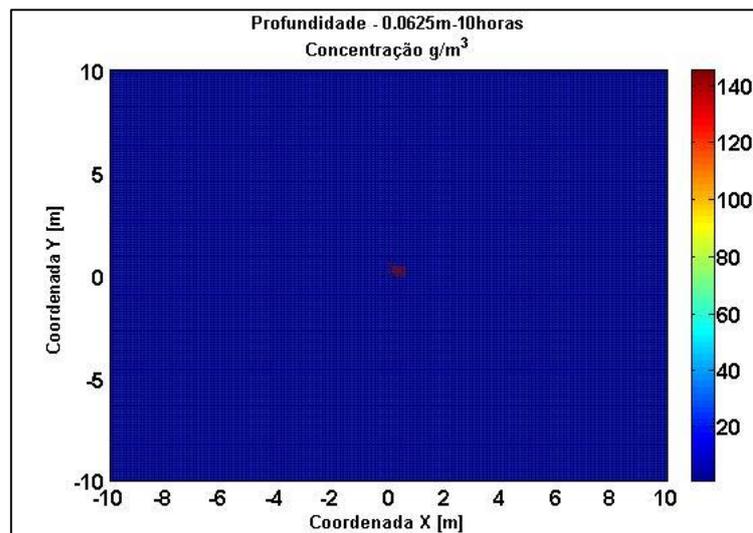


Figura 22 - Representação da concentração de zinco no solo com o tempo de simulação de 10 horas com profundidade de 0,0625 m.

Na Figura 23 encontra-se a representação da concentração de Zn que chega a $4,5 \text{ g/m}^3$ para a profundidade de 1,0625 m com o tempo de 10 horas de simulação.

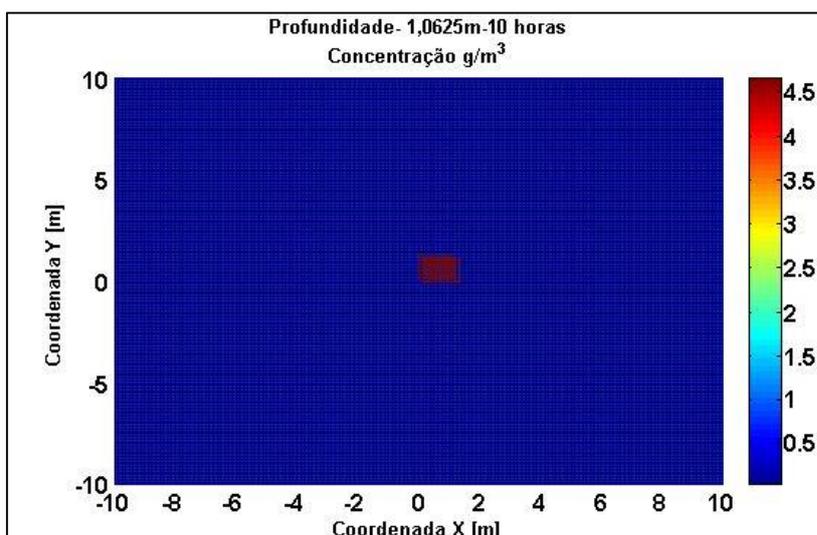


Figura 23 - Representação da concentração de zinco no solo com o tempo de simulação de 10 horas com profundidade de 1,0625 m.

Na figura 24 se apresenta os valores para a concentração até 10 m de profundidade com coordenadas X e Y de 0,125 m, conforme a simulação realizada com o tempo de 10 horas.

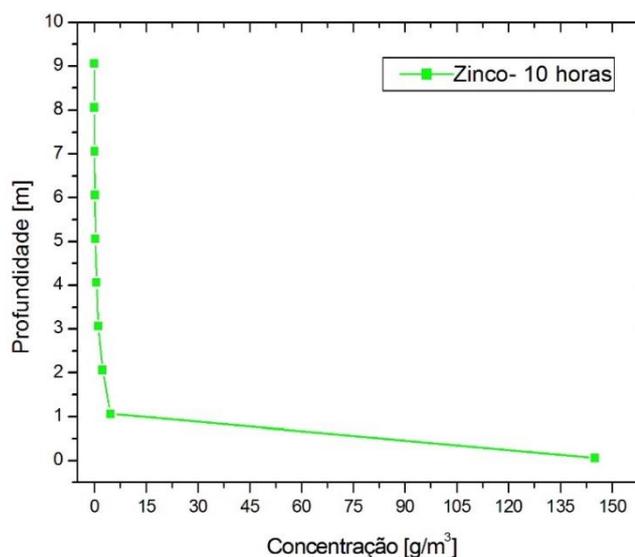


Figura 24 - Gráfico concentração x profundidade para o zinco com o tempo de simulação de 10 horas.

4.6 Discussão dos resultados obtidos

Observa-se nas simulações tanto para o tempo de 1h como de 10 horas, que a concentração apresentada pelo manganês é maior do que a apresentada pelo zinco, isso se deve ao zinco ter um maior fator de retardamento, devido: sua estrutura atômica, por processos

químicos e através da interação eletrostática do zinco com o solo [46]. Contudo, esse fator expressa as interações entre as fases líquidas e sólidas que ocorrem durante a movimentação da solução deslocadora no solo. Quanto maior esse fator, maior é a dificuldade do poluente se movimentar através dos canais do solo [47].

Pela própria equação discretizada onde o retardamento é um termo que está dividindo grande parte da Equação A.08, é tanto que os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica e da velocidade para o Mn quanto para o Zn possuem a mesma ordem de grandeza, quanto maior é o valor do fator de retardamento menor vai ser a concentração obtida à um determinado tempo de simulação.

Por se tratar de um fenômeno lento, a simulação do transporte de poluentes no solo necessita de um tempo longo para que um real efeito seja observado. Entretanto esse processo depende das condições do material transportado e do tipo de solo considerado. A velocidade do líquido ou da água que se move através dos poros é baixa, assim o poluente se move lentamente pela estrutura do solo. Esse processo em alguns casos necessita de dias, em outros meses ou anos para que um efeito possa ser observado. Nesses casos a simulação investe um intervalo de tempo maior, onde é necessário a utilização de microcomputadores com grande capacidade de processamento para minimizar o tempo gasto com o processamento.

Outro resultado obtido através das Figuras 15, 18, 21 e 24, à medida que a frente de molhamento avança através dos perfis do solo, a concentração de Mn e Zn se tornam baixas atingindo em alguns casos valores menores que 1 g/m^3 . Conforme os estudos de Westall et al (1998) na referencia [48] para o Zn foi simulado seu movimento na solução que atravessa os perfis do solo por 300 anos e pode-se afirmar com clareza que o Zn apesar de concentrado nas camadas mais próximas da superfície não irá contribuir com a contaminação do lençol freático [48]. O Mn pelos resultados apresentados apresenta a mesma peculiaridade.

Como a simulação é apenas uma aproximação do fenômeno físico real, o tipo de solo tem papel fundamental no transporte dos nanomateriais. Assim um solo com maior porosidade, facilita a movimentação da água. Como neste trabalho se trata de um solo compactado como é o caso do Latossolo Compactado, este tipo de solo dificulta o movimento dos nanomateriais pelas camadas do solo. Enfim, verifica-se uma maior concentração na região onde está localizada a fonte pontual. Outro aspecto importante segundo Segundo Genuchten & Wierenga (1986) na referencia [37], quando o solo é pouco reativo o poluente é transportado com mesma velocidade com que a água transporta o poluente, pelos resultados apresentados o valor da velocidade é baixa[36].

Um característica importante dos metais segundo Fetter (1993) na referencia [49], que eles apresentam em sua grande maioria mobilidade razoavelmente limitada no solo por favorecerem a interação eletrostática com o solo e os grãos minerais o que explicaria o fato de estarem mais concentrados próximos a fonte emissora.

A concentração de cátions na solução do solo favorece a competição entre os sítios de retenção favorecendo transporte daqueles que não foram retirados, fato que oferece um perigo eminente aos mananciais. Quanto menor a velocidade e a densidade de fluxo da solução, maior é o contato entre o solo e o poluente, assim maior vai ser o processo de retenção ou também chamado de adsorção.

Quanto ao tipo de fonte introduzida na pesquisa, por uma fonte pontual, a mesma tem uma localização específica. Esse tipo de fonte representa vazamentos através de encanamentos com materiais poluentes, vazamento provocados por aterros sanitários e sumidouros domésticos. O poluente liberado pelas fontes pontuais apresentam uma concentração maior do que as demais fontes e uma grande capacidade de atingir as camadas mais profundas do solo, contaminando os aquíferos e reservatórios de água dependendo do poluente que está sendo inserido ao solo [51].

Outro indicativo que pode explicar a maior concentração do manganês em relação ao zinco é de que o transporte de zinco se dá em sua maior parte através da advecção ou seja o zinco tem maior capacidade de se movimentar pois neste tipo de transporte o poluente segue as mesmas linhas de fluxo da água que o esta transportando. Para o manganês o processo predominante é o de difusão, este processo pode ser um indicativo de que o manganês é retido à medida que a frente de molhamento avança sobre o perfil do solo [52].

Nas representações os valores para concentração do Mn e para o Zn apresentam abaixo dos valores esperados. Por não haver perda de massa na simulação a soma das concentrações apresentadas deveriam ser maiores pelo fato da emissão ser constante e com taxa de 1 g.s/m^3 . Os resultados indicam que houve perda considerável de massa em virtude das condições de fronteira que foram atribuídas ao modelo.

Conforme o teste de consistência apresentado no Apêndice B, faz com que realmente se tenha uma solução numérica a equação diferencial (2.29) apresentada no Apêndice A desta pesquisa conforme Fortuna (2002) na referência [40]. Entretanto, no mesmo se tem um termo que está empregado como erro local de truncamento, ou seja, quanto maior o número de termos agregados ao erro, maior vai ser a discrepância entre o fenômeno físico e o apresentado através da solução numérica.

Para representar uma implementação computacional confiável deve-se minimizar o intervalo entre os Δt , Δx , Δy e Δz , dessa forma, com o aumento do refinamento da malha ou da área modelada a obtenção de resultados se torna mais precisa. A implementação computacional apresentou os melhores resultados com o uso dos parâmetros que foram introduzidos na pesquisa conforme a Tabela 2. Alguns testes já se apresentam na literatura para minimizar esses erros, mas esses testes envolvem uma grande quantidade de cálculos, são eles o teste de convergência e estabilidade que podem ser inseridos em trabalhos que possam ser desenvolvidos futuramente.

5 CONCLUSÕES

A implementação computacional pode simular o transporte de nanomaterias em diversos tipos de solos. Sua solução numérica pode ser obtida através do método por diferenças finitas e pode ser implementada computacionalmente. Contudo, algumas considerações devem ser feitas, principalmente em relação ao tipo de interação dos poluentes com o meio e em relação ao tipo de solo estudado.

Para o caso de nanopartículas de Mn e Zn, e considerando que eles não sofrem nenhum tipo de reação ou deposição no solo, notou-se também influências dos fatores de retardamento e dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica nos valores das concentrações do Mn quanto para o Zn. Para um retardamento maior, menor é o movimento dos nanomateriais que estão presentes na solução, como consequência, uma menor concentração vai ser obtida para diferentes profundidades.

O modelo implementado também mostrou que é possível identificar um espalhamento maior da pluma de contaminação para camadas mais baixas do solo, porém, com uma menor concentração do que as camadas mais próximas da superfície.

Para resultados mais precisos deve-se conhecer além das propriedades do meio e do material que está sendo transportado, as limitações decorrentes da presença de alguns componentes artificiais, como: estruturas, edificações, tráfego de veículo e outros. Todos esses componentes funcionam como ruído para os modelos matemáticos empregados.

Por fim, o fato deste modelo ter sido implementado computacionalmente em linguagem C++, torna o facilmente utilizável, por possuir portabilidade e características semelhantes aos modernos recursos computacionais. Estas características são importantes se o interesse é fazer com que a implementação passe a ser utilizada pelos órgãos de controle ambiental e empresas.

6 TRABALHOS FUTUROS

Para melhores resultados da simulação, deve-se utilizar um computador com grande capacidade de processamento, em virtude da grande quantidade de cálculos que o programa executa. Com isso o tempo para gerar a simulação se torna inferior quando comparado com outros computadores com menor capacidade de processamento.

Uma versatilidade que pode ser apresentada pelo software é quanto ao tipo de solo analisado. Pode ser atribuída uma simulação para várias camadas de solo, ou seja, o poluente se movimentará por várias camadas em diferentes profundidades com diferentes tipos de solo. Com isso a implementação apresentará uma característica diferente dos demais programas e implementações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PASCHOALINO M. P., MARCONE, G. P. S., E JARDIM W. F. *Os Nanomateriais e a questão ambiental*. Campinas: *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 2, 421-430, 2010.
- [2] *CARTILHA SOBRE NANOTECNOLOGIA*. Manual de Publicação. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), 2010.
- [3] NOGUEIRA, V. I. J. O. *Impacto de nanomateriais orgânicos na estrutura da comunidade microbiana do solo*. 2009. Mestrado em Toxicologia e Ecotoxicologia. Universidade de Aveiro.
- [4] FANG J. et al. *Modeling the transport of TiO₂ nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: Effects of ionic strength and pH*. *Water Research*, 2013.
- [5] SAGEE O., DROR I., BERKOWITZ B. *Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil*. *Chemosphere*. 670-675 .2012.
- [6] BAI C., LI Y. *Modeling the transport and retention of nC₆₀ nanoparticles in the subsurface under different release scenarios*. *Journal of Contaminant Hydrology*. 136-137. 2012.
- [7] J. H. MIRANDA, S. N DUARTE.. *Modelo para simulação da Dinâmica de Nitrato em colunas verticais de solo não saturado*. Campina Grande – PB, 2002. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol 6, pag 235-242.
- [8] NEUKUM C., AZZAM A. B. R. *Transport of stabilized engineered silver (Ag) nanoparticles through porous sandstones*. *Journal of Contaminant Hydrology*. 158. 2012.
- [9] CETESB – Companhia de Tecnologia em Saneamento Ambiental. (2005) Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/Informacoes-básicas/2-Definições>>. Acesso em 28. janeiro. 2014.

- [10] MULLIGAN C. N., YONG R. N. *Natural attenuation of contaminated soils*. Environment International. 587– 601. 2004.
- [11] CAPUTO, Homero Pinto. *Mecânica dos solos e suas aplicações*. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 6ª edição, v. 1, 1989.
- [12] LIBARDI, P.L. *Dinâmica da água no solo*. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
- [13] SANTOS, R. A. *Propriedades de retenção de água por espaços porosos não homogêneos: experimentos de laboratório e simulação computacional*. 124. Tese de mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2005.
- [14] EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). *Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos*. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- [15] PRADO, H. *Manejo dos Solos: Descrições Pedológicas e Suas Implicações*. Nobel: São Paulo. 116p. 1991.
- [16] BOUCHARD D., ZHANG W., CHANG X. *A rapid screening technique for estimating nanoparticle transport in porous media*. Water Research 47. 2013.
- [17] WILSON M. A. et al. *Nanomaterials in soils*. Geoderma 146. 291–302. 2008.
- [18] OLIVEIRA L. F. C. et al. *Transporte de solutos no solo e no escoamento superficial: desenvolvimento do modelo e simulação do movimento de água e escoamento superficial*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.4, n.1, p.63-69, 2000.
- [19] VOGEL, T.; HUANG, K.; ZHANG, R; GENUCHTEN, M. T. *The HYDRUS water flow, solute transport and heat movement in variably saturated flow predictions*. Advances in water Resources, 24, p 133-144, 2001.

- [20] HOLDEN, N.M.; ROOK, J. A.; SCHOLEFIELD, D. *Testing the performance unidimensional solute transport model (LEACHC) using response surface methodology*. Geoderma. V.69, p 157-163.1996.
- [21] KUMAR, A.; KANWAR, R. S.; AHUJA, L.R. *RZWQM simulation of nitrate concentrations in subsurface drainage from manured plots*. Transactions of the ASAE, v. 41, n. 3, p 587-597. 1998.
- [22] OLIVEIRA, L. F. C. *Modelo para transporte de solutos no solo e no escoamento superficial*. Viçosa. 1999. p 171. Tese de Doutorado- Universidade Federal de Viçosa.
- [23] COSTA, S. N. *Desenvolvimento de um modelo numérico para simulação do transporte de água e solutos no solo sob condições de escoamento não permanente na vertical*. Viçosa. 1998. 153 p. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Viçosa.
- [24] SILVA, B. C. P. ; VIDAL, D. M. ; BRAGA, P. I. *Efeito da sorção no transporte de contaminantes orgânicos*. São José dos Campos-SP: Instituto Tecnológico da Aeronáutica.
- [25] FREEZE, R. A.; CHERRY, J. *Groundwater*. Universidade de Michigan: Prentice-Hall.1979.
- [26] QUEIROZ, P. *Um método numérico para análise de adensamento e transporte de contaminantes no solo*. São José dos Campos. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2002, São José dos Campos.
- [27] ASENSIO M.I., AYUSO B., FERRAGUT L., SANGALLI G, *Numerical methods for modelling leaching of pollutants in soils*, Engineering in software, 2006.
- [28] BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous in Média*. Dover Publications. New York. 1972.
- [29] FAVERO, J. L. et al. *Análise teórico experimental da dispersão de poluentes líquidos em solos*. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol 12 – Nº4, 410-416. 2007.

- [30] RINKE, K. H. et al. *Influence of application techniques on the ecotoxicological effects of nanomaterials in soil*. Environment Sciences. 2012.
- [31] FILHO, W. B. *Fenômenos de Transporte para Engenharia*. 2ª Edição. Editora LTC. 360 p. 2012.
- [32] HILLEL, D. *Fundamentals of soil physics*. London: Academic Press. 413 p. 1980.
- [33] REICHARDT, K. *Dinâmica da matéria e da energia em ecossistemas*. 2ª Edição. Piracicaba: ESALQ. 513p. 1996.
- [34] MILLINGTON, R. J.; J. M. QUIRK. *Permeability of porous solids*. Trans. Faraday Soc. 1200-1207. 1961.
- [35] PREVEDELLO, C. L. *Física de solos com problemas resolvidos*. Curitiba: Saeafes. 446p. 1996.
- [36] ZENG, C.; BENNET, G. D. *Applied contaminant transport modeling*. 2ª Edição. New York: John Wiley & Sons Inc. 621p. 2002.
- [37] VAN GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. *Solute dispersion: coefficients and retardation factors*. In: Klute, A. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. Madison: ASA, SSSA. p.1025-1031.1986.
- [38] ARIAS, M. et al. Absorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. *Journal of Colloid and Interface Science*. New York. Vol 288. P 21-29.2005.
- [39] LAIR, G. J. et al. Response of the sorption behaviour of Cu, Cd and Zn to different soil management. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. Weinhem. Vol 169. p 1-9.2006.
- [40] FORTUNA, A. *Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos*. São Paulo. Editora Edusp, 2000.

- [41] MCLAREN, R. G. et al. *Numerical simulation of DNAPL emissions and remediation in a fractured dolomitic aquifer*. Journal of Contaminant Hydrology 136-137. 2012.
- [42] SHACKELFORD, C. D. *Contaminant transport*. In: DANIEL, D. E. (Org.). Geotechnical practice for waste disposal. London: Chapman & Hall, p. 33-65. 1993.
- [43] NASCENTES, R., ERNANI, L.P.; SILVA, P.S.; AZEVEDO, I. *Remoção de Metais Pesados com Uso de Carvão*. REGEO. 2007.
- [44] KNOP, A. *Estudo do comportamento de Liners atacado por ácido sulfúrico*. Tese Doutorado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 230 p., 2007.
- [45] Azevedo, I. C. D; Nascentes, R.C.; Matos, T.A.; Azevedo, F.R. Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em Latossolo compactado. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, PB, v.9, n.4, p. 623-630.2005.
- [46] MELO, M. M. et al. *Correlação linear e espacial entre a Produtividade de forragem, a porosidade Total e a densidade do solo de Pereira Barreto (SP)*.R. Bras. Ciência do Solo, 31:1233-1244, 2007.
- [47] BOSCOV, M.E.G. e ABREU, R.C. (2000). *Aterros sanitários. Previsão de Desempenho x Comportamento Real*, ABMS/NRSP, São Paulo, p. 7-44.
- [48] WESTALL, J.C.; CERNIK, M.; BORKOVEC, M. *Modeling metal speciation in aquatic systems*. Metals in Surface Water, 1998, p.191-216.
- [49] FETTER, C.W. *Applied hydrogeology*. 3ª edição. New York: Macmillan,1994. 691 p.
- [50] BASTA, N. T.; GOWEN, S. L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. Env. Poill. 127, 73-82, 2004.

[51] MATOS, A. T.; *Poluição Ambiental*. 1ª Edição. Editora UFV. 260p.

[52] PINHEIRO, A. *Estudo da Presença de Pesticidas no Perfil do Solo, sob Diferentes Tipos de Culturas*. RBRH — Revista Brasileira de Recursos Hídricos. Volume 14 n.3 Jul/Set 2009, 51-59.

APÊNDICE A - DISCRETIZAÇÃO POR DIFERENÇAS FINITAS

A dedução numérica da equação do transporte utilizando o método de diferenças finitas é estabelecida através da Equação (2.29) apresentada na Seção 2.5 deste trabalho, sendo esta:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - v \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right). \quad (2.29)$$

Aplicando-se a aproximação por diferenças finitas para os termos apropriados da Equação (2.29), sendo que para a derivada primeira temporal aplica-se a diferença progressiva e o método de Euler explícito:

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{c_{i,j,k}^{P+1} - c_{i,j,k}^P}{\Delta t}, \quad (A.01)$$

e os demais termos usam-se diferenças centrais tanto para derivadas primeiras quanto para as derivadas segundas, tais como:

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial x} = \frac{c_{i+1,j,k}^P - c_{i-1,j,k}^P}{2\Delta x}; \quad (A.02)$$

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial y} = \frac{c_{i,j+1,k}^P - c_{i,j-1,k}^P}{2\Delta y}; \quad (A.03)$$

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial z} = \frac{c_{i,j,k+1}^P - c_{i,j,k-1}^P}{2\Delta z}; \quad (A.04)$$

$$\frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial x^2} = \frac{c_{i+1,j,k}^P - 2c_{i,j,k}^P + c_{i-1,j,k}^P}{(\Delta x)^2} \quad (A.05)$$

$$\frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial y^2} = \frac{c_{i,j-1,k}^P - 2c_{i,j,k}^P + c_{i,j+1,k}^P}{(\Delta y)^2} \quad (A.06)$$

$$\frac{\partial^2 c(x, y, z, t)}{\partial z^2} = \frac{c_{i,j,k-1}^p - 2c_{i,j,k}^p + c_{i,j,k+1}^p}{(\Delta z)^2} \quad (\text{A.07})$$

Considerando, $t = p \Delta t$, ou seja, o tempo é dado pelo número de incrementos temporais p multiplicado pela variação temporal Δt , substituindo todos os termos discretizados na Equação (2.29) encontramos:

$$\begin{aligned} c_{(i,j,k)}^{p+1} = & \frac{D \Delta t}{R} \left[\left(\frac{c_{(i+1,j,k)}^p - 2c_{(i,j,k)}^p + c_{(i-1,j,k)}^p}{(\Delta x)^2} \right) + \left(\frac{c_{(i,j+1,k)}^p - 2c_{(i,j,k)}^p + c_{(i,j-1,k)}^p}{(\Delta y)^2} \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{c_{(i,j,k+1)}^p - 2c_{(i,j,k)}^p + c_{(i,j,k-1)}^p}{(\Delta z)^2} \right) \right] \\ & - \frac{v \Delta t}{R} \left[\left(\frac{c_{(i+1,j,k)}^p - c_{(i-1,j,k)}^p}{2\Delta x} \right) + \left(\frac{c_{(i,j+1,k)}^p - c_{(i,j-1,k)}^p}{2\Delta y} \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{c_{(i,j,k+1)}^p - c_{(i,j,k-1)}^p}{2\Delta z} \right) \right] + c_{(i,j,k)}^p \end{aligned} \quad (\text{A.08})$$

Portanto a Equação (A.08) é a solução numérica para a equação de transporte de nanomateriais no solo.

Referência Bibliográfica

FORTUNA, A. *Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos*. São Paulo. Editora Edusp, 2000.

APÊNDICE B - TESTE DE CONSISTÊNCIA

O teste de consistência é uma técnica numérica que tem a finalidade de verificar se realmente a Equação (A.08) é uma solução numérica da Equação Diferencial (2.29) e os termos associados ao erro de truncamento devido a discretização.

A Equação diferencial discretizada é definida como:

$$\begin{aligned}
 c_{(i,j,k)}^{p+1} = & \frac{D\Delta t}{R} \left[\left(\frac{c_{(i+1,j,k)}^p - 2c_{(i,j,k)}^p + c_{(i-1,j,k)}^p}{(\Delta x)^2} \right) + \left(\frac{c_{(i,j+1,k)}^p - 2c_{(i,j,k)}^p + c_{(i,j-1,k)}^p}{(\Delta y)^2} \right) \right. \\
 & \left. + \left(\frac{c_{(i,j,k+1)}^p - 2c_{(i,j,k)}^p + c_{(i,j,k-1)}^p}{(\Delta z)^2} \right) \right] \\
 & - \frac{v\Delta t}{R} \left[\left(\frac{c_{(i+1,j,k)}^p - c_{(i-1,j,k)}^p}{2\Delta x} \right) + \left(\frac{c_{(i,j+1,k)}^p - c_{(i,j-1,k)}^p}{2\Delta y} \right) \right. \\
 & \left. + \left(\frac{c_{(i,j,k+1)}^p - c_{(i,j,k-1)}^p}{2\Delta z} \right) \right] + c_{(i,j,k)}^p \quad (A.08)
 \end{aligned}$$

Para realizar o teste de consistência basta substituir as concentrações da solução numérica com os seguintes termos expandidos.

$$c_{(i\pm 1,j,k)}^p = c_{(i,j,k)}^p \pm (\Delta x) \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \pm \frac{(\Delta x)^3}{3!} \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} + O(\Delta x)^4 \quad (B.01)$$

$$c_{(i,j\pm 1,k)}^p = c_{(i,j,k)}^p \pm (\Delta y) \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{(\Delta y)^2}{2!} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \pm \frac{(\Delta y)^3}{3!} \frac{\partial^3 c}{\partial y^3} + O(\Delta y)^4 \quad (B.02)$$

$$c_{(i,j,\pm 1,k)}^p = c_{(i,j,k)}^p \pm (\Delta z) \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{(\Delta z)^2}{2!} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \pm \frac{(\Delta z)^3}{3!} \frac{\partial^3 c}{\partial z^3} + O(\Delta z)^4 \quad (B.03)$$

$$c_{(i,j,k)}^{p+1} = c_{(i,j,k)}^p + (\Delta t) \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{(\Delta t)^2}{2!} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + O(\Delta t)^3 \quad (B.04)$$

Substituindo cada termo da equação na solução discretizada (A.08), chegou-se a seguinte equação:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - v \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} - O(\Delta t)^2$$

$$+ D[2O(\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2)] - v \left(\frac{\Delta x^2}{3} \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} + \frac{\Delta y^2}{3} \frac{\partial^3 c}{\partial y^3} + \frac{\Delta z^2}{3} \frac{\partial^3 c}{\partial z^3} \right) \quad (B.05)$$

Onde a equação diferencial é dada por:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - v \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (2.29)$$

E o erro local de truncamento:

$$-\frac{\Delta t^2}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} - O(\Delta t)^2 + D[2O(\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2)]$$

$$- v \left(\frac{\Delta x^2}{3} \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} + \frac{\Delta y^2}{3} \frac{\partial^3 c}{\partial y^3} + \frac{\Delta z^2}{3} \frac{\partial^3 c}{\partial z^3} \right) \quad (B.06)$$

Portanto a equação (2.29) possui uma solução numérica.

Referência Bibliográfica

FORTUNA, A. *Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos*. São Paulo. Editora Edusp, 2000.

**APÊNDICE C - SOFTWARE TRANSPORTE DE
NANOMATERIAIS NO SOLO**

