

Luiz Eduardo Carnevale Cruz

Estudo das variações de regimes fluidodinâmicos em modelos de balanço de massa sobre o destino de microplásticos em corpos de água

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Rio de Janeiro Junho de 2024



Luiz Eduardo Carnevale Cruz

Estudo das variações de regimes fluidodinâmicos em modelos de balanço de massa sobre o destino de microplásticos em corpos de água

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Dr. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza Orientador Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

> **Prof. Dr. Francisco José Moura** Departamento de Engenharia Química e de Materiais — PUC-Rio

> > Prof. Dr. Felipe Sombra dos Santos UFRJ

Rio de Janeiro, 07 de Junho de 2024

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Luiz Eduardo Carnevale Cruz

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2021, tendo seu trabalho de conclusão de curso na área de extração mineral de minérios. Atualmente, trabalha como Coordenador de Pesquisa e Desenvolvimento na área de desenvolvimento de softwares de simulação para engenharia de dutos

Ficha Catalográfica

Cruz, Luiz Eduardo Carnevale

Estudo das variações de regimes fluidodinâmicos em modelos de balanço de massa sobre o destino de microplásticos em corpos de água / Luiz Eduardo Carnevale Cruz; orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza. – 2024.

118 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2024.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Poluentes emergentes. 3. Xenobióticos. 4. Coeficiente de arraste. 5. Modelos multimeios. I. Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais, irmão, família e amigos pelo apoio e encorajamento.

Agradecimentos

Ao meu orientador Rodrigo, pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

À minha noiva, Paula Moraes, por todo apoio, paciência e compreensão.

Aos meus pais, pela educação, atenção e carinho de todas as horas.

Aos meus colegas da PUC-Rio.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

À todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda.

À todos os amigos e familiares que de uma forma ou de outra me estimularam ou me ajudaram.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Cruz, Luiz Eduardo Carnevale; Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de. Estudo das variações de regimes fluidodinâmicos em modelos de balanço de massa sobre o destino de microplásticos em corpos de água. Rio de Janeiro, 2024. 118p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As Barreiras Planetárias foram definidas para auxiliar no entendimento dos impactos dos seres humanos no planeta. A barreira recém quantificada de Novas Entidades já ultrapassou drasticamente seu limite, sendo um dos maiores causadores disso são os plásticos. O Full Multi é um modelo multi meio baseado em balanço de massa que calcula o destino e acúmulo de microplásticos () e nanoplásticos ao longo de um corpo d'água. Entretanto, alguns dos processos presentes no modelo possuem equacionamento simplificado. O presente trabalho revisou os modelos de sedimentação e ascensão, adicionando Re, Cd e esfericidade, além de comparar os resultados de ambos os modelos em diversos cenários, identificando formas de otimizar esse tipo de estudo. Os resultados apresentaram uma velocidade de sedimentação/ascenção menor no modelo proposto em relação ao original. Dentre os cenários simulados, a maior diferença se deu com alteração do tipo de partícula. A variação do meio influenciou apenas em casos onde a densidade do polímero está entre a densidade dos dois diferentes meios. A variação do Re não apresentou grande impacto, provavelmente devido à grande diferença entre os valores utilizados nas simulações (0,1)e 10000) e os calculados pelo próprio modelo (10e-19).

Palavras-chave

Poluentes emergentes; Xenobióticos; Coeficiente de arraste; Modelos multimeios.

Abstract

Cruz, Luiz Eduardo Carnevale; Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de (Advisor). Study of variations in fluid dynamic regimes in mass balance models on the fate of microplastics in bodies of water. Rio de Janeiro, 2024. 118p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Planetary Boundaries were defined to aid in understanding the impacts of human activities on the planet. The newly quantified boundary of New Entities has already drastically exceeded its limit, with plastics being one of the major contributors. Full Multi is a multi-medium model based on mass balance that calculates the fate and accumulation of microplastics and nanoplastics along a water body. However, some of the processes in the model have simplified equations. This study reviewed the sedimentation and ascent models, incorporating Reynolds number (Re), drag coefficient (Cd), and sphericity, and compared the results of both models under various scenarios to identify ways to optimize this type of study. The results showed a lower sedimentation/ascent velocity in the proposed model compared to the original. Among the simulated scenarios, the greatest difference was observed with changes in particle type. Variations in the medium only influenced cases where the polymer density was between the densities of the two different mediums. Variations in Re did not show significant impact, likely due to the large difference between the values used in the simulations (0.1 and 10,000) and those calculated by the model itself (10e-19).

Keywords

Emergent pollutants; Xenobiotics; Drag coefficient; Multimedia models.

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Contexto	15
1.2	Justificativa e Relevância	18
1.3	Motivação e Objetivos	18
2	Revisão Bibliográfica	20
2.1	Plásticos, Micro e Nanoplásticos	20
2.2	Modelos de Balanço de Massa	26
2.3	Modelos aplicados a Plásticos, Micro e Nanoplásticos	26
3	Metodologia	29
3.1	Revisão do modelo	30
3.2	Cenários simulados	31
4	Resultados e Discussão inicial	33
4.1	Polietileno (PE)	33
4.2	Poliamida (PA)	62
5	Discussão Consolidada	91
5.1	Polietileno	91
5.2	Poliamida	93
6	Conclusões	94
7	Trabalhos futuros	95
8	Anexos	96
9	Referências bibliográficas	115

Lista de figuras

Figura 1.1 Figura 1.2	Evolução das Barreiras Planetárias de 2009 a 2023. Produção de plásticos ao longo dos anos (normalizado em 2000).	17 18				
Figura 2.1 Figura 2.2	Geração de resíduos plásticos entre 1950 e 2050 (projeção) Os diferentes processos de degradação de plásticos.	20 22				
Figura 3.1	Compartimentos e processos do Full Multi	29				
Figura 4.1 modelo com b	PE em forma de fibra em condições normais, utilizando o pase em Stokes PE em forma de fibra em condições normais, utilizando o	34				
modelo com b	pase em coeficiente de arraste PE em forma de fibra em água calgada, utilizando o modelo	34				
com base em	Stokes	35				
Figura 4.4 com base em	PE em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo coeficiente de arraste	36				
Figura 4.5 coeficiente de	PE em forma de fibra simulado pelo modelo com base em arraste, com Re 0.1	37				
Figura 4.6	PE em forma de fibra simulado pelo modelo com base em	27				
Figura 4.7	PE em forma de fibra em condições normais, utilizando o	57				
modelo com b Figura 4.8	pase em Stokes PE em forma de fibra em condições normais, utilizando o	38				
modelo com b	pase em coeficiente de arraste DE em forme de fibre em égue colrado, utilizando o modelo	39				
com base em	Stokes	40				
Figura 4.10	PE em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo coeficiente de arraste	41				
Figura 4 11	PE em forma de fibra para Re 0.1	42				
Figura 4.12	PE em forma de fibra para Re 10000	43				
Figura 4.13	PE cúbica em condições normais, utilizando o modelo com	-				
base em Stoke	25	44				
Figura 4.14	PE cúbica em condições normais, utilizando o modelo com					
base em coefi	ciente de arraste	44				
Figura 4.15	PE cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base					
em Stokes		45				
Figura 4.16	PE cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base					
em coeficiente	e de arraste	45				
Figura 4.17	PE cúbica para Re 0.1	46				
Figura 4.18	PE cúbica para Re 10000	46				
Figura 4.19	PE cúbica em condições normais, utilizando o modelo com					
base em Stokes 47						
Figura 4.20	PE cúbica em condições normais, utilizando o modelo com					
base em coefie	ciente de arraste	48				

Figura 4.21	PE cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base	
em Stokes		49
Figura 4.22	PE cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base	
em coeficiente	e de arraste	50
Figura 4.23	PE cúbica para Re 0.1	51
Figura 4.24	PE cúbica para Re 10000	52
Figura 4.25	PE esférica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em Stoke	25	53
Figura 4.26	PE esférica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em coefic	ciente de arraste	53
Figura 4.27	PE esférica em água salgada, utilizando o modelo com base	
em Stokes		54
Figura 4.28	PE esférica em água salgada, utilizando o modelo com base	
em coeficiente	e de arraste	55
Figura 4.29	PE esférica para Re 0.1	55
Figura 4.30	PE esférica para Re 10000	56
Figura 4.31	PE esférica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em Stoke	25	57
Figura 4.32	PE esférica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em coefic	ciente de arraste	58
Figura 4.33	PE esférica em água salgada, utilizando o modelo com base	
em Stokes		59
Figura 4.34	PE esférica em água salgada, utilizando o modelo com base	
em coeficiente	e de arraste	60
Figura 4.35	PE esférica para Re 0.1	61
Figura 4.36	PE esférica para Re 10000	62
Figura 4.37	PA em forma de fibra em condições normais, utilizando o	
modelo com b	ase em Stokes	63
Figura 4.38	PA em forma de fibra em condições normais, utilizando o	
modelo com b	ase em coeficiente de arraste	63
Figura 4.39	PA em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo	
com base em	Stokes	64
Figura 4.40	PA em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo	
com base em	coeficiente de arraste	65
Figura 4.41	PA em forma de fibra para Re 0.1	66
Figura 4.42	PA em forma de fibra para Re 10000	66
Figura 4.43	PA em forma de fibra em condições normais, utilizando o	
modelo com b	ase em Stokes	67
Figura 4.44	PA em forma de fibra em condições normais, utilizando o	
modelo com b	ase em coeficiente de arraste	68
Figura 4.45	PA em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo	
com base em	Stokes	69
Figura 4.46	PA em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo	
com base em	coeficiente de arraste	70
Figura 4.47	PA em forma de fibra para Re 0.1	71
Figura 4.48	PA em forma de fibra para Re 10000	72
Figura 4.49	PA cúbica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em Stoke	25	73

Figura 4.50	PA cúbica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em coefi	ciente de arraste	73
Figura 4.51	PA cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em	
Stokes		74
Figura 4.52	PA cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em	
coeficiente de	arraste	74
Figura 4.53	PA cúbica para Re 0.1	75
Figura 4.54	PA cúbica para Re 10000	75
Figura 4.55	PA cúbica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em Stok	es	76
Figura 4.56	PA cúbica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em coefi	ciente de arraste	77
Figura 4.57	PA cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em	
Stokes		78
Figura 4.58	PA cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em	
coeficiente de	arraste	79
Figura 4.59	PA cúbica para Re 0.1	80
Figura 4.60	PA cúbica para Re 10000	81
Figura 4.61	PA esféricas em condições normais, utilizando o modelo com	
base em Stok	es	82
Figura 4.62	PA esféricas em condições normais, utilizando o modelo com	
base em coefi	ciente de arraste	82
Figura 4.63	PA esféricas em água salgada, utilizando o modelo com base	
em Stokes		83
Figura 4.64	PA esféricas em água salgada, utilizando o modelo com base	
em coeficiente	e de arraste	83
Figura 4.65	PA esféricas para Re 0.1	84
Figura 4.66	PA esféricas para Re 10000	84
Figura 4.67	PA esférica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em Stok	es	85
Figura 4.68	PA esférica em condições normais, utilizando o modelo com	
base em coefi	ciente de arraste	86
Figura 4.69	PA esférica em água salgada, utilizando o modelo com base	
em Stokes		87
Figura 4.70	PA esférica em água salgada, utilizando o modelo com base	
em coeficiente	e de arraste	88
Figura 4.71	PA esférica para Re 0.1	89
Figura 4.72	PA esférica para Re 10000	89

Lista de tabelas

Tabela 3.1Propriedades físico-químicas das partículas utilizadas, con-forme presente no Full Multi

Lista de Códigos

Código	1	Processos aplicados às partículas	96
Código	2	Classe partículas	104
Código	3	Classe partículas com biofilme (BF)	109
Código	4	Classe partículas suspensas (SPM)	110
Código	5	Constantes Globais	113

Lista de Abreviaturas

BP - Barreira Planetária

- BPNEs Barreira Planetária de Novas Entidades
- MP Microplástico
- NP Nanoplástico
- PE Polietileno
- PA Poliamida
- PVC Policloreto de vinila

1 Introdução

1.1 Contexto

Em 2009, um grupo de cientistas se reuniu com o intuito de reconhecer e estabelecer limites ambientais que permitiria ao planeta se manter em condições similares as presentes quando a vida humana na Terra começou, já que tais condições são comprovadamente capazes de suportar a nossa vida. Tais limites foram nomeados de "Barreiras Planetárias" (BPs), e além da definição de diversas delas, sua grande maioria também recebeu propostas de como ser monitorada [Rockström 2009].

Nesse primeiro momento, foram propostas 9 Barreiras Planetárias (BPs), das quais 7 foram quantificadas. As barreiras propostas foram:

- Mudança climática: Dividida em concentração de CO2 e forçamento radioativo (diferença entre radiação solar absorvida pela Terra e a energia radiada de retorno), tendo ambas ultrapassado a região de segurança
- Acidificação do oceano: Concentração de íons de carbono no oceano.
 Ainda não passou a região de segurança, mas não está muito distante
- Destruição do ozônio estratosférico: Concentração de ozônio na estratosfera, importante para refletir a radiação solar, em especial os raios ultra violeta. Essa camada já foi ultrapassada no passado, mas conseguiu ser revertida a níveis considerados seguros de acordo com o framework
- Ciclos bioquímicos: Dividido no ciclo do nitrogênio e do fósforo, ambas já passaram a região de segurança
- Uso global da água doce: Quantidade de água doce disponível para uso humano e para plantas. Essa barreira já ultrapassou a região de segurança
- Alteração no uso da terra: Quantificado de acordo com a área ocupada por florestas. Também já teve a região de segurança ultrapassada
- Integridade da biodiversidade: Considera o percentual de diversidade e a taxa de extinções. Já ultrapassou a região de segurança
- Aerossóis atmosféricos: Concentração de aerossóis no ar. Ainda está na região de segurança
- Novas entidades: Poluição causada por compostos químicos não naturais da terra, como plásticos. É uma das barreiras planetárias que apresentam maior risco, tendo superado em muito a região de segurança

Dentre essas, apenas os dois últimos não foram quantificados originalmente [Rockström 2009].

Após os artigos originais, muito se avançou no tema, definido formas de quantificar as barreiras faltantes, além da proposta de outras. Em 2013, Persson *et al.* [Persson 2013] publicou um estudo voltado para a barreira de novas entidades (NEs), focado no impacto de poluentes químicos. Nesse trabalho são

propostas três condições, que devem ser atendidas simultaneamente, para que um composto químico possa representar perigo para essa barreira planetária:

- O composto ou mistura deve ter um efeito disruptivo em algum processo vital do sistema terrestre
- O efeito disruptivo não é descoberto até ser, ou inevitavelmente será em breve, um problema em escala planetária
- O efeito do poluente no ambiente não pode ser prontamente revertido

Dando continuidade a esse estudo, MacLeod *et al.* publicou um artigo [MacLeod 2014] definindo cenários que levariam um poluente a cumprir as três condições anteriores. Para cada cenário foi definido um perfil de composto químico, facilitando a identificação de poluentes que apresentam maior risco para essa barreira planetária. Para cada cenário, também foi feita a simulação do efeito local e global, além das concentrações.

Devido aos diversos avanços realizados no *framework* ao longo dos anos, diversos dos autores do artigo original se reuniram em 2015, atualizando as barreiras planetárias [Steffen 2015]. Na época, as BPs de mudanças climáticas, acidificação dos oceanos e a destruição do ozônio estratosférico se mantiveram praticamente inalteradas. A barreira de biodiversidade pôde ser definida em níveis locais e planetários, além do estabelecimento da barreira regional para carregamento de aerossóis na atmosfera (definida para monções no sul da Ásia). Entretanto, ainda não existia uma definição para a BP de novas entidades.

Diversos pesquisadores publicaram estudos avançando sobre esse tema e propondo possíveis formas de quantificar tal BP. Sala e Souter propuseram foco em químicos com degradação lenta ou nula, devido ao seu acúmulo no meio ambiente[Sala e Saouter 2014]. Diamond *et al.* [Diamond 2015] propôs passos a serem seguidos para definir tal barreira, como:

- começar utilizando químicos mais conhecidos, como poluentes orgânicos persistentes (POPs); persistentes, bioacumulativos e tóxicos (PBTs), além dos produzidos em alta escala e com toxicidade comprovada
- identificar e desenvolver indicadores de poluição química em escala global

Perlinger *et al.* propôs o uso de medições e modelagens do destino e transporte de poluentes como uma forma de compreender o funcionamento da BPNEs, determinando assim seu funcionamento e o ciclo desses químicos pelo sistema terrestre [Perlinger 2016].

Em 2022, um estudo publicado por Persson *et al.* finalmente quantifica a BPNE, além de propor diversas variáveis de controle para acompanhamento dela [Persson 2022]. Como essa BP possui grande complexidade, impactando diretamente outras, há muitas variáveis de controle possíveis. Sendo assim, a proposta feita é que tais variáveis atendam a um dos seguintes critérios:

- Viabilidade: Deve haver informação suficiente para que o monitoramento de tal químico seja feita, tanto de forma temporal quanto espacial
- Relevância: Deve haver uma ligação clara entre tal variável de controle e o funcionamento do sistema terrestre
- Abrangência: A variável de controle deve indicar todo o impacto em potencial das NE no sistema terrestre e/ou em outras BP.

Com isso em mente, são propostas três categorias para tais variáveis de controle, cada uma delas com alguns exemplos. Nenhuma das variáveis propostas no artigo atende a todos os critérios, tendo como objetivo ser um ponto de partida para o desenvolvimento desses conceitos. Ao analisar as variáveis de controle, os autores perceberam um aumento na produção, diversidade e despejo global de NEs. Devido ao fato da produção de poluentes em uma escala maior do que a nossa capacidade de tratá-lo e monitorá-lo, tal BP já foi ultrapassada. A Figura 1.1 apresenta as BPs e suas evoluções entre 2009 e 2023.



Figura 1.1: Evolução das Barreiras Planetárias de 2009 a 2023.

Dentre as diversas NEs, o plástico é uma das mais preocupantes. Sendo um poluente presente ao redor de todo o planeta e não possuindo reversibilidade imediata para essa distribuição, tais químicos atendem a duas das três condições que definem poluentes como perigos a BPs [Jahnke 2017]. O crescimento exponencial em seu uso, sua lenta decomposição e sua má gestão tem levado ao acúmulo de tais poluentes em todo o planeta, prejudicando diversos níveis da escala biológica [Arp 2021]

Seja por despejo indevido, arraste por parte da chuva, dentre outros, grande parte dos rejeitos plásticos acabam em ambientes aquáticos, em especial no oceano. Diversos impactos negativos são causados aos ambientes marinhos por estes materiais. O emaranhamento de animais em plásticos prejudica sua locomoção e machuca, prejudicando a procura por alimentos. O consumo de plásticos por esses animais causa inanição, onde o estômago fica cheio de poluente, que não pode ser digerido, impedindo o animal de se alimentar e não fornecendo nutrientes para ele, levando a morte. No caso de partícula menores, que não causam inanição, há os casos em que os animais ficam intoxicados pelos plásticos, prejudicando o funcionamento de seu organismo. Além disso, há também os impactos em escala maior, como as mudanças nos ciclos do carbono e de nutrientes, alterações em habitats, como corais, e impacto na estrutura do sedimento [MacLeod 2021]. Há também impactos socio-econômicos, devido à dificuldades no turismo, aquacultura e transporte por meio de via marítimas [Villarrubia-Gómez 2018].



Figura 1.2: Produção de plásticos ao longo dos anos (normalizado em 2000).

1.2 Justificativa e Relevância

Em seu transporte após o descarte, as partículas normais de plástico (macroplásticos) sofrem com o intemperismo físico, causado por qualquer tipo de impacto que venha a sofrer. Ao longo desse processo, essas partículas se dividem em outras menores, chegando a se tornarem microplásticos. Experimentos recentes em laboratório indicaram a divisão de microplásticos em partículas ainda menores, denominadas nanoplásticos [Arp 2021].

Tais partículas, em especial os nanoplásticos, são descobertas novas no meio acadêmico, mas tem apresentado um interesse exponencial ano a ano. Pouco se sabe sobre suas propriedades, comportamentos e impactos no meio ambiente, o que torna seu estudo de extrema importância.

1.3

Motivação e Objetivos

Em 2022, Domerq *et al.* desenvolveram o Full Multi [Domercq 2022], um framework de código aberto voltado para a simulação do transporte e destino de partículas de micro e nanoplásticos em ambientes aquáticos, utilizando um modelo de balanço de massa. A versão inicial do modelo, presente no artigo, simula o comportamento de tais partículas em um rio, divido em diversos compartimentos. Na simulação tais partículas são afetadas por diversos processos físicos, químicos e biológicos, mudando suas propriedades e seu posicionamento entre os compartimentos.

Mesmo apresentando bons resultados, o modelo original possui limitações em sua implementação. Uma delas é o processo de sedimentação e ascensão das partículas, que se baseia em modelos ideais, desconsiderando o formato da partícula e sua esfericidade, dados que apresentam impactos relevantes em seu comportamento [Pradel 2023].

Com isso em mente, esse trabalho tem os seguintes objetivos:

- Verificar o impacto do refinamento dos equacionamento dos processos que envolvem interação fluido-partícula nos resultados do modelo
- Realizar testes simulando o comportamento de partículas de diferentes esfericidades, de forma a compreender melhor seu comportamento

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Plásticos, Micro e Nanoplásticos

Plásticos são materiais orgânicos sintéticos, compostos por longas cadeias poliméricas. O primeiro plástico sintetizado data do início do anos 1900s, mas sua produção em larga escala começou apenas nos anos 1950s [Geyer 2017]. Mesmo tendo surgido há tão pouco tempo, esses materiais tiveram um crescimento exponencial em sua produção e consumo, se tornando indispensáveis nos dias atuais. Esse aumento em seu uso o tornou um dos materiais mais utilizados, tendo poucas exceções, como aço e cimento, muito utilizados em construções.



Figura 2.1: Geração de resíduos plásticos entre 1950 e 2050 (projeção)

Esses materiais se tornaram um problema ambiental devido a seu longo tempo de degradação, chegando a levar séculos para desaparecer, somada a sua produção em grande escala e muitas vezes sendo aplicado como material descartável, devido a seu baixo custo. Isso gera um acúmulo muito grande de plásticos no mundo todo, como pode ser visto na Figura 2.1. Além disso, a baixa taxa de reciclagem somada à má gestão dos resíduos fazem com que grandes quantidades de plástico sejam despejados de forma inadequada todo ano, chegando, por fim na natureza, em especial, no oceano.

2.1.1 Química dos plásticos

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês, IUPAC), plásticos são "materiais poliméricos que podem ou não possuir outras substâncias para aumentar sua performance e/ou reduzir custos". Entretanto, é importante ressaltar que plásticos são polímeros sintéticos. Dentre os polímeros, temos diversos que são produzidos de forma natural, como a seda, as proteínas e a celulose. Já os plásticos, como o polietileno tereftalato (PET), polietileno de alta densidade (HDPE), policloreto de vinila (PVC), polietileno de baixa densidade (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), dentre outros, são polímeros sintéticos, obtidos normalmente de fontes fósseis, como carvão, gás natural e petróleo. Além desses, há também os plásticos biodegradáveis e os bioplásticos, sendo o primeiro produzido de recursos a base de petróleo ou biomassa e o segundo, apenas de biomassa. Entretanto, não há evidências concretas de que tais plásticos degradem de forma mais rápida no meio ambiente [Boyle e Örmeci 2020].

Plásticos podem degradar por processos físico-químicos (abióticos) ou biológicos (bióticos). Os processos físico-químicos são divididos em estresse mecânico, fotólise, calor, e degradação química. Esses processos costumam acontecer antes da biodegradação devido a baixa disponibilidade biológica desses materiais. A Figura 2.2 ilustra diversas formas de degradação de plásticos. O estresse mecânico ocorre de diversas formas [Filiciotto e Rothenberg 2021, Zhang 2021]:

- Atrito durante a lavagem de roupas sintéticas;
- Atrito durante seu uso, como os pneus de carros que sofrem atrito constante com o asfalto;
- Atrito após seu descarte, normalmente na natureza, como ondas, vento, dentre outros;
- Congelamento e descongelamento do material



Figura 2.2: Os diferentes processos de degradação de plásticos.

O alongamento na ruptura é uma propriedade importante na determinação do quanto um plástico degrada devido a tais forças externas, representando sua capacidade de resistir a alterações na sua forma, sem se deteriorar. Esse alongamento varia de 1% a 900%, dependendo do tipo de plástico [Zhang 2021].

A fotólise, quebra de partículas através da energia fornecida pela luz, é considerado o processo mais importante para iniciar a degradação do plástico. Tal processo ocorre principalmente por meio da luz solar, em especial a ultravioleta (UV). O polietileno é um plástico resistente a esse processo devido a ausência de cromóforos, partículas que absorvem luz de um determinado espectro e emitem uma cor. Entretanto, algumas falhas em sua estrutura, como impurezas e imperfeições causadas por problemas de fabricação e desgaste mecânico, podem atuar como cromóforos [al 2019]. Devido à fotodegradação natural desses materiais, muito se pesquisa sobre formas de viabilizar sua degradação por meio de processos fotocatalíticos, implementando catalisadores como TiO₂ como forma de acelerar significativamente a degradação dos plásticos [Lee e Li 2021].

No caso da degradação pelo calor, também chamada de degradação termal, a quebra das partículas ocorre devido a energia causada por temperaturas elevadas. Nesses casos, a energia liberada pode chegar a ser suficiente para iniciar um processo termo-oxidativo, fazendo com que as longas cadeias poliméricas sejam quebradas em radicais menores [Pirsaheb 2020]. Esse tipo de degradação também pode ocorrer em temperaturas mais baixas, tendo uma sinergia com a fotólise. Esse fenômeno ocorre principalmente em ambientes como praias e calçadas [al 2011].

Para que um plástico possa ser degradado por processos químicos, como hidrólise/oxidação, é necessário que ele seja feito com aditivos pro-oxidantes e anti-oxidantes, permitindo o controle de seu tempo de degradação. Além disso, eles raramente são biodegradáveis, devido a tais aditivos. Já os processos biológicos só ocorrem em plásticos biodegradáveis. Plásticos normais tem um certo grau de degradação por essa rota, mas a velocidade é extremamente baixa, devido a suas propriedades sólidas [Battin 2016]. Nesse caso, micro-organismos como fungos e bactérias consomem as partículas. A degradação pode ocorrer de duas formas nesse caso, por meio de processos físicos, como mordidas de animais marinhas no momento de ingestão do plástico, ou por processos bioquímicos. A degradação causada por processos abióticos aceleram sua biodegradação, devido à produção de partículas com menor peso molecular e ao surgimento de poros na superfície do plástico [Zhang 2021]. Ao final do processo de degradação, o plástico se decompõe em CO_2 e H_2O ao final de processos aeróbicos, e em CH_4 , CO_2 , H_2O , NH_4 e ácidos orgânicos [Filiciotto e Rothenberg 2021]. É importante ressaltar que a rota anaeróbica é desfavorável do ponto de vista energético, levando muito mais tempo para que a degradação completa ocorra.

2.1.2

Micro e nanoplásticos

A degradação e fragmentação dos macroplásticos, seja por fotólise ou atrito, causa a quebra de suas macromoléculas, gerando, assim, partículas menores, os microplásticos. Sua faixa de tamanho costuma ser considerada como entre 1 /mum e 5 /mum, embora não haja de fato um consenso quanto a essa questão [Danopoulos 2020]. Além de sua formação através da degradação de partículas maiores, nesse caso chamados de microplásticos secundários, eles também são produzidos industrialmente, sendo muito utilizados em cosméticos e pastas de dente, por exemplo. Esses são denominados microplásticos primários [Ali 2021]. Também podem ser considerados microplásticos primários os subprodutos emitidos pela emissão de partículados da produção industrial de plásticos maiores [Pirsaheb 2020]

Diferente dos plásticos normais, devido ao seu tamanho, essas partículas são extremamente difíceis de serem tratadas e recicladas. Além disso, o trabalho de pesquisa sobre elas também é dificultado, sendo complexo de realizar análises quantitativas e qualitativas, dados importantes para o desenvolvimento de modelos preditivos, por exemplo [Pradel 2023]. Além do tamanho, sua densidade também costuma ser menor, facilitando o transporte dessas partículas entre diferentes meios [Ali 2021].

As primeiras evidências de microplásticos na natureza foram reportadas em 1972, por Carpenter e Smith [CARPENTER e SMITH 1972]. Após essa descoberta, estudos foram realizados em diversos meios diferentes, identificando essas partículas em ambientes como:

- Atmosfera
- Solo
- Oceanos
- Lagos, rios e lagoas
- Sedimento e lençóis freáticos

Além disso, microplásticos também já foram reportados em água tratada e em diversos alimentos.

Pesquisadores de diversos lugares do planeta já realizaram análises de microplásticos na atmosfera. As amostras para esse tipo de análise podem ser obtidas por limpeza a vácuo, coleta ativa por meio de bomba, varredura atmosférica e peneiramento *in situ*, quando ele é realizado no local onde a amostra foi coletada [Ali 2021]. Yukioka *et al.* reportou sua presença em poeira de estradas no Japão [Yukioka 2020]; Abbasi *et al.* reportou no ar e em poeira presente na calçada, no Irâ [Abbasi 2019]; Allen *et al.* reportou deposição dessas partículas vindo da atmosfera na França [Allen 2019], dentre muitos outros. Pesquisadores conseguiram identificar deposição de tais partículas tanto à céu aberto quanto em ambientes fechados. A taxa de deposição diária de microplásticos nos estudos analisados por Ali *et al.*variou de 0,3 partículas/ m^2/d até 900 partículas/ m^2/d , de acordo com o dia, país e condição do ambiente ao redor. Comparado com ambientes como água e solo, a atmosfera ainda foi pouco estudada quanto a presença de microplásticos , sendo necessários mais estudos para que se possa modelar seu comportamento [Ali 2021].

Análises de amostras de solo também fora realizadas extensamente. Nesses casos, os métodos de amostragem mais comuns são utilizando pás de aço, peneiramento in situ, amostradores instantâneo e broca metálica [Ali 2021]. As maiores causas da contaminação do solo por microplásticos é atribuido à deposição de tais partículas vindas da atmosfera e à emissão por parte de seres humanos, em especial na agricultura. Estudos reportaram grandes quantidades de microplásticos sendo gerados pelo uso de plástico filme e lama de esgoto no solo [Liu 2017, Nizzetto 2016] Seus usos fazem com que o solo de fazendas tenha entre 3 e 24 vezes mais microplásticos do que o oceano [Wang 2020]. Corradini *et al.* analisou solo agrícola no Chile, identificando entre 1100 e 3500 partículas/kg de solo seco [Corradini 2019]; Zhand e Liu analisaram solo arado em um vale, encontrando entre 7100 e 42960 partículas/kg de solo [Liu 2018]. A maior dificuldade nas análises de microplásticos em solo é a falta de ferramentas apropriadas, além do menor interesse por parte dos pesquisadores em estudar esse ambiente quando comparado à ambientes aquáticos [Ali 2021].

Os ambientes aquáticos, por sua vez, possuem diversas sub divisões, como oceanos, lagos, lagoas e rios. Desses, o mais afetado por contaminação de microplásticos são os mares e oceanos, por serem o destino final, se tornando assim, o ponto de acúmulo. Pesquisadores descobriram que, devido à chuvas, tais partículas são arrastadas de um ambiente terrestre, para um rio, por exemplo, o que acaba por transportar diversas delas até o oceano [Yusuf 2021]. Um estudo realizado em 2019 por Wang *et al.* estimou que a emissão de microplásticos em 2015 foi cerca de 737,29 Gg milhões de toneladas, sendo que um sexto desse valor teve como destino ambientes aquáticos [Wang 2019]. Kanhai et al. analisou águas oceânicas abaixo da superfície entre a alemanha e Cape Town, econtrando 1,15 partículas/m³, com desvio padrão de 1,45. Além disso, os formatos mais encontrados foram fibras e fragmentos. A maior parte das partículas encontradas forma de PE (49%) [Kanhai 2017]. Ferreira et al. estudou diversas águas costeiras de Fiji, encontrando de 0,09 partículas/m³ na baia de Laucala, até 0,24 partículas/m³ em Vanua Navakavu. Os polímeros mais encontrados foram PS, latex e PP, presentes no formato de fibras, fragmentos e filmes [Ferreira 2020]. Dentre os artigos revisados por Ali et al., os formatos dos polímeros mais comuns foram fibras, fragmentos, pellets e filmes. Outro detalhe importante é a ausência de partículas esféricas dentre as registradas [Ali 2021].

Entretanto, as partículas de microplástico não se limitam à água encontrada na natureza. Devido à suas propriedades físico-químicas e as diversas possíveis origens, muitas vezes o sistema de tratamento de água não é suficiente para remover esses polímeros, fazendo com que sejam encontrados também na água para consumo humano [Horton e Dixon 2018]. Estudos já registraram a presença desses polímeros em diversas fontes de água, como água para consumo vinda de plantas de tratamento, água de torneira e água engarrafada [Yusuf 2021]. Dentre as fontes mencionadas, a com menor concentração de microplásticos é a água encanada, chegando a não conter nenhuma dessas partículas em estudos realizados na Itália, Alemanha e Dinamarca [Kosuth 2018, Yusuf 2021]. Em contrapartida, as concentrações mais altas foram encontradas em água engarrafada, chegando a mais de dez milhões de partículas/L na Itália [Zuccarello 2019]. É importante ressaltar que esse valor elevado não necessariamente significa que a água mineral possui maior concentração de partículas, ou que seu tratamento é menos eficaz. Estudos apontam que a principal causa desse valor elevado é devido às garrafas serem feitas de plástico, sofrendo degradação por fotólise e atrito até ser consumida [Nirmala 2023].

Dentre as técnicas de remoção de microplástico estudadas estão eletrocoagulação com aglomeração somadas à etapas adicionais de filtração e degradação por fotocatálise [Nirmala 2023].

Entretanto, a degradação não é finalizada nos microplásticos. Partículas ainda menores são formadas, chegando aos chamados nanoplásticos quando seu diâmetro é inferior a 1000 nm [Li 2020]. Ao chegar nesse tamanho, as partículas ganham novas propriedades, assumindo um comportamento coloidal. Com isso, há a possibilidade da formação de homo e hetero-agregados, alterando o efeito de diversos processos, como sua translocação, deposição, biodisponibilidade e interação com outros químicos [Atugoda 2022]. Esse é um tema muito recente, tendo muito ainda a ser pesquisado. No levantamento feito por Atugoda *et al.*, houveram menos de 500 publicações sobre nanoplásticos entre 2010 e maio de 2020, enquanto para microplásticos foram realizados mais de 2500 estudos.

Assim como os microplásticos, nanoplásticos são divididos entre primários e secundários, seguindo a mesma lógica de produção, usos e descarte. A maior parte dessas partículas é formada por fotodegradação e agravada pela salinidade do mar e ação de microorganismos marinhos [Othman 2021].

Nanoplásticos também foram encontrados nos mesmos meios que os microplásticos. A quantidade de estudos nessa área tem crescido exponencialmente ao longo dos anos, mas ainda não é tão abrangente quanto a das partículas maiores [Atugoda 2022].

A quantidade de estudos referentes a análise de nanoplásticos na atmosfera tem crescido, tanto em áreas urbanas quanto em remotas/rurais. Entretanto, ainda não há uma uniformidade na unidade de medida da quantidade de nanoplásticos nesse meio. Alguns estudos apresentam seus resultados em partículas/ m^2 outros em partículas/ m^2 , ou até mesmo em partículas/ m^3 , o que dificulta a comparação dos resultados ao redor do mundo [Atugoda 2022]. Estudos realizados na França por Dris *et al.* em áreas urbanas e suburbanas apresentaram grande diferença nos resultados, tendo deposição de 114 partículas/ $m^2 dia$ e 12,7 partículas/ $m^2 dia$, respectivamente [Dris 2015, Dris 2016, Dris 2017]. A densidade das partículas é um importante fator quando é analisado seu transporte. Estudos indicam que partículas mais leves tendem a ser transportadas pela atmosfera por mais tempo. Há também registros recentes da presença de nanoplásticos em neve fresca [Wang 2021].

A análise de nanoplásticos no solo ainda é um desafio para os pesquisadores, devido a suas propriedades e características [Atugoda 2022]. Wahl *et al.* realizou o primeiro, e um dos poucos, estudos de nanoplástico em terreno agrícola. Para tal, ele recebeu rejeitos municipais por um período de 15 a 30 anos. As partículas encontradas nas amostras tinham entre 20 e 150 nm, identificando PE, PS e PVC [Wahl 2021].

Quanto aos estudos da contaminação de nanoplásticos em água, pouco se encontra na literatura, mas seu comportamento parece semelhante ao dos microplásticos nesse meio. Análises de monitoramento de nanopartículas indicam que um copo de café, feito de PS, libera cerca de $1.26 * 10^8$ partículas ml^{-1} após 56 dias, tendo tamanho médio de 224 nm [Wagner 2016]. Annenkov *et al.* simulou o processo de formação de nanoplásticos por meio do impacto de plásticos com rochas através da exposição de tais partículas à abrasão em um ambiente aquático controlado, contendo rochas. Nesse experimento, a concentração de nanopartículas produzidas variou entre 0,7 e 1,3 $mg.L^{-1}$, mas estima-se que a concentração real, encontrada na natureza, seja muito inferior a essa [Annenkov 2021].

2.2

Modelos de Balanço de Massa

A área de modelagem ambiental visa representar o comportamento de poluentes de interesse por meio do desenvolvimento de modelos matemáticos. Existem diversos tipos de modelos que podem ser utilizados, como rede Bayesiana [Aguilera 2011], modelo de Monte Carlo [Lin 2020], modelo de transporte químico (CTM) [Bang 2019] e modelo de balanço de massa [Domercq 2022]. Cada modelo possui vantagens (maior semelhança com resultados obtidos em campo) e desvantagens (maior custo computacional) [MacLeod 2010].

O primeiro modelo de balanço de massa foi desenvolvido por Baughman e Lassiter em 1978, exclusivamente para ambientes aquáticos [Baughman G. L. e Lassiter 1978]. Pouco tempo depois, Mackay e Paterson desenvolveram esses modelos, aplicando a cenários multimeios, sendo separados em um grupo de quatro níveis de complexidade [Mackay 1979, Paterson 1981, Paterson 1982].

2.3

Modelos aplicados a Plásticos, Micro e Nanoplásticos

Por se tratar de temas relativamente recentes, não há uma grande variedade de modelos para transporte e destino de MPs e NPs, sendo ainda menor o número de modelos de balanço de massa. Uzun *et al.* [Uzun 2021] fizeram um estudo dos diferentes modelos desenvolvidos para abundância, distribuição e transporte de MPs em água. Esse trabalho separou os modelos por tipo e meio simulado. Dos 36 modelos encontrados, 7 utilizam balanço de massa, totalizando cerca de 19,5%, sendo superado pelos modelos híbridos (25%) e hidrodinâmicos (41.7%). Os autores apontaram como pontos positivos:

- Eficiência para quantificar o total de plásticos do local, em massa
- Possibilidade de separar plásticos primários de secundários
- Rápida resposta à modificações

Quanto aos pontos negativos, os seguintes foram elencados:

- Dificuldade de considerar todas as fontes de plásticos
- Necessidade de mais suposições
- Não consideração de propriedades físicas, eventos hidrodinâmicos e processos biológicos

Para esse estudo, modelos de balanço de massa são apenas aqueles que seguem estritamente sua definição, realizando a comparação da entrada e saída das partículas de interesse no volume de controle.

Já o Full Multi [Domercq 2022], modelo utilizado como base para o presente estudo, é um modelo de balanço de massa que, além de realizar a simulação da entrada e saída das partículas no volume de controle, também é um modelo multi-meio, possuindo diversos compartimentos. Seu foco é a simulação do transporte e destino de MPs e NPs em água, sendo o cenário apresentado no artigo original um rio hipotético. Nesse trabalho, o modelo é dividido em quatro compartimentos: água superficial, água corrente, água estagnada e sedimento.

As partículas presentes em cada um desses compartimentos estão sucessíveis a diferentes processos, sendo eles de natureza física, química e biológica. Tais processos podem tanto alterar as propriedades das partículas, como seu tamanho, formato e densidade (fragmentação e hetero-agregação, por exemplo), quanto transportá-la para outros compartimentos (sedimentação, ascensão e mistura). Sendo assim, o terceiro ponto negativo citado no artigo de revisão não é valido para o Full Multi

Além disso, ele é modelo de código aberto, desenvolvido em Python, e tem como objetivo unir a comunidade científica no desenvolvimento de um modelo robusto voltado para MPs e NPs.

Em 2023, Quik *et al.* [Quik 2023] publicaram um trabalho utilizando um modelo chamado "SimpleBox4Plastics- caixa simples para plásticos, em tradução livre. Esse modelo é baseado em um grupo de modelos que foram sendo desenvolvidos e adaptados de acordo com as necessidades, como o "SimpleBox"e o "SimpleBox4Nano".

Recentemente, Brooks *et al.* [Brooks 2024] realizaram um estudo para verificar a velocidade de sedimentação de partículas de microplástico que sofreram intemperismo. Para isso, um trecho do rio Mekong, na Ásia, foi simulado utilizando o Full Multi como base. Coletas foram feitas no rio, encontrando partículas de PE e PP, possibilitando comparar os resultados do modelo com os experimentais. Além disso, diferentes modelos de sedimentação foram utilizados, incluindo o coeficiente de arraste nos cálculos por meio do diametro, comprimento, Dellino Shape Factor, Corey Shape Factor (CSF) e Aschenbrenner Shape Factor (ASF) . Dentre os quatro modelos simulados, o de Zhang and Choi [Choi 2022] foi o que apresentou melhores resultados, com erro médio de 18% e raiz do erro quadrático médio de 2,4%, enquanto o modelo original, de Stokes, apresentou erro médio de 342,4% e raiz do erro quadrático médio de 4602,8%.

3 Metodologia

O Full Multi é um modelo de balanço de massa multi-meio, com o objetivo de simular o comportamento de partículas, em especial MPs e NPs, ao longo de um corpo hídrico, sofrendo diversos processos ao longo do comprimento desse corpo. A Figura 3.1 apresenta os compartimentos e processos do modelo. Os processos em vermelho sofreram alterações diretas, os em amarelo são os que se esperam que sofram mais impacto, enquanto os em verde, menos. Os com interrogação tem comportamento não previsto.



Figura 3.1: Compartimentos e processos do Full Multi

Como resultado dos diversos processos presentes no modelo, as partículas simuladas podem apresentar 4 formas:

- Livres: Partículas soltas no ambiente, sem interagir diretamente com nenhuma outra. É o tipo básico de partícula
- Heteroagregadas: Partículas que reagiram entre si, formando uma agregação devido à junção de partículas "livres"
- Biofilme: Partículas "livres" que tiveram formação de uma camada de biofilme ao seu redor
- Bio-heteroagregadas: Agregado de partículas "livres" que teve formação de camada de biofilme.

3.1 Revisão do modelo

Modelos de sedimentação e ascensão de partículas já são bem estabelecidos na literatura clássica, com uma ampla variedade de modelos aplicados de acordo com a faixa do número de Reynolds (Re). A versão original do Full Multi considera um cenário ideal, aplicando a lei de Stokes, de acordo com a Equação 1.

$$V_{set} = \frac{2}{9} \times \frac{(\rho_{particle} - \rho_{fluid})}{\mu_{fluid}} \times g \times r_{particle}^2$$
(3-1)

Onde:

- V_{set} é a velocidade de sedimentação da partícula (m/s), sendo convertida na velocidade de ascensão, caso o valor seja negativo.
- $\rho_{particle}$ é a densidade da partícula, ρ_{fluid} é a densidade do fluido (kg/m3),
- μ_{fluid} é a viscos
idade dinâmica do fluido,
- g é a aceleração da gravidade e
- $r_{particle}$ é o raio de uma partícula hipotética com mesmo volume da partícula em questão.

Nesse cenário ideal, o Re não é considerado. Segundo a literatura, essa não seria a forma mais precisa de realizar esses cálculos, fato comentado até mesmo nas linhas de código do modelo, indicando a necessidade dessa atualização para versões futuras. Há também artigos apontando a importância de se considerar o formato das partículas de MP e NP [Pradel 2023]. Sendo assim, o foco do presente trabalho foi na implementação de um modelo de cálculo para os processos de sedimentação e ascensão que leve em consideração o número de Reynolds e o formato da partícula, através do coeficiente de arraste (Cd) e da esfericidade. O modelo proposto é dado pela Equação 3.2.

$$V_{set'} = \sqrt{\frac{4 \times g \times (\rho_{particle} - \rho_{fluid}) \times d_{particle}}{3 \times C_d \times \rho_{fluid}}}$$
(3-2)

Onde:

 $-C_d$ é o coeficiente de arraste da partícula (adimensional)

O cálculo do Re e do Cd necessita da velocidade de sedimentação ou ascensão da partícula, de modo que, para possibilitar o cálculo de tal velocidade, é utilizada a relação $CdRe^2$ (adimensional), como mostra a Equação 3.3.

$$C_d Re_{particle}^2 = \frac{4d_{particle}^3 \times \rho_{fluid} \times (\rho_{particle} - \rho_{fluid})b}{3\mu^2}$$
(3-3)

Como tal equação tem resultado negativo para processos de ascensão, sua aplicação no modelo é através de seu valor absoluto. Com ela, é possível calcular Re, por meio da Equação 3.4.

$$Re_{particle} = \left[\left(\frac{K_1 C_D Re_{particle}^2}{24} \right)^{-1.2} + \left(\frac{C_D Re_{particle}^2}{K_2} \right)^{-0.6} \right]^{(-1/1.2)}$$
(3-4)

Onde:

 $-K_1 \in K_2$ são constantes da partícula (adimensionais)

Ambas são calculadas de acordo com sua esfericidade ϕ (adimensional, variando de 0 a 1). Tais constantes são aplicáveis apenas para esfericidades superiores a 0.67, e são calculadas por meio das Equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$K_1 = 0.843 \log(\phi/0.065) \tag{3-5}$$

$$K_2 = 5.31 - 4.88\phi \tag{3-6}$$

Por fim, o coeficiente de arraste é calculado por meio da Equação 3.7.

$$Cd = \left[\left(\frac{24}{K_1 Re_{particle}} \right)^{0.85} + K_2^{0.85} \right]^{1/0.85}$$
(3-7)

O equacionamento utilizado para o modelo de coeficiente de arraste se baseou no apresentado no livro Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos. 2^a edição.

3.2 Cenários simulados

Após a modelagem, é essencial testar seus resultados em diferentes cenários. Deste modo, algumas variáveis e condições específicas foram selecionadas para analisar sua influência sobre os resultados do modelo. Como o objetivo do presente estudo é verificar o impacto do formato da partícula nos processos de sedimentação e ascensão, foram simulados cenários com Re = 0.1 e Re =10000.

Como, em uma situação real, o único impacto da partícula no cálculo do Re é por meio de seu diâmetro, valor muito baixo no caso de MPs e NPs, também foi implementada a água salgada, possibilitando verificar o impacto da diferença das propriedades do fluido no comportamento da partícula.

Outros fatores importantes de serem estudados nas simulações são o tipo de polímero da partícula e seu formato. Para os tipos, foram selecionados o polietileno (PE) e a poliamida (PA), e suas propriedades físico-químicas utilizadas no modelo estão apresentadas na Tabela 1.

partícula	densidade (kg/m^3)
polietileno (PE)	980
poliamida (PA)	1000

Tabela 3.1: Propriedades	s físico-químicas	das	partículas	utilizadas,	conforme	pre-
sente no Full Multi						

Considerando as propriedades utilizadas originalmente no modelo, a principal diferença entre ambas é a densidade, maior na poliamida.

O PE é o polímero mais encontrado em MPs e NPs presentes em ambientes aquáticos segundo a literatura, enquanto o PA tem sido identificado em estudos recentes nas águas costeiras do mar da cidade do Rio de Janeiro. Quanto aos formatos, o mais encontrado segundo a literatura é a fibra. Ela será comparada com a esfera, formato utilizado quando as partículas são ideais; e com o cubo.

Resultados e Discussão inicial

Os resultados apresentados nesse capítulo seguem o mesmo padrão apresentado no artigo do Full Multi, com o objetivo de facilitar a comparação. Primeiramente, será apresentado o gráfico de destino das partículas por tamanho e tipo, apresentando seu acúmulo em cada compartimento após 360 dias de simulação. Em seguida, será apresentado o gráfico de mapa de calor, representando o tempo de meia vida, em horas, para que cada processo ocorra. Esse gráfico auxilia no entendimento do impacto de cada processo no transporte e destino das partículas.

Os cenários simulados foram separados por tipo de polímero e forma, sendo cada um deles simulado nos diferentes fluidos e Re. A primeira forma apresentada será a fibra, por ser a que mais se assemelha a um cenário real. Nesse cenário, o foco é analisar principalmente a diferença entre os modelos. Em seguida, as partículas cúbicas e esféricas são comparadas às fibrosas, de modo a verificar o impacto da forma nos resultados.

É importante ressaltar que cada figura desta seção é composta por conjuntos de gráficos. As figuras apresentando os gráficos de acúmulo e destino são compostas de 16 gráficos cada, sendo um para cada um dos 4 tipos de partícula (livre, heteroagragada, com biofilme e bio-heteroagregada) em cada um dos 4 compartimentos do modelo (água superficial, água corrente, água estagnada e sedimento), apresentando também uma curva para cada um dos 5 tamanhos de partícula (1000, 100, 10, 1 e 0.1 μ m). As figuras dos mapas de calor apresentam 4 gráficos cada, para os diferentes compartimentos, tendo em seu eixo vertical os diferentes processos e no horizontal, os tipos e tamanhos de partículas. Esses mapas de calor tem sua coloração referente ao tempo de meia vida do processo em questão, ou seja, o tempo que leva para que metade do processo ocorra.

Este capítulo visa apenas apresentar os resultados e compará-los, de forma que a discussão será realizada de forma detalhada no capítulo seguinte. O modelo revisado e proposto neste trabalho será referido como "modelo com base em coeficiente de arraste", enquanto o modelo originalmente presente no Full Multi será chamado de "modelo com base em Stokes". Já as condições normais referidas são as utilizando água doce e não fixando o número de Reynolds.

4.1 Polietileno (PE)

4.1.1 Fibra

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados obtidos na simulação de acúmulo e destino dos diferentes tipos e tamanhos de partículas com formato de fibra em cada um dos compartimentos para os modelos com base em coeficiente de arraste e em Stokes, respectivamente.



Figura 4.1: PE em forma de fibra em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.2: PE em forma de fibra em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Comparando ambos resultados, é possível identificar diversas diferenças. As maiores delas foram a redução de acúmulo de partículas livres com diâmetro de 1 μ m no compartimento de água estagnada no modelo com base em coeficiente de arraste, não havendo mais acúmulo de partículas menores, além da redução de acúmulo dessas partículas nos compartimentos de água estagnada e sedimento, no caso de partículas heteroagregadas. Também é

possível notar a diferença de comportamento das partículas com 1000 um de diâmetro no modelo com base em coeficiente de arraste, passando a ter um comportamento mais linear no compartimento de água corrente.

As figuras 4.3 e 4.4 apresentam os resultados de ambos os modelos simulados em água salgada.



Figura 4.3: PE em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.4: PE em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Para partículas de PE com forma de fibra, os resultados da simulação em água salgada foram similares aos apresentados para água doce, em ambos os modelos.

As figuras 4.5 e 4.6 mostram os gráficos de destinos para os cenários com Re 0.1 e 10000, respectivamente.


Figura 4.5: PE em forma de fibra simulado pelo modelo com base em coeficiente de arraste, com Re 0.1



Figura 4.6: PE em forma de fibra simulado pelo modelo com base em coeficiente de arraste, com Re 10000

Comparando esses resultados com o cenário normal, podemos ver que o comportamento das partículas com 1000μ m de diâmetro volta a ser similar ao modelo usando Stokes. Comparando ambos os cenários de Re, podemos ver

que um Re maior aumentou o acúmulo de partículas no compartimento de sedimento para partículas com biofilme e com biofilme-heteroagregadas. Além disso, no caso de Re 10000, partículas de 0.1μ m de diâmetro apresentam comportamento similar ao cenário original para partículas livres e heteroagregadas nos dois compartimentos inferiores, diferente do Re 0.1.

Quanto aos mapas de calor, temos as figuras 4.7 e 4.8 apresentando seus resultados para os modelos de Stokes e de coeficiente de arraste em condições normais, respectivamente.



Figura 4.7: PE em forma de fibra em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes

PE fiber Drag coefficient fresh water



Figura 4.8: PE em forma de fibra em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

É possível perceber que, em geral, os resultados do modelo de coeficiente de arraste tem uma coloração azul mais forte nos processos de sedimentação e ascensão, indicando um maior tempo de meia vida para que ocorram. Além disso, partículas heteroagregadas com diâmetro de 0.1 μ m e partículas bioheteroagragadas de 1 e 0.1 μ m não tiveram resultados tanto para sedimentação quanto ascensão no novo modelo.

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os mapas de calor do modelo com base em Stokes e de coeficiente de arraste, respectivamente, ambos em água salgada.

PE fiber Stokes salt water



Figura 4.9: PE em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes

PE fiber Drag coefficient salt water



Figura 4.10: PE em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Como esperado, os tempos de meia vida dos processos de sedimentação e ascensão não apresentaram mudanças significativas comparadas com a água doce, sendo coerente com os gráficos de acúmulo e destino.

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os mapas de calor do modelo de coeficiente de arraste com Re 0.1 e 10000, respectivamente.

PE fiber Drag coefficient Re 0.1



Figura 4.11: PE em forma de fibra para Re 0.1

PE fiber Drag coefficient Re 10000



Figura 4.12: PE em forma de fibra para Re 10000

É possível perceber que o tempo de meia vida de ambos os processos estudados (ascenção e sedimentação) possui valores muito mais elevados nesses cenários, sendo resultados coerentes com as curvas de maior angulação apresentadas previamente. Comparando ambos os cenários, temos tempos similares, porém, no caso de Re 10000, temos partículas heteroagregadas com 0.1 μ m de diâmetro e bio-heteroagregadas de 0.1 e 1 μ m sendo afetadas pela sedimentação, enquanto no Re 0.1 temos o resultado contrário.

4.1.2 Cubo

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os gráficos de acúmulo e destino para partículas cúbicas, simuladas pelos modelos de Stokes e coeficiente de arraste, respectivamente.



Figura 4.13: PE cúbica em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.14: PE cúbica em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Além das diferenças apresentadas para partículas, temos também a ausência de partículas bio-heteroagregadas com 10 μ m de diâmetro no sedimento da simulação realizada com o modelo atualizado.

Os resultados dos modelos simulados em água salgada podem ser vistos nas Figuras 4.15 e 4.16, apresentando respectivamente o modelo com base em Stokes e o modelo com base em coeficiente de arraste.



Figura 4.15: PE cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.16: PE cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Novamente não há diferenças significativas nesse cenário quando comparado com a simulação em água doce.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os resultados para simulações com o modelo de coeficiente de arraste com Re0.1 e 10000.



Figura 4.17: PE cúbica para Re 0.1



Figura 4.18: PE cúbica para Re 10000

O comportamento de ambos os cenários são similares aos anteriores. Entretanto, é possível perceber um aumento no acúmulo de partículas bioheteroagregadas no sedimento.

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam os mapas de calor para a simulação em condições normais dos modelos de Stokes e coeficiente de arraste, respectivamente.



PE cube Stokes fresh water

Figura 4.19: PE cúbica em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes

PE cube Drag coefficient fresh water



Figura 4.20: PE cúbica em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Para o modelo com base em coeficiente de arraste, percebe-se que partículas bio-heteroagregadas com 10 μ m de diâmetro também deixam de aparecer nos processos de sedimentação e ascensão. O modelo com base em Stokes não apresenta alterações nesses resultados.

A comparação dos modelos em água salgada para partículas cúbicas é apresentada nas Figuras 4.21 e 4.22.

PE cube Stokes salt water



Figura 4.21: PE cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes

PE cube Drag coefficient salt water



Figura 4.22: PE cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Para esse cenário, nenhum dos modelos apresentou variações significativas em relação aos anteriormente apresentados, seja para partículas com formato de fibra ou de cubo.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.23 ± 4.24 apresentam os resultados do modelo de coeficiente de arraste simulado com Re 0.1 ± 10000 , respectivamente.

PE cube Drag coefficient Re 0.1



Figura 4.23: PE cúbica para Re 0.1

PE cube Drag coefficient Re 10000



Figura 4.24: PE cúbica para Re 10000

A simulação com Re 0.1 apresentou resultados similares aos vistos para fibras, tendo as partículas bio-agregadas com curtos tempos de meia vida no processo de sedimentação. Para Re 10000, as partículas bio-heteroagragadas com 10 μ m de diâmetro passaram do processo de sedimentação para o de ascensão.

4.1.3 Esfera

As partículas esféricas são as mais próximas de um cenário ideal. As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os gráficos de acúmulo e destino para partículas esféricas, simuladas pelos modelos de Stokes e coeficiente de arraste, respectivamente.



Figura 4.25: PE esférica em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.26: PE esférica em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

O modelo com base em coeficiente de arraste apresentou acúmulo de partículas bio-heteroagregadas de todos os tamanhos no sedimento, com excessão das com 1000 μ m de diâmetro. Além disso, houve aumento no acúmulo de partículas com 10 μ m de diâmetro para todo tipo de partícula com biofilme, incluindo as heteroagragadas. Para o modelo com base em Stokes, há pequenas variações no acúmulo de partículas, mas o comportamento se mantém o mesmo.

As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam os resultados para ambos os modelos em água salgada.



Figura 4.27: PE esférica em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.28: PE esférica em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

A simulação em água salgada não apresentou mudança significativa nos resultados.

As Figuras 4.31 e 4.32 apresentam os resultados para o modelo com base em coeficiente de arraste com Re0.1 e 10000.



Figura 4.29: PE esférica para Re 0.1



Figura 4.30: PE esférica para Re 10000

O cenário com Re 0.1 não apresentou mudanças significativas. Entretanto, o cenário com Re 10000 apresentou partículas heteroagregadas com 0.1 μ m de diâmetro nos compartimentos de água corrente, estagnada e no sedimento. Além disso, também houve acúmulo de partículas bio-heteroagregadas com 1 e 0.1 μ m de diâmetro no sedimento.

As Figuras 4.33 e 4.34 apresentam os mapas de calor para ambos os modelos em condições normais.

PE sphere Stokes fresh water



Figura 4.31: PE esférica em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes

PE sphere Drag coefficient fresh water



Figura 4.32: PE esférica em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

O modelo de coeficiente de arraste volta a apresentar resultados para partículas heteroagregadas com 0.1 μ m de diâmetro e bio-heteroagregadas com diâmetro inferior a 10, sendo todas elas afetadas pelo processo de sedimentação. O modelo com base em Stokes não apresentou mudanças significativas.

As Figuras 4.35 e 4.36 apresentam os mapas de calor para ambos os modelos para água salgada.

PE sphere Stokes salt water



Figura 4.33: PE esférica em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes

PE sphere Drag coefficient salt water



Figura 4.34: PE esférica em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Não foram apresentadas mudanças significativas para nenhum dos modelos, nesse cenário.

As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam os mapas de calor para o modelo com base em coeficiente de arraste com Re 0.1 e 10000, respectivamente.

PE sphere Drag coefficient Re 0.1



Figura 4.35: PE esférica para Re 0.1

PE sphere Drag coefficient Re 10000



Figura 4.36: PE esférica para Re 10000

Enquanto o cenário com Re 0.1 permanece igual, temos as mesmas partículas com comportamento modificado nos gráficos de acúmulo e destino (bio e bio-heteroagregadas) sendo afetadas pelo processo de sedimentação.

4.2 Poliamida (PA)

4.2.1 Fibra

As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam os gráficos de acúmulo e destino de partículas de poliamida com forma de fibra, para os modelos revisado e de Stokes, respectivamente, ambos em condições normais.



Figura 4.37: PA em forma de fibra em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.38: PA em forma de fibra em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Os resultados apresentados pelo modelo com base em Stokes não possui partículas de nenhum tipo no compartimento de água superficial. Partículas livres e heteroagregadas apresentam acúmulo em água corrente, mas sua concentração aumenta de acordo com a profundidade da camada. Partículas com biofilme acumulam majoritariamente no sedimento, assim como as bio-heteroagregadas, essas últimas paresentando um maior acúmulo na água estagnada quando comparada ao cenário com apenas biofilme. Já o modelo de coeficiente de arraste apresenta, em geral, acúmulo de todos os tipos de partículas em todos os sedimentos. Partículas com biofilme também apresentam menor acúmulo em relação às outras, mas não de forma tão acentuada. Também é possível perceber uma tendencia de aumento da concentração das partículas nos compartimentos superiores, enquanto há uma redução nos inferiores, o que sugere predominância do processo de ascensão.

Os resultados para a simulação em água salgada são apresentados nas Figuras 4.41 e 4.42, para a mesma ordem dos modelos.



Figura 4.39: PA em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.40: PA em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Nesse caso, o modelo com base em Stokes apresentou diversas diferenças. As partículas livres não mais acumularam no sedimento, tendo apenas as de diâmetro igual ou inferior a 1 μ m acumulando em água estagnada. As partículas heteroagregadas também apresentaram apenas partículas dessa dimensão, para os compartimentos de água estagnada e sedimento. Além disso, a água superficial apresentou acúmulo em todos os tipos de partícula, tendo maior concentração para partículas livres e heteroagregadas. Para partículas com biofilme e bio-heteroagregadas, o maior acúmulo ocorreu nos dois compartimentos inferiores, exceto para partículas com 1000 μ m, com tendência a acumular na superfície. O modelo com base em coeficiente de arraste apresentou variações similares às vistas para o original, tendo diferenças como a ausência de partículas livres e heteroagregadas com 0.1 μ m de diâmetro nos compartimentos de sedimento e água estagnada. As partículas bio-heteroagregadas com diâmetros de sedimento e água estagnada. As partículas bio-heteroagregadas com diâmetros de sedimento e água estagnada com 0.1 μ m de diâmetro nos compartimentos de sedimento e água estagnada. As partículas bio-heteroagregadas com diâmetros de sedimento e água estagnada. As partículas bio-heteroagregadas com diâmetros de sedimento e água estagnada.

As Figuras 4.43 e 4.44 mostram os resultados do modelo de coeficiente de arraste com Re 0.1 e 10000, respectivamente.



Figura 4.41: PA em forma de fibra para Re 0.1



Figura 4.42: PA em forma de fibra para Re 10000

A simulação com Re 0.1 não apresentou acúmulo de partículas no compartimento superficial. Para os outros compartimentos, há aumento no acúmulo de acordo com a profundidade. A concentração das partículas diminui ao longo do comprimento do rio de forma linear, até um ponto onde há uma queda abrupta, zerando esse valor. As partículas com biofilme são as com maior tendência a acumular no sedimento, seguidas pelas bio-heteroagregadas. Quanto ao Re 10000, algumas partículas apresentam comportamento diferenciado, como é o caso das heteroagregadas com 0.1 μ m de diâmetro e bio-heteroagregadas com 1 μ m de diâmetro, que acumulam na superfície e demoram mais para reduzir seu acúmulo ao longo do rio. As partículas livres com 0.1 μ m de diâmetro e com biofilme de 1 e 0.1 μ m também se comportam de forma diferente, tendo pontos de inflexão e acumulando ao longo de todo o comprimento.

Quanto aos mapas de calor, seus resultados para os modelos em condições normais podem ser vistos nas figuras 4.45 e 4.46.



PA fiber Stokes fresh water

Figura 4.43: PA em forma de fibra em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes

PA fiber Drag coefficient fresh water



Figura 4.44: PA em forma de fibra em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Simulando com
o modelo com base em Stokes, todas as partículas são afetadas pela sedimentação. Partículas com biofilme e bio-hetero
agregadas possuem tempos de meia vida curtos, enquanto as outras tem es
se tempo aumentado de acordo com a redução de seu diâmetro. O modelo de coeficiente de arraste apresenta tempos de meia vida maiores em geral. Além disso, partículas hetero
agregadas com $0.1~\mu{\rm m}$ de diâmetro e bio-hetero
agregadas com diâmetro menor ou igual a 1 $\mu{\rm m}$ não tiver
am resultados para sedimentação e ascensão.

Os mapas de calor para ambos os modelos simulados em água salgada podem ser vistos nas figuras 4.47 e 4.48.

PA fiber Stokes salt water



Figura 4.45: PA em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes

PA fiber Drag coefficient salt water



Figura 4.46: PA em forma de fibra em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

O modelo com base em Stokes não apresentou mudanças significativas nos tempos de meia vida. Como esperado, partículas livres, heteroagregadas com diâmetro maior ou igual a 1 μ m, com biofilme e diâmetro igual a 1000 μ m, e bio-heteroagregadas com diâmetro igual a 1000 μ m passaram a ser afetadas pelo processo de ascensão, e não mais de sedimentação. O mesmo pode ser visto no outro modelo, com partículas livres, heteroagregadas maiores que 1 μ m, om biofilme e diâmetro de 1000 μ m, e bio-heteroagregadas desse mesmo tamanho passando do processo de sedimentação para o de ascensão.

As figuras 4.49 e 4.50 apresentam os mapas de calor para o modelo com base em coeficiente de arraste com Re 0.1 e Re 10000.

PA fiber Drag coefficient Re 0.1



Figura 4.47: PA em forma de fibra para Re 0.1

PA fiber Drag coefficient Re 10000



Figura 4.48: PA em forma de fibra para Re 10000

Ambos apresentam baixos tempos de meia vida para todos os tipos e tamanhos de partícula. Para Re 0.1, todas sedimentam, enquanto Re 10000 tem partículas heteroagregadas com 0.1 μ m de diâmetro e bio-heteroagregadas com diâmetro menor ou igual a 1 μ m sendo afetadas pelo processo de ascensão.

4.2.2

Cubo

As Figuras 4.51 e 4.52 apresentam os resultados das partículas cúbicas simuladas em condições normais para ambos os modelos.


Figura 4.49: PA cúbica em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.50: PA cúbica em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

O modelo com base em Stokes não apresentou mudanças significativas comparado às partículas em forma de fibra. Para o coeficiente de arraste, as partículas bio-heteroagregadas com 10 μ m de diâmentro pararam de acumular no sedimento.

As Figuras 4.53 e 4.54 apresentam os resultados das partículas cúbicas simuladas em água salgada para ambos os modelos.



Figura 4.51: PA cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.52: PA cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Há pequenas variações nos acúmulos para ambos os modelos, mas nenhuma mudança no comportamento das partículas. As Figuras 4.55 e 4.56 apresentam os resultados das partículas cúbicas simuladas pelo modelo de coeficiente de arraste com Re 0.1 e 10000.







Figura 4.54: PA cúbica para Re 10000

A simulação com Re0.1não apresentou mudanças significativas quando comparada à fibras. Entretanto, no cenário com Re10000, partículas com biofilme e diâmetro de 10 μm apresentaram inflexão nos compartimentos de

água estagnada e sedimento. No sedimento e na superfície, essas partículas acumularam ao longo de grande parte do duto, chegando a sua totalidade na camada mais profunda. Além disso, as partículas bio-heteroagregadas de diâmetro menor ou igual a 10 μ m tiveram grande aumento no acúmulo ao longo da superfície do rio, ainda que mantendo sua tendência de queda.

As Figuras 4.57 e 4.58 apresentam os resultados dos mapas de calor das partículas cúbicas simuladas por ambos os modelos em condições normais.



PA cube Stokes fresh water

Figura 4.55: PA cúbica em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes

PA cube Drag coefficient fresh water



Figura 4.56: PA cúbica em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Ambos os modelos não apresentaram mudança significativa nos tempos de meia vida. O modelo de coeficiente de arraste não apresentou resultados para partículas bio-heteroagregadas com diâmetro de 10 μ m.

As Figuras 4.59 e 4.60 apresentam os resultados dos mapas de calor das partículas cúbicas simuladas por ambos os modelos em água salgada.

PA cube Stokes fresh water



Figura 4.57: PA cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes

PA cube Drag coefficient fresh water



Figura 4.58: PA cúbica em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Nesse caso, não houveram mudanças nos resultados quando comparados à fibras.

As Figuras 4.59 e 4.60 apresentam os resultados dos mapas de calor das partículas cúbicas simuladas pelo modelo de coeficiente de arraste com Re0.1 e 10000.

PA cube Drag coefficient Re 0.1



Figura 4.59: PA cúbica para Re 0.1

PA cube Drag coefficient Re 10000



Figura 4.60: PA cúbica para Re 10000

Esses cenários também não apresentaram diferenças nos resultados dos mapas de calor.

4.2.3 Esfera

As Figuras 4.61 e 4.62 apresentam os resultados de acúmulo e destino para partículas esféricas simuladas por ambos os modelos em condições normais.



Figura 4.61: PA esféricas em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.62: PA esféricas em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

O modelo com base em Stokes não apresentou mudanças significativas de comportamento. Já o modelo com base em coeficiente de arraste obteve acúmulo de partículas bio-heteroagregadas com diâmetro menor ou igual a 1 μ m, o que não é visto na simulação de fibras.

As Figuras 4.63 e 4.64 apresentam os resultados de acúmulo e destino para partículas esféricas simuladas por ambos os modelos em água salgada.



Figura 4.63: PA esféricas em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes



Figura 4.64: PA esféricas em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Esse cenário não apresentou mudanças significativas para ambos os modelos.

As Figuras 4.65 e 4.66 apresentam os resultados de acúmulo e destino para partículas esféricas simuladas pelo modelo de coeficiente de arraste para Re0.1 e 10000.



Figura 4.65: PA esféricas para Re 0.1



Figura 4.66: PA esféricas para Re 10000

O cenário com Re 0.1 não apresentou mudanças significativas. Entretanto, o com Re 10000 passou a apresentar comportamento linear para todas as partículas, além de não haver mais acúmulo de partícula alguma na superfície.

As Figuras 4.67 e 4.68 apresentam os resultados dos mapas de calor para ambos os modelos em condições normais.



PA sphere Stokes fresh water

Figura 4.67: PA esférica em condições normais, utilizando o modelo com base em Stokes

PA sphere Drag coefficient fresh water



Figura 4.68: PA esférica em condições normais, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Não houveram mudanças significativas no modelo com base em Stokes. Já no de coeficiente de arraste, todas as partículas passaram a ser afetadas pelo processo de sedimentação.

As Figuras 4.69 e 4.70 apresentam os resultados dos mapas de calor para ambos os modelos em água salgada.

PA sphere Stokes salt water



Figura 4.69: PA esférica em água salgada, utilizando o modelo com base em Stokes

PA sphere Drag coefficient salt water



Figura 4.70: PA esférica em água salgada, utilizando o modelo com base em coeficiente de arraste

Ambos os modelos não apresentaram mudanças significativas para esse cenário.

As Figuras 4.71 e 4.72 apresentam os resultados dos mapas de calor para o modelo de coeficiente de arraste com Re 0.1 e 10000.

PA sphere Drag coefficient Re 0.1



Figura 4.71: PA esférica para Re 0.1

PA sphere Drag coefficient Re 10000



Figura 4.72: PA esférica para Re 10000

Essas simulações também não apresentaram mudanças significativas quando comparadas as outras.

5 Discussão Consolidada

Analisando os resultados obtidos, é notável o impacto da adição do coeficiente de arraste ao modelo. De forma geral, o modelo revisado apresenta resultados com variações mais suaves nos acúmulos, resultantes de maiores tempos para cada processo, como pode ser visto nos gráficos de meia vida. Esse comportamento também faz com que o acúmulo dos diferentes tipos de partículas ocorram nos vários compartimentos, já que são menos afetadas pelos processos de sedimentação e ascensão.

As simulações em água salgada não apresentaram resultados relevantes para PE, mas o comportamento das partículas muda drasticamente quando sua densidade é próxima da do fluido, como no caso da PA. Entretanto, quando comparando os diferentes formatos das partículas, a densidade do fluido não mostrou impacto relevante, mesmo com a diferença de densidade. Há a possibilidade de, em cenários muito específicos, a mudança de densidade dada pelos diferentes tipos de partícula, somada a essa diferença na densidade do fluido, gere impacto em seu comportamento. Para comprovar isso, são necessários estudos mais aprofundados nessa questão.

Os valores 0.1 e 10000 foram escolhidos para as simulações de Re por geralmente serem valores baixos e altos, respectivamente, para modelos que levem Re em consideração. Por exemplo, em teoria, o modelo simulado por Stokes é válido para cenários com Re < 0.1. Entretanto, os resultados obtidos para essas simulações apresentou comportamento similar, principalmente nos tempos de meia vida. Investigando mais a fundo os resultados do modelo em condições normais, foi possível obter o valor de Re para cada partícula. Esse valor foi extremamente baixo, chegando a valores na faixa de 10^{-19} . muito inferiores aos valores fixos simulados. Esse resultado é justificado por estarmos lidando com micro e nanopartículas, de modo que seu diâmetro é extremamente baixo, afetando seu Re. Esse resultado aponta novamente para a necessidade de aplicar ambos os modelos em um cenário real, comparando resultados simulados com obtidos experimentalmente. É importante ressaltar que, como o objetivo final é obter a velocidade, o valor de Re teve de ser obtido por meio das Equações 3 e 4, sendo possível obter tal valor por outros métodos, que podem apresentar resultados diferentes dos mostrados nesse estudo.

5.1

Polietileno

Como foram simulados 36 cenários diferentes, percebe-se que, em diversas ocasiões, não foram apresentadas diferenças ou, ao menos, diferenças significativas. Com isso em mente, é válido analisar os cenários com maior, menor e sem impactos, para otimizar as simulações de estudos futuros. Analisando a mudança nos resultados de acordo com os diferentes cenários simulados para o PE com forma de fibra, percebe-se que a maior parte ocorre no cenário normal, quando há comparação direta entre o modelo de Stokes (original) e o de coeficiente de arraste (revisado). A alteração do fluido para água salgada não apresentou impacto significativo. Isso pode ser explicado pela diferença de densidade entre esse polímero e a água. Como $\rho_{\rm água\ doce} = 998\ \rm kg/m^3$ e $\rho_{PE} = 980\ \rm kg/m^3$, o processo predominante para o PE se torna a ascensão. Dessa forma, como $\rho_{\rm água\ salgada} = 1025\ \rm kg/m^3$, valor maior do que da condição anterior, o comportamento da partícula não é alterado. Quanto aos resultados de Re 0.1 e 10000, há grandes diferenças em seus comportamentos nos gráficos de acúmulo e destino. As curvas em geral apresentam comportamento linear, com ângulos mais acentuados e tem seu acúmulo, geralmente, reduzido ao longo do rio, muitas vezes não chegando ao final de seu comprimento total.

Os mapas de calor analisam apenas os tempos de meia vida dos diferentes tipos e tamanhos de partícula, portanto tendem a apresentar menos alterações nos resultados. Eles seguem o mesmo padrão no cenário normal, com tempos de meia vida maiores para o novo modelo, representando o menor impacto previamente comentado, e mudando o processo predominante de algumas partículas, justificando a mudança de comportamento vista no outro gráfico. Enquanto isso, como esperado, a mudança de meio não altera os resultados. Já os dois cenários de Re acabam sendo prejudicados pelo valor extremamente altos visto no modelo simulado em condições normais, fazendo com que ambos tenha tempos de meia vida muito baixos, chegando a terem 4 ordens de grandeza a menos, sem ter uma diferença significativa nesse quesito. Em geral, o cenário com Re 0.1 segue a tendência natural da partícula de acordo com a diferença de densidade, enquanto o Re 10000 segue o comportamento do modelo simulado. Entretanto, quando temos Re 10000, os resultados algumas vezes apresentam comportamentos inesperados para partículas de determinado tipo e tamanho, fugindo do padrão visto anteriormente. Isso pode ser causado por esse Re apresentar um sistema turbulento.

Alterando o formato da partícula para cubo, os resultados apresentam suas principais diferenças nas condições normais, mas apenas para o modelo novo. Esse resultado é esperado, considerando que o modelo de Stokes não leva em consideração o formato da partícula, de modo que suas alterações, quando presentes, sejam relacionadas à diferença na densidade, alteram seu acúmulo, não o comportamento dos diferentes tipos e tamanhos de partículas. Quanto a mudança do fluido para água salgada, novamente não há diferença visível nos resultados. Isso é esperado, já que a variação do formato não tende a ter um impacto significativo na densidade da partícula, de modo que seu comportamento em relação ao fluido deve ser mantida. Já as simulações dos diferentes valores de Re, há uma pequena diferença no acúmulo de partículas para Re 0.1, mas seu comportamento é mantido. O cenário com Re 10000 apresenta maiores mudanças de comportamento. Na partícula esférica, vemos o mesmo padrão de variação nas condições normais e na água salgada. Para os diferentes Re, temos alteração apenas no Re 10000, com acúmulo e comportamento diferente.

Os mapas de calor seguem o mesmo padrão visto nas fibras, mas de forma menos significativa. A simulação em condição normal não apresentou grandes mudanças na intensidade da coloração, apenas no processo principal de algumas partículas. A mudança de fluido e o cenário com Re 0.1 não apresentaram mudanças, enquanto Re 10000 tem pequenas mudanças nos processos. Como esperado, visto os resultados das partículas cúbicas, as esféricas apresentaram suas principais mudanças quando comparando ambos os modelos em condições normais, por ser a primeira comparação realizada. Os outros resultados seguiram os mesmos padrões citados previamente, em ambos os tipos de gráfico. Além disso, percebe-se que, nesse caso, os resultados de ambos os modelos são mais próximos, principalmente o processo predominante de cada tipo e tamanho de partícula. Isso era esperado, já que, quando o coeficiente de arraste não é considerado, as partículas são aproximadas para esferas, considerada uma condição ideal quanto ao formato.

5.2

Poliamida

Partindo para os resultados da PA com forma de fibra, temos novamente a maior parte das mudanças na comparação inicial. Entretanto, nesse caso, temos grandes variações nos resultados ao alterarmos o fluido para água. Como $\rho_P A = 1000 kg/m^3$, temos que, em água doce, a tendência das partículas é sedimentar. Entretanto, a mudança de densidade que ocorre com a mudança para água salgada faz com que o fluido seja mais denso do que a partícula, de modo que as partículas passam a ser mais afetadas pelo processo de ascensão. Isso mostra que a densidade do fluido pode ser um fator importante no estudo do transporte e destino dessas partículas, dependendo da sua densidade. O maior impacto se dá em partículas com densidade inferior à da água salgada e superior à doce, mas partículas com densidades um pouco superiores a essa faixa também podem apresentar variações significativas, já que alguns processos presentes no modelo modificam essa propriedade.

Já nos cenários com partículas cúbicas e esféricas, voltam-se a perceber padrões como os apresentados nos resultados do PE, com o cenário em condições normais apresentando maiores diferenças, a mudança de fluido e Re 0.1 não sofrendo interferência da forma, e o Re 10000 apresentando mudanças pontuais em seu comportamento

6 Conclusões

A maior variação foi apresentada comparando ambos os modelos em condições normais, o que é esperado, já que, nesse caso, estamos analisando tanto o impacto dos diferentes modelos, quanto um cenário novo, já que é o primeiro apresentado. Com isso, também seria esperado tal comportamento caso o cenário com água salgada fosse apresentado previamente, não sendo uma característica própria do fluido, e sim de quando foi analisado. Já a variação do fluido mostrou impacto em cenários onde a densidade do polímero é superior à da água doce, mas inferior à da salgada, de modo que os processos principais são alterados nessa troca. Entretanto, o fluido utilizado não apresentou mudança nos resultados de acordo com o formato, de modo que, para se observar seu impacto, é necessária apenas uma simulação. O cenário com Re 0.1 também não apresenta variação significativa de acordo com a forma da partícula. Já o Re 10000 apresenta algumas variações em seu comportamento de acordo com o formato, seguindo também as variações apresentadas no cenário normal, o que não ocorre para o Re 0.1.

O modelo de coeficiente de arraste apresentou diferenças relevantes quando comparado ao modelo de Stokes. Seus resultados em geral apresentaram velocidades de sedimentação e ascensão menores do que o modelo original, tendo efeitos como o aumento do acúmulo de partículas ao longo do rio, por exemplo. Além disso, o cálculo do Re, implementado no novo modelo, apresentou resultados na ordem de 10^{-19} , extremamente baixos. Nesse contexto, há possibilidade do modelo de Stokes se mostrar confiável, já que, segundo a literatura, sua validade é para Re ≤ 0.1 .

Como esperado, o impacto dos diferentes formatos de partícula se mostraram maiores para o novo modelo, que considera o coeficiente de arraste no cálculo, enquanto o modelo de Stokes, mesmo apresentando certa variação, se manteve de forma mais similar à esferas, tendo como principal variação a densidade da partícula, que apresentou influência nas velocidades e no processo predominante.

7 Trabalhos futuros

Mesmo com diversos resultados apresentados, o Full Multi ainda não foi utilizado em nenhum cenário real. Esse é um passo extremamente necessário para verificar a precisão real do modelo e possibilitar o comparativo entre diferentes versões, pois independente das variações entre eles, não é possível dizer com certeza qual se aproxima mais da realidade.

Além disso, diversos outros processos presentes no modelo poderiam se beneficiar das implementações feitas nesse estudo, como o Re, Cd, esfericidade e cálculos de área superficial. A tendência é que tais modelos tenham um custo computacional maior, mas o presente estudo mostra que há diferenças significativas nos resultados, podendo justificar tal questão.

```
Código 1: Processos aplicados às partículas
```

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Created on Thu May 14 15:58:47 2020
5 Cauthor: A. Praetorius and PradoDomercq
6 """
7
8
9 #extension of RS_generator module containing functions to calculate
      all rate constants
10 #Modification of advection and addition of sed transport for rivers
11
12 import math
13 import pandas as pd
14 import numpy as np
15
16 #import file storing required constants
17 from helpers.GlobalConstants import *
18 from objects.Particulates import Particulates
19
20
21
22 def degradation(t_half_d):
23
      #degradation estimations
24
      """ relates only to MP & NPs. Full degradation probably
25
          extremely slow
      possibly not significant for most simulations. But add anyway
26
          for scenario
27
      analysis or biodegradable polymers. Values currently
          placeholders
      ! Add a size relation?!"""
28
      #degradation half-life of MPs used as input is in days
29
30
      #degradation rate constant
31
      k_{deg} = math.log(2)/(t_{half_d*24*60*60})
32
33
      return k_deg
34
35
36
37 def fragmentation(process_df,idx,particle,sizeBinIdx,aggState):
38
      t_frag_d=process_df.t_frag_d.loc[idx]
39
40
      if aggState== "A":#Free particel
41
          MP_radius_m=particle.radius_m
42
          MP_volume_m3=particle.volume_m3
43
          MP_diameter_um= particle.diameter_um
44
      elif (aggState == "C") or (aggState == "B"): #Biofouled or
45
          Heteroaggregated
          MP_radius_m=particle.parentMP.radius_m
46
          MP_volume_m3=particle.parentMP.volume_m3
47
          MP_diameter_um= particle.parentMP.diameter_um
48
      else: #Biofouled and heteroaggregated
49
          MP_radius_m=particle.parentMP.parentMP.radius_m
50
```

```
MP_volume_m3=particle.parentMP.parentMP.volume_m3
51
           MP_diameter_um= particle.parentMP.parentMP.diameter_um
52
53
54
55
       #estimate fragmentation relation between size bins (all except
56
           smallest size bin)
57
       #since sizeBins should be always organized froom smallest to
58
           largest
59
       if sizeBinIdx == "a":
60
           if t_frag_d == "NAN":
61
               k_frag = 0
62
           else:
63
               #print("Smallest sizeBin, fragments formed will be
64
                   considered losses")
               k_frag = (1/(float(t_frag_d)*24*60*60))*MP_diameter_um
65
                   /1000
66
           return (k_frag)
67
68
       else:
           if t_frag_d == "NAN":
69
               k_frag = 0
70
71
               fragments_formed=0
72
           else:
               volume_fragment = 4/3*math.pi*(MP_radius_m/10)**3 #!!!
73
                   only works for bins 10 times smaller !!!
               fragments_formed = MP_volume_m3/volume_fragment
74
               k_frag = (1/(float(t_frag_d)*24*60*60))*MP_diameter_um
75
                   /1000
76
           return (k_frag, fragments_formed)
77
78
79
80
       #NOTE: check this again !!
81
82
83
84
85 def settling(particle, comp_depth_m, settling_method, compartment,
      water_type):
       MP_density_kg_m3=particle.density_kg_m3
86
       MP_radius_m=particle.radius_m
87
88
       #settling calculations
89
90
       """settling can be calculated using different equations (e.g.
           Stokes,
91
       modified versions of it or others) or be taken from experimental
            studies
       !! currently only classical Stokes is implemented (which is
92
          probably not
       very realistic and will be updated soon !!"""
93
94
       #Settling occurs in all compartments but in sediment (
95
           compartment 4)
       if compartment == "4":
96
97
           k_set = 0
98
       else:
99
           if water_type == "fresh water":
100
               water_density = density_w_21C_kg_m3
101
               water_mu = mu_w_21C_kg_ms
102
           elif water_type == "salt water":
103
```

```
water_density = density_sw_21C_kg_m3
104
               water_mu = mu_sw_21C_kg_ms
105
           else:
106
               print("Error: only fresh water and salt water available"
107
                   )
108
           if settling_method == "Stokes":
109
               vSet_m_s = 2/9*(MP_density_kg_m3-water_density)/water_mu
110
                   *g_m_s2*(MP_radius_m)**2
           elif settling_method == "Drag_coefficient": #new settling
111
               model implemented
               #MP_mass_kg = MP_density_kg_m3*particle.volume_m3
112
               MP_dc = particle.drag_coef
113
               MP_diameter_m = particle.diameter_m
114
115
               vSet_m_s = ((4*MP_diameter_m*(MP_density_kg_m3-
116
                   water_density)*g_m_s2)/(3*water_mu*MP_dc))#**(1/2)
               #vSet_m_s = ((2*g_m_s2*(MP_density_kg_m3 -
117
                   density_w_21C_kg_m3)*MP_mass_kg)/
                            (particle.projected_area_m2*MP_density_kg_m3
118
                   *particle.drag_coef*density_w_21C_kg_m3))
           elif settling_method == "dc_iteration":
119
120
               vSet_m_s = particle.vset
           else:
121
               print("Error: cannot calculate settling other than
122
                   Stokes and Drag_coefficient yet")
123
               #print error message settling methods other than Stokes
               #(to be removed when other settling calculations are
124
                   implemented)
125
           #for the water and surface water compartments:
126
           #settling and rising rate constants for free MP
127
           if vSet_m_s > 0:
128
129
               if settling_method == "Drag_coefficient":
130
                   k_set = vSet_m_s**(1/2)/comp_depth_m
131
               else:
132
                   k_set = vSet_m_s/comp_depth_m
133
           elif vSet_m_s < 0:</pre>
134
               k_set = 0
135
136
           else:
137
               k_set = 0
138
139
       return k_set
140
141
142
143 def rising(particle, comp_depth_m, settling_method, compartment,
      water_type):
144
       MP_density_kg_m3=particle.density_kg_m3
       MP_radius_m=particle.radius_m
145
       #rising calculations
146
       """rising is calculated in the same way as settling for
147
          particles with negative
148
       settling velocitis.
       It can be calculated using different equations (e.g. Stokes,
149
       modified versions of it or others) or be taken from experimental
150
            studies
       !! currently only classical Stokes is implemented (which is
151
          probably not
       very realistic and will be updated soon !!"""
152
153
       #Rising only occus in the flowing water and stagnant water
154
           compartments (2 and 3)
```

```
155
       if (compartment == "2") or (compartment == "3"):
156
157
           if water_type == "fresh water":
158
               water_density = density_w_21C_kg_m3
159
160
               water_mu = mu_w_21C_kg_ms
           elif water_type == "salt water":
161
               water_density = density_sw_21C_kg_m3
162
               water_mu = mu_sw_21C_kg_ms
163
           else:
164
               print("Error: only fresh water and salt water available"
165
                   )
166
167
           if settling_method == "Stokes":
168
               vSet_m_s = 2/9*(MP_density_kg_m3-water_density)/water_mu
169
                   *g_m_s2*(MP_radius_m)**2
           elif settling_method == "Drag_coefficient": #new settling
170
               model implemented
               #MP_mass_kg = MP_density_kg_m3*particle.volume_m3
171
               MP_dc = particle.drag_coef
172
173
               MP_diameter_m = particle.diameter_m
174
               vSet_m_s = ((4*MP_diameter_m*(MP_density_kg_m3-
175
                   water_density)*g_m_s2)/(3*water_mu*MP_dc))#**(1/2)
176
               #vSet_m_s = ((2*g_m_s2*(MP_density_kg_m3-
                   density_w_21C_kg_m3)*MP_mass_kg)/
                              (particle.projected_area_m2*
177
                Ħ
                   MP_density_kg_m3*particle.drag_coef*
                   density_w_21C_kg_m3))
           elif settling_method == "dc_iteration":
178
               vSet_m_s = particle.vset
179
           else:
180
181
               print("Error: cannot calculate settling other than
                   Stokes and Drag_coefficient yet")
182
           #print error message settling methods other than Stokes
           #(to be removed when other settling calculations are
183
               implemented)
       else:
184
            vSet_m_s =0
185
       #for the water and surface water compartments:
186
       #settling and rising rate constants for free MP
187
       if vSet_m_s > 0:
188
           k_rise = 0
189
190
       elif vSet_m_s < 0:</pre>
191
           if settling_method == "Drag_coefficient":
192
193
               k_rise = (-vSet_m_s)**(1/2)/comp_depth_m
194
               #k_rise = -vSet_m_s**(1/2)/comp_depth_m
195
           else:
196
                k_rise = -vSet_m_s/comp_depth_m
197
198
       else:
199
           k_rise = 0
200
       return k_rise
201
202
203 def heteroagg(process_df,idx,particle,SPM1,G,T_K,compartment,
      aggState):
       alpha=process_df.alpha.loc[idx]
204
       #if aggState == "A":
205
       MP_radius_m=particle.radius_m
206
       MP_density_kg_m3=particle.density_kg_m3
207
       SPM_radius_m=SPM1.radius_m
208
```

```
SPM_density_kg_m3=SPM1.density_kg_m3
209
       SPM_concNum_part_m3=SPM1.concNum_part_m3
210
       # elif aggState== "B" or aggState=="C":
211
       #
             MP_radius_m=particle.parentMP.radius_m
212
213
       Ħ
             MP_density_kg_m3=particle.parentMP.density_kg_m3
       Ħ
214
             SPM_radius_m=SPM1.radius_m
       #
             SPM_density_kg_m3=SPM1.density_kg_m3
215
       #
             SPM_concNum_part_m3=SPM1.concNum_part_m3
216
       #
         else:
217
       #
             MP_radius_m=particle.parentMP.parentMP.radius_m
218
       #
             MP_density_kg_m3=particle.parentMP.parentMP.density_kg_m3
219
       #
             SPM_radius_m=particle.parentSPM.radius_m
220
             SPM_density_kg_m3=particle.parentSPM.density_kg_m3
221
       #
             SPM_concNum_part_m3=particle.parentSPM.concNum_part_m3
222
       #
223
       #Heteroaggregation only occurs for pristine (A) and biofouled
224
           MPs (C) and on the water compartments (1, 2 \text{ and } 3)
       #heteroaggregation for B and D is limited by alpha values given
225
           as NA
       if (compartment == "4") or (aggState == "B") or (aggState =="D")
226
227
           k_hetAgg = 0
228
       else:
229
           #heteroaggregation rate constants
230
           """heteroaggregation requires to particles to collide and
231
               interact
           favorably for the collision to result in attachment
232
           the heteroaggregation rate constants is therefore composed
233
               of two
           parts, 1) a collision rate constant and 2) and attachement
234
           efficiency (alpha) (representing the probability of
235
               attachement).
236
           For heteroaggregation a common simplifaction is the
               assumption that
237
           SPM concentration is not signficantly affected by the
               heteroaggre-
           gation process. Therefore, a pseudo first-order
238
               heteroaggregation
           rate constant is obtained by multiplying collision rate with
239
                alpha
           and with the SPM number concentration"""
240
241
           #first the different collision mechanisms are calculated
242
           k_peri = (2*k_B_J_K*T_K)/(3*mu_w_21C_kg_ms)*(MP_radius_m +
243
               SPM_radius_m) **2/(MP_radius_m * SPM_radius_m)
           #perikinetic contributions to collision rate constant (
244
               Brownian motion)
245
           k_ortho = 4/3*G*(MP_radius_m + SPM_radius_m)**3
246
           #orthokinetic contributions to collision rate constant (
247
               caused by fluid motion)
248
           MP_vSet_m_s = 2/9*(MP_density_kg_m3-density_w_21C_kg_m3)/
249
               mu_w_21C_kg_ms*g_m_s2*(MP_radius_m)**2
           SPM_vSet_m_s = 2/9*(SPM_density_kg_m3-density_w_21C_kg_m3)/
250
               mu_w_21C_kg_ms*g_m_s2*(SPM_radius_m)**2
251
           #settling velocity. currently according to classical Stokes
               law. Need to include other modes and put calculation on
               its own, so that it can also be accessed for other
               processes
252
           k_diffSettling = math.pi*(MP_radius_m + SPM_radius_m)**2 *
253
               abs(MP_vSet_m_s-SPM_vSet_m_s)
```

```
#differential settling contributions to collision rate
254
               constant
255
           k_coll = k_peri + k_ortho + k_diffSettling
256
           #the collision rate constant
257
258
259
           k_hetAgg = alpha*k_coll*SPM_concNum_part_m3
           #the pseudo first-order heteroaggregation rate constant
260
261
262
       return k_hetAgg
263
264
265
266 def breakup(process_df,idx,particle,SPM1,G,T_K,compartment,aggState)
       #if aggState == "A":
267
       MP_radius_m=particle.radius_m
268
       MP_density_kg_m3=particle.density_kg_m3
269
       SPM_radius_m=SPM1.radius_m
270
       SPM_density_kg_m3=SPM1.density_kg_m3
271
       SPM_concNum_part_m3=SPM1.concNum_part_m3
272
       # elif aggState=="B"or aggState=="C":
273
274
       #
             MP_radius_m=particle.parentMP.radius_m
             SPM_radius_m=SPM1.radius_m
275
       #
       #
             MP_density_kg_m3=particle.parentMP.density_kg_m3
276
       #
             SPM\_density\_kg\_m3=SPM1.density\_kg\_m3
277
278
       #
             SPM_concNum_part_m3=SPM1.concNum_part_m3
       #
279
         else:
       #
             MP_radius_m=particle.parentMP.parentMP.radius_m
280
       #
             {\it MP\_density\_kg\_m3=} particle.parent {\it MP.parent MP.density\_kg\_m3}
281
       #
             SPM_radius_m=particle.parentSPM.radius_m
282
       #
              SPM_density_kg_m3=particle.parentSPM.density_kg_m3
283
       #
             SPM_concNum_part_m3=particle.parentSPM.concNum_part_m3
284
285
286
       # Breackup doesnt occur in the sediment compartment and only for
            MP aggregates (B and D),
       #however Kbreackup is calculated based on Kheter of A and C
287
       if (compartment == "4") or (aggState == "A") or (aggState == "C")
288
           k_aggBreakup = 0
289
       else:
290
291
           #first the different collision mechanisms are calculated
292
293
           k_peri = (2*k_B_J_K*T_K)/(3*mu_w_21C_kg_ms)*(MP_radius_m +
294
               SPM_radius_m) **2/(MP_radius_m * SPM_radius_m)
           #perikinetic contributions to collision rate constant (
295
               Brownian motion)
296
           k_ortho = 4/3*G*(MP_radius_m + SPM_radius_m)**3
297
           #orthokinetic contributions to collision rate constant (
298
               caused by fluid motion)
299
           MP_vSet_m_s = 2/9*(MP_density_kg_m3-density_w_21C_kg_m3)/
300
               mu_w_21C_kg_ms*g_m_s2*(MP_radius_m)**2
           SPM_vSet_m_s = 2/9*(SPM_density_kg_m3-density_w_21C_kg_m3)/
301
               mu_w_21C_kg_ms*g_m_s2*(SPM_radius_m)**2
           #settling velocity. currently according to classical Stokes
302
               law. Need to include other modes and put calculation on
               its own, so that it can also be accessed for other
               processes
303
           k_diffSettling = math.pi*(MP_radius_m + SPM_radius_m)**2 *
304
               abs(MP_vSet_m_s-SPM_vSet_m_s)
```

```
#differential settling contributions to collision rate
305
               constant
306
           k_coll = k_peri + k_ortho + k_diffSettling
307
           #the collision rate constant
308
309
           k_hetAgg = process_df.alpha.loc[idx-1]*k_coll*
310
               SPM_concNum_part_m3
           #the pseudo first-order heteroaggregation rate constant
311
312
           k_aggBreakup = 1/10*k_hetAgg
313
314
       return k_aggBreakup
315
316
317
318 def advection(compartments_prop,comp_dict, compartment,riverSection,
      river_flows):
        #advective transport
319
320
       # Based on Praetorius et al. 2012: Kflow = v_riv_flow*(Aw1/Vw1)
321
       #Being v_{riv_flow} the river flow velocity in ms-1, Aw1 is the
322
           crossectional
323
       #area of the flowing water and Vw1 the volume of the box of
          moving water.
       #dimensions of the river we estimated resudence time of 26 days
324
           in flowing
325
       #water and 28 min in the surface watercompartment
326
       #RIVER SECTION DEPENDENT WITH VARYING DISCHARGE
327
       #calculate Cross sectional area of the flowing river
328
       depths=compartments_prop[compartments_prop.nameRS == "RS"+
329
          riverSection].depth_m
       RS_width=compartments_prop[compartments_prop.nameRS == "RS"+
330
          riverSection].width_m
331
       CrossAreaRS_m2=float(sum(depths[0:3])*(RS_width[0:1]))
332
       flow_df=river_flows[river_flows.Region_I == int(riverSection)+1]
333
       discharge_m3_s= pd.Series(flow_df["q(m3/h)"]/60/60)
334
335
       if comp_dict[compartment].name == "flowingWater":
336
           k_adv_series =discharge_m3_s*(comp_dict[compartment].
337
               CrossArea_m2/CrossAreaRS_m2)/ comp_dict[compartment].
               volume_m3
           k_adv=tuple(k_adv_series)
338
339
       elif comp_dict[compartment].name == "surface":
340
341
           k_adv_series = discharge_m3_s*(comp_dict[compartment].
342
               CrossArea_m2/CrossAreaRS_m2)/ comp_dict[compartment].
               volume_m3
           k_adv=tuple(k_adv_series)
343
           #k_adv = comp_dict[compartment].v_riv_flow*(comp_dict[
344
               compartment]. CrossArea_m2/comp_dict[compartment].
               volume_m3)
345
       else:
           k_adv = 0
346
347
348
       return k_adv
349
350
351 def mixing(flowingWater, compartment, updown, comp_dict):
352
       if comp_dict[compartment].name == "flowingWater":
353
           k_{mix_{up}} = 10 * * - 10
354
```

```
k_mix_down = 10 * * - 13
355
           k_mix=(k_mix_up,k_mix_down)
356
357
       elif comp_dict[compartment].name == "surface":
358
           k_mix = (10**-10)*(flowingWater.volume_m3/comp_dict[
359
               compartment].volume_m3)
360
       elif comp_dict[compartment].name == "stagnantWater":
361
           k_mix = 10**-13*(flowingWater.volume_m3/comp_dict[
362
               compartment].volume_m3)
363
       elif comp_dict[compartment].name == "sediment":
364
           k_mix = 0
365
366
       return k_mix
367
368
360
370
371 def biofilm(compartment, process_df, comp_dict, idx, aggState):
       #Biofilm formation taken into account for pristin and
372
           heteroaggregated MPs (A and B)
373
       #only takes place in the water compartments (1, 2 and 3)
374
       if (aggState == "A") or (aggState=="B"):
375
376
           if comp_dict[compartment].name == "surface":
377
378
                    if process_df.t_biof_growth_d.loc[idx] == 0:
379
                        k_biof = 0
                    else:
380
                        k_biof = 1/process_df.t_biof_growth_d.loc[idx
381
                            ]/24/60/60
382
           if comp_dict[compartment].name == "flowingWater":
383
384
                    if process_df.t_biof_growth_d.loc[idx] == 0:
385
                        k_biof = 0
386
                    else:
                        k_biof = 1/process_df.t_biof_growth_d.loc[idx
387
                            ]/24/60/60
388
           if comp_dict[compartment].name == "stagnantWater":
389
                    if process_df.t_biof_growth_d.loc[idx] == 0:
390
                        k_biof = 0
391
                    else:
392
                        k_biof = 1/process_df.t_biof_growth_d.loc[idx
393
                            ]/24/60/60
394
395
           if comp_dict[compartment].name == "sediment":
396
                    k_biof = 0
397
       else:
           k_biof = 0
398
399
           #assume it takes x days for biofilm coverage to grow
400
           #need to update!!
                                  \# k_biof = 1/30/24/60/60 \ \#assume \ it
401
               takes 30 days for biofilm coverage to grow
       # #need to update!!
402
403
       return k_biof
404
405
406 def defouling(compartment, process_df, comp_dict, idx, aggState):
       #Defouling = degradation of Biofilm. for biofouled and
407
           heteroaggregated and biofouled particles (C and D)
       #only takes place in the water compartments ( 1, 2 and 3)
408
409
       if (aggState == "C") or (aggState=="D"):
410
```

```
if comp_dict[compartment].name == "sediment":
411
                k_defoul = 0
412
413
           else:
414
                if type(process_df.t_biof_degrad_d.loc[idx]) == str:
415
                    k_defoul = 0
416
                else:
417
                    k_defoul = 1/process_df.t_biof_degrad_d.loc[idx
418
                        ]/24/60/60
419
       else:
420
           k_defoul = 0
421
422
           #assume it takes x days for biofilm coverage to be degraded
423
424
       return k_defoul
425
426
427 #for the sediment compartment rate constants for resuspension and
                #burial in deep sediment are calculated & degradation
428
                    rate assigned
429
430 def resusp(compartment, comp_dict):
      if comp_dict[compartment].name == "sediment":
431
          k_resusp = 2.3*10**-7/comp_dict[compartment].depth_m
432
433
      else:
434
          k_resusp=0
435
436
     return k_resusp
437
438
439
440 def burial(compartment, comp_dict):
441
       if comp_dict[compartment].name == "sediment":
442
443
           k_burial = 5.6*10**-7/comp_dict[compartment].depth_m
444
       else:
           k_burial = 0
445
446
       return k_burial
447
448
449 def sedTransport(compartment,comp_dict):
       if comp_dict[compartment].name == "sediment":
450
           m_sed_kg=(1-sed_porosity)*sed_density*10**3*comp_dict[
451
               compartment].volume_m3
           k_sed_trans=v_sed_trans/m_sed_kg
452
       else:
453
454
           k_sed_trans=0
455
       return k_sed_trans
```

Código 2: Classe partículas

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Created on Tue Apr 30 16:10:20 2019
4
5 @author: AntoniaPraetorius
6
7 #PradoDomercq added some modifications for Size bins
8
9 """
10
11 """
12 Modified on Thu Mar 14 08:58 2024
```

```
13
14 Qauthor: Luiz Eduardo C. Cruz
15
16 """
17 import math
18 from helpers.GlobalConstants import *
19
20 #define Particulates class
21 class Particulates:
      "This is a class to create Particulate objects"
22
23
      #class attribute
24
      species = "particulate"
25
26
      #constructor
27
      def __init__(self, plastic_prop, MP_index):
28
          self.name = plastic_prop.name.loc[MP_index]
29
          self.composition = plastic_prop.composition.loc[MP_index]
30
          self.density_kg_m3 = plastic_prop.density_kg_m3.loc[MP_index
31
              ٦
          self.shape = plastic_prop.MPshape.loc[MP_index]
32
          self.diameter_um = plastic_prop.diameter_um.loc[MP_index] #
33
              for spherical MPs and fibres. Should be 0 for all others
          self.diameter_m = self.diameter_um*10**-6 #for spherical MPs
34
               and fibres. Should be 0 for all others.
35
          self.radius_m = self.diameter_um*10**-6/2
          self.length_a_um = plastic_prop.length_a_um.loc[MP_index] #
36
              longest length (for nonspherical MPs),
          self.length_a_m = self.length_a_um*10**-6
37
          self.length_b_um = plastic_prop.length_b_um.loc[MP_index] #
38
              intermediate length (for nonspherical MPs)
          self.length_b_m = self.length_b_um*10**-6
39
40
          self.length_c_um = plastic_prop.length_c_um.loc[MP_index] #
              shortest length (for nonspherical MPs)
41
          self.length_c_m = self.length_c_um*10**-6
42
43
44
      #methods
45
46
      #volume calculation
47
      #different formulas for different particle shapes.
48
      #currently defined for spheres, fibres, cylinders, pellets and
49
          irregular fragments
      def calc_volume(self):
50
51
          if self.shape == "sphere":
52
53
               self.volume_m3 = 4/3*math.pi*(self.radius_m)**3
               #calculates volume (in m3) of spherical particles from
54
                  MP radius
               self.CSF = 1
55
               #calculate corey shape factor (CSF)
56
               #(Waldschlaeger 2019, doi:10.1021/acs.est.8b06794)
57
58
               #particle number concentration calculation
59
          elif self.shape == "fibre" or self.shape == "fiber" or self.
60
              shape == "cylinder":
               self.volume_m3 = math.pi*(self.radius_m)**2*self.
61
                  length_a_m
               #calculates volume (in m3) of fibres or cylinders from
62
                   diameter and
               #length assuming cylindrical shape
63
               self.CSF = self.radius_m/math.sqrt(self.length_a_m*self.
64
```

```
radius_m)
               #calculate corey shape factor (CSF)
65
               #(Waldschlaeger 2019, doi:10.1021/acs.est.8b06794)
66
               #particle number concentration calculation
67
68
           elif self.shape == "pellet" or self.shape == "fragment":
69
               self.volume_m3 = self.length_a_m*self.length_b_m*self.
70
                   length_c_m
               #approximate volume calculation for irregular fragments
71
               #approximated as a cuboid using longest, intermediate
72
                   and shortest length
               #!! Note: not sure if pellets fits best here or rather
73
                   as sphere/cylinder
               #might adjust later!!
74
               self.CSF = self.length_c_m/math.sqrt(self.length_a_m*
75
                   self.length_b_m)
               #calculate corey shape factor (CSF)
76
               #(Waldschlaeger 2019, doi:10.1021/acs.est.8b06794)
77
               #particle number concentration calculation
78
79
           elif self.shape == "cube":
80
               self.volume_m3 = self.length_a_m**3
81
               #calculates volume (in m3) of cubes from its length
82
               self.CSF = 1
83
84
85
           else:
86
               print("Error: unknown shape")
               #print error message for shapes other than spheres
87
               \#(to be removed when other volume calculations are
88
                   implemented)
89
90
91
92
93
       def calc_numConc(self, concMass_mg_L, concNum_part_L):
94
95
           if concNum_part_L == 0:
               self.concNum_part_m3 = concMass_mg_L/1000/self.
96
                   density_kg_m3/self.volume_m3
               #if mass concentration is given, it is converted to
97
                   number concentration
           else:
98
               self.concNum_part_m3 = concNum_part_L*1000
99
               #if number concentration is given, it is converted from
100
                   part/L to part/m3
101
102
       #methods used for new settling model (and for further transport
103
          phenomena updates)
       def calc_area(self):
104
105
           if self.shape == "sphere":
106
               self.area = 4*math.pi*(self.diameter_m/2)**2
107
           elif self.shape == "fibre" or self.shape == "fiber" or self.
108
               shape == "cylinder":
               self.area = 2*math.pi*self.diameter_m/2*self.length_a_m
109
                   + 2*math.pi*(self.diameter_m/2)**2
           elif self.shape == "pellet" or self.shape == "fragment":
110
               self.area = 2*self.length_a_m*self.length_b_m + 2*self.
111
                   length_a_m*self.length_c_m + 2*self.length_b_m*self.
                   length_c_m
           elif self.shape == "cube":
112
               self.area = 6*self.length_a_m**2
113
           else:
114
```

```
print(f"Error: shape {self.shape} not implemented")
115
116
       def calc_projected_area(self):
117
118
           if self.shape == "sphere":
119
                self.projected_area_m2 = math.pi*(self.radius_m)**2
120
                #calculates projected area (m2) of spherical particles
121
                   from MP radius
122
           elif self.shape == "fibre" or self.shape == "fiber" or self.
123
               shape == "cylinder":
                self.projected_area_m2 = math.pi*(self.radius_m)**2
124
                #calculates projected area (m2) of fibres or cylinders
125
                    considering it as a circle
                #(reduces changes impact, as it looks more as a sphere)
126
127
           elif self.shape == "pellet" or self.shape == "fragment":
128
                self.projected_area_m2 = self.length_b_m*self.length_c_m
129
                #approximate projected area (m2) calculation for
130
                    irregular fragments
                #approximated as a cuboid using intermediate and
131
                   shortest length, making it closer to what the
                    original model did
                #(reduces changes impact)
132
133
134
           elif self.shape == "cube":
135
                self.projected_area_m2 = self.length_a_m**2
136
           else:
137
               print("Error: unknown shape")
138
                #print error message for shapes other than spheres
139
                #(to be removed when other volume calculations are
140
                   implemented)
141
142
143
       def calc_sphericity(self, sphericity):
144
145
           if sphericity == "calculated":
146
                sphericity = (math.pi**(1/3)*(6*self.volume_m3)**(2/3))/
147
                   self.area
                if (sphericity > 0.66):
148
                    self.sphericity = sphericity
149
                else:
150
                    print(f"sphericity {sphericity} not compatible with
151
                       model")
152
           else:
153
                self.sphericity = float(sphericity)
154
155
       def calc_drag_coef(self, reynolds):
156
157
           if self.shape != "sphere":
158
                self.sp_diameter_m = ((6*self.volume_m3)/math.pi)**(1/3)
159
160
           else:
                self.sp_diameter_m = self.diameter_m
161
162
           self.k1 = 0.843*math.log(self.sphericity/0.065, 10)
163
           self.k2 = 5.31 - 4.88*self.sphericity
164
165
           self.cd_re2 = abs((4*self.sp_diameter_m**3*
166
               density_w_21C_kg_m3*(self.density_kg_m3-
               density_w_21C_kg_m3)*g_m_s2)*(3*mu_w_21C_kg_ms**2))
167
```

```
if reynolds == "calculated":
168
                self.re = (((self.k1*self.cd_re2)/24)**(-1.2)+(self.
169
                    cd_re2/self.k2)**(-0.6))**(-1/1.2)
           else:
170
                self.re = float(reynolds)
171
172
           if (self.re<0.5):</pre>
173
                self.drag_coef = 24/(self.k1*self.re)
174
           elif (2*10**3<self.re<2*10**5):</pre>
175
                self.drag_coef = self.k2
176
           else:
177
                self.drag_coef = ((24/(self.k1*self.re))**(0.85)+self.k2
178
                    **0.85) **(1/0.85)
179
180
       def calc_vSet(self):
181
182
           if self.shape != "sphere":
183
                self.sp_diameter_m = ((6*self.volume_m3)/math.pi)**(1/3)
184
           else:
185
                self.sp_diameter_m = self.diameter_m
186
187
           vset_m_s_0 = (g_m_s_2*(self.density_kg_m_3-
188
               density_w_21C_kg_m3)*self.sp_diameter_m)/(18*
               mu_w_21C_kg_ms)
           Re_0 = (vset_m_s_0*self.density_kg_m3*self.sp_diameter_m)/
189
               mu_w_21C_kg_ms
           Re_corrected = self.CSF*Re_0
190
191
           Re = 0
192
193
194
           if Re_corrected < 1:</pre>
195
196
                self.re = Re_corrected
197
                self.vset = vset_m_s_0
198
           else:
                while Re_corrected <10**4 and Re_corrected >=1:
199
                    if Re_corrected <= 25:</pre>
200
                         cd = 24/Re_corrected+3/(Re_corrected**(1/2))
201
                             +0.34
                    else:
202
                         cd = 24/Re\_corrected + 3/(Re\_corrected**(1/2))
203
                             +0.92
204
                    vset_m_s = ((4*g_m_s2*(self.density_kg_m3-
205
                        density_w_21C_kg_m3)*self.sp_diameter_m)/(3*cd*
                        density_w_21C_kg_m3))**(1/2)
                    Re_corrected = (vset_m_s*self.density_kg_m3*self.
206
                        sp_diameter_m)/mu_w_21C_kg_ms
                self.vset = vset_m_s
207
           self.re = Re_corrected
208
209
210
211
       #degradation estimations
212
       """ relates only to MP & NPs. Full degradation probably
213
           extremely slow
       possibly not significant for most simulations. But add anyway
214
           for scenario
       analysis or biodegradable polymers. Values currently
215
           placeholders
       ! Add a size relation?!"""
216
```
Código 3: Classe partículas com biofilme (BF)

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Created on Tue Apr 30 16:10:20 2019
5 Cauthor: AntoniaPraetorius
6
7 """
8
9 """
10 Modified on Thu Mar 14 08:58 2024
11
12 Cauthor: Luiz Eduardo C. Cruz
13
14 """
15 import math
16 from helpers.GlobalConstants import*
17
18 from objects.Particulates import Particulates #class to generate MP
      and SPM objects
19
20
21 #define ParticulatesBF class (inheriting from Particulates class)
22 class ParticulatesBF(Particulates):
      "This is a class to create ParticulatesBIOFILM objects"
23
24
      #class attribute
25
      species = "particulate"
26
27
      #constructor
28
      def __init__(self, name, parentMP, BF_density_kg_m3,
29
          BF_thickness_m):
          self.name = name
30
          self.parentMP = parentMP
31
          self.BF_density_kg_m3 = BF_density_kg_m3
32
          self.BF_thickness_m = BF_thickness_m
33
          self.radius_m = parentMP.radius_m + BF_thickness_m
34
35
          self.diameter_m = self.radius_m*2
36
          self.diameter_um = self.diameter_m*1e6
37
           #atributes added for Drag coeficient model
38
          self.length_a_um = parentMP.length_a_um #longest length (for
39
               nonspherical MPs)
           self.length_a_m = self.length_a_um*10**-6
40
           self.length_b_um = parentMP.length_b_um #intermediate length
41
                (for nonspherical MPs)
           self.length_b_m = self.length_b_um*10**-6
42
          self.length_c_um = parentMP.length_c_um #shortest length (
43
              for nonspherical MPs)
          self.length_c_m = self.length_c_um*10**-6
44
          self.CSF = parentMP.CSF
45
46
          if parentMP.length_a_m == 0:
47
48
               self.length_a_m = 0
           else:
49
               self.length_a_m = parentMP.length_a_m + BF_thickness_m*2
50
51
          if parentMP.length_b_m == 0:
52
               self.length_b_m = 0
53
          else:
54
               self.length_b_m = parentMP.length_b_m + BF_thickness_m*2
55
56
          if parentMP.length_c_m == 0:
57
```

```
self.length_c_m = 0
58
          else:
59
               self.length_c_m = parentMP.length_c_m + BF_thickness_m*2
60
61
          self.composition = parentMP.composition + "-BF"
62
          self.shape = parentMP.shape #to be updated for biofilm,
63
              could argue that shape is retained (unlike for SPM-bound
64
          self.density_kg_m3 = (self.parentMP.radius_m**3*self.
65
              parentMP.density_kg_m3 + ((self.parentMP.radius_m + self
              .BF_thickness_m)**3 - self.parentMP.radius_m**3)*self.
              BF_density_kg_m3)/((self.parentMP.radius_m + self.
              BF_thickness_m)**3)
          #equation from Kooi et al for density
66
67
        # default values
68
        \#BF\_thickness\_m = 5*10**-6 \ \#assuming \ a \ biofilm \ thickness \ of \ 5
69
            um (very roughly estimated from algae volum in Kooi et al,
             to be refined!!)
        #BF_density_kg_m3 = 1388 #from Kooi et al
70
71
72
73
74
      def calc_settling(self):
75
          self.vSet_m_s = 2/9*(self.density_kg_m3-density_w_21C_kg_m3)
76
              /mu_w_21C_kg_ms*g_m_s2*(self.radius_m)**2
77
78
79
      def calc_numConc(self, concMass_mg_L, concNum_part_L):
80
81
82
          if concNum_part_L == 0:
83
               self.concNum_part_m3 = concMass_mg_L/1000/self.
                  density_kg_m3/self.volume_m3
               \# if mass concentration is given, it is converted to
84
                  number concentration
          else:
85
               self.concNum_part_m3 = concNum_part_L*1000
86
               #if number concentration is given, it is converted from
87
                  part/L to part/m3
```

Código 4: Classe partículas suspensas (SPM)

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Created on Tue Apr 30 16:10:20 2019
4
5 Qauthor: AntoniaPraetorius
6
7 """
8
9 """
10 Modified on Thu Mar 14 08:58 2024
11
12 Cauthor: Luiz Eduardo C. Cruz
13
14 """
15 import math
16 from helpers.GlobalConstants import *
17
```

```
18 from objects.Particulates import Particulates #class to generate MP
      and SPM objects
19
20
21 #define ParticulatesSPM class (inheriting from Particulates class)
22 class ParticulatesSPM(Particulates):
      "This is a class to create ParticulatesSPM objects"
23
24
      #class attribute
25
      species = "particulate"
26
27
      #constructor
28
      def __init__(self, name, parentMP, parentSPM):
29
           self.name = name
30
          self.parentMP = parentMP
31
          self.parentSPM = parentSPM
32
          self.density_kg_m3 = parentMP.density_kg_m3*(parentMP.
33
              volume_m3/(parentMP.volume_m3+parentSPM.volume_m3))+
              parentSPM.density_kg_m3*(parentSPM.volume_m3/(parentMP.
              volume_m3+parentSPM.volume_m3))
          self.radius_m = (3*(parentMP.volume_m3+parentSPM.volume_m3)
34
                                    #Note: this is an equivalent
              /(4*math.pi))**(1/3)
              radius. MP-SPM most likely not truly spherical
          self.diameter_m = self.radius_m*2
35
          self.diameter_um = self.diameter_m*1e6
36
37
38
          self.composition = parentMP.composition + "-SPM"
39
          self.shape = parentMP.shape #to be updated for biofilm,
              could argue that shape is retained (unlike for \ensuremath{\textit{SPM}}\xspace-bound
40
           #atributes added for Drag coeficient model
41
          self.length_a_um = parentMP.length_a_um #longest length (for
42
               nonspherical MPs)
43
          self.length_a_m = self.length_a_um*10**-6
44
          self.length_b_um = parentMP.length_b_um #intermediate length
                (for nonspherical MPs)
          self.length_b_m = self.length_b_um*10**-6
45
          self.length_c_um = parentMP.length_c_um #shortest length (
46
              for nonspherical MPs)
          self.length_c_m = self.length_c_um*10**-6
47
          self.CSF = parentMP.CSF
48
49
50
51
      #methods
52
53
      #volume calculation - currently simple version.
54
55
      #more complexity to be added later:
56
      #different formulas for different particle shapes.
      #currently defined for spheres, fibres, cylinders, pellets and
57
          irregular fragments
      def calc_volume(self, parentMP, parentSPM):
58
59
           self.volume_m3 = parentMP.volume_m3 + parentSPM.volume_m3
60
61
      def calc_settling(self):
62
63
          self.vSet_m_s = 2/9*(self.density_kg_m3-density_w_21C_kg_m3)
64
              /mu_w_21C_kg_ms*g_m_s2*(self.radius_m)**2
65
66
67
      def calc_numConc(self, concMass_mg_L, concNum_part_L):
68
```

```
70
           if concNum_part_L == 0:
               self.concNum_part_m3 = concMass_mg_L/1000/self.
71
                   density_kg_m3/self.volume_m3
                #if mass concentration is given, it is converted to
72
                   number concentration
73
           else:
               self.concNum_part_m3 = concNum_part_L*1000
74
                #if number concentration is given, it is converted from
75
                   part/L to part/m3
76
        #settling calculations
77 #
        """settling can be calculated using different equations (e.g.
78
  #
      Stokes
        modified versions of it or others) or be taken from
79 #
       experimental studies
        !! currently only classical Stokes is implemented (which is
80 #
      probably not
81 #
        very realistic and will be updated soon !!"""
82 #
        def calc_settling(self, density_w_21C_kg_m3, mu_w_21C_kg_m3,
      g_m_s2, settlingMethod):
83 #
            if settlingMethod == "Stokes":
84 #
                 self.vSet_Stokes_m_s = 2/9*(self.density_kg_m3-
85 #
       density_w_21C_kg_m3)/mu_w_21C_kg_ms*g_m_s2*(self.radius_m)**2
            else:
86 #
87 #
                print("Error: cannot calculate settling other than
      Stokes yet")
                 #print error message settling methods other than Stokes
88 #
                 #(to be removed when other settling calculations are
89 #
       implemented)
90
       #degradation estimations
91
92
       """ relates only to MP & NPs. Full degradation probably
           extremely slow
93
       possibly not significant for most simulations. But add anyway
           for scenario
       analysis or biodegradable polymers. Values currently
94
          placeholders
       ! Add a size relation?!"""
95
96
97
98 #
        def est_degradation(self, t_half_w_1_d, t_half_UV_1_d,
       t_half_sed_1_d:
99 #
            #degradation half-lifes used as input are in days
100 #
101 #
            #degradation rate constant in water
102 #
            self.k_deg_w = math.log(2)/(t_half_w_1_d*24*60*60)
103 #
            #degradation rate constant by UV radation (relevant for
104 #
      water surface)
            self.k_deg_UV = math.log(2)/(t_half_UV_1_d*24*60*60)
105 #
106 #
107 #
            #degradation rate constant in sediment
            self.k_deg_sed = math.log(2)/(t_half_sed_1_d*24*60*60)
108 #
109
110
111 #
        #fragmentation estimations
        """ relates only to MP & NPs. Data scarce. Need to investiage % \mathcal{T}_{\mathcal{T}}^{(n)}
112 #
      more to get
113 #
        numbers. Current values/pathways are placeholders for later.
      Currently
114 #
        assume fragmentation only in water
115 #
        current function works only for 5 size bin and fragmentation
```

69

```
from one
        size to the next smaller size bin. Need to calculate how many
116 #
       fragments are
117 #
        created from next bigger size and estimate time that takes
        .....
118 #
119 #
        def est_fragmentation(self, k_frag_gen_w1_d, k_frag_gen_ws_d):
120 #
            #inputs k_frag_gen_w1_d & k_frag_gen_ws_d are generic
121 #
      fragmentation rate
122 #
            #constants describing how many MP fragment per day. To be
      scaled with a
123 #
            #size factor to create size dependence
            #fragmentation in water surface (ws) assumed to be twice as
124 #
       fast as in
125 #
            #main water (w1)
126 #
            #estimate fragmentation relation between size bins
127 #
            volume_fragment = 4/3*math.pi*(self.radius_m/10)**3 #!!!
128 #
      only works for bins 10 times smaller !!!
129 #
            self.fragments_formed = self.volume_m3/volume_fragment
130 #
            self.k_frag_w1 = k_frag_gen_w1_d*self.diameter_um
      /1000/24/60/60
131 #
            self.k_frag_ws = k_frag_gen_ws_d*self.diameter_um
      /1000/24/60/60
132 #
```

```
Código 5: Constantes Globais
```

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Created on Tue Apr 30 16:37:08 2019
5 Cauthor: Antonia Praetorius
6 """
7
8 """
9 Modified on Thu Mar 14 08:58 2024
10
11 Cauthor Luiz Eduardo C. Cruz
12 """
13
14 #this files stores all constants needed for running the model (i.e.
     for
15 #particulate & environmental compartment objects & calcualting rate
     processes)
16
17 k_B_J_K = 1.38*10**-23 #Boltzmann constant k_B (in J/K)
18 \text{ g_m_s2} = 9.81 \text{ #gravitational acceleration on earth (in m/s2)}
19
20 density_w_21C_kg_m3 = 998 #density of water at 21 degree C (in kg?m2
     )
21 \text{ density} \le 21C_kg_m3 = 1025 \text{ #density of salt water at 21 degree C}
      in kg?m2)
22
_{23} mu_w_21C_mPas = 0.9764 #dynamic viscosit of water at 21 degree C (in
       mPa*s)
24 mu_w_21C_kg_ms = mu_w_21C_mPas/1000 #dynamic viscosit of water at 21
       degree C (in kg/(m*s))
25 mu_sw_21C_mPas = 1.05 #dynamic viscosit of salt water at 21 degree C
       (in mPa*s)
26 mu_sw_21C_kg_ms = mu_sw_21C_mPas/1000 #dynamic viscosit of salt
      water at 21 degree C (in kg/(m*s))
27
```

28 ### Sediment parameters
29 v_sed_trans=3.0 #in kgs-1 as per Praetorius et al. 2012
30 sed_porosity=0.85 #as per Praetorius et al. 2012
31 sed_density=2.5#in g_cm3 as per Praetorius et al. 2012

9 Referências bibliográficas

- [Abbasi 2019]ABBASI, S. Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from asaluyeh county, iran. *Environmental Pollution*, 2019.
- [Aguilera 2011]AGUILERA, P. Bayesian networks in environmental modelling. *Environmental Modelling Software*, 2011.
- [al 2019]AL, A. F. et. Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2019.
- [al 2011]AL, P. K. K. et. Study of temperature and uv wavelength range effects on degradation of photo-irradiated polyethylene films using dma. *Journal of Macromolecular Science*, 2011.
- [Ali 2021]ALI, M. U. Environmental emission, fate and transformation of microplastics in biotic and abiotic compartments: Global status, recent advances and future perspectives. *Science of the Total Environment*, 2021.
- [Allen 2019]ALLEN, S. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nature Geoscience*, 2019.
- [Annenkov 2021]ANNENKOV, V. V. Submicro- and nanoplastics: How much can be expected in water bodies? *Environmental Pollution*, 2021.
- [Arp 2021]ARP, H. P. H. Weathering plastics as a planetary boundary threat: Exposure, fate, and hazards. *Environmental Science and Technology*, 2021.
- [Atugoda 2022]ATUGODA, T. Nanoplastic occurrence, transformation and toxicity: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2022.
- [Bang 2019]BANG, H. Q. Photochemical smog modelling using the air pollution chemical transport model (tapm-ctm) in ho chi minh city, vietnam. *Environmental Modeling Assessment*, 2019.
- [Battin 2016]BATTIN, T. J. The ecology and biogeochemistry of stream biofilms. *Nature Reviews Microbiology*, 2016.
- [Baughman G. L. e Lassiter 1978]BAUGHMAN G. L. E LASSITER, R. R. *Estimating the Hazard of Chemical Substances to Aquatic Life*. [S.I.]: ASTM STP 657, 1978.
- [Boyle e Örmeci 2020]BOYLE, K.; ÖRMECI, B. Microplastics and nanoplastics in the freshwater and terrestrial environment: A review. *Water*, 2020.
- [Brooks 2024]BROOKS, J. M. Settling velocities of environmentally weathered plastic fibers from the mekong river in southeast asia. *ACS EST Water*, 2024.
- [CARPENTER e SMITH 1972]CARPENTER, E. J.; SMITH, J. K. L. Plastics on the sargasso sea surface. *Science*, 1972.

- [Choi 2022]CHOI, J. Z. . C. E. Improved settling velocity for microplastic fibers: A new shape-dependent drag model. *Environmental Science Technology*, 2022.
- [Corradini 2019]CORRADINI, F. Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of The Total Environment*, 2019.
- [Danopoulos 2020]DANOPOULOS, E. Microplastic contamination of drinking water: A systematic review. *PLoS ONE*, 2020.
- [Diamond 2015]DIAMOND, M. L. Exploring the planetary boundary for chemical pollution. *Environment International*,, 2015.
- [Domercq 2022]DOMERCQ, P. The full multi: An open-source framework for modelling the transport and fate of nano- and microplastics in aquatic systems. *Environmental Modelling and Software*, 2022.
- [Dris 2015]DRIS, R. Microplastic contamination in an urban area: a case study in greater paris. *Environmental Chemistry*, 2015.
- [Dris 2016]DRIS, R. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Marine Pollution Bulletin*, 2016.
- [Dris 2017]DRIS, R. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution*, 2017.
- [Ferreira 2020]FERREIRA, M. Presence of microplastics in water, sediments and fish species in an urban coastal environment of fiji, a pacific small island developing state. *Marine Pollution Bulletin*, 2020.
- [Filiciotto e Rothenberg 2021]FILICIOTTO, L.; ROTHENBERG, G. Biodegradable plastics: Standards, policies, and impacts. *ChemSusChem*, 2021.
- [Geyer 2017]GEYER, R. Production use and fate of all plastics ever made. *SCI-ENCE ADVANCES*, 2017.
- [Horton e Dixon 2018]HORTON, A. A.; DIXON, S. J. Microplastics: An introduction to environmental transport processes. *WIREs Water*, 2018.
- [Jahnke 2017] JAHNKE, A. Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment. *Environmental Science and Technology Letters*, 2017.
- [Kanhai 2017]KANHAI, L. D. K. Microplastic abundance, distribution and composition along a latitudinal gradient in the atlantic ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 2017.
- [Kosuth 2018]KOSUTH, M. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS ONE*, 2018.
- [Lee e Li 2021]LEE, Q. Y.; LI, H. Photocatalytic degradation of plastic waste: A mini review. *Micromachines*, 2021.

- [Li 2020]LI, P. Analytical methods and environmental processes of nanoplastics. *journal of environmental sciences*, 2020.
- [Lin 2020]LIN, S.-S. Approach based on topsis and monte carlo simulation methods to evaluate lake eutrophication levels. *Water Research*, 2020.
- [Liu 2018]LIU, G. Z. e Y. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern china. *Science of The Total Environment*, 2018.
- [Liu 2017]LIU, H. Response of soil dissolved organic matter to microplastic addition in chinese loess soil. *Chemosphere*, 2017.
- [Mackay 1979]MACKAY, D. Finding fugacity feasible. *Environmental Science Te-chnology*, 1979.
- [MacLeod 2010]MACLEOD, M. The state of multimedia mass-balance modeling in environmental science and decision-making. *Environmental Science and Technology*, 2010.
- [MacLeod 2014]MACLEOD, M. Identifying chemicals that are planetary boundary threats. *Environmental Science and Technology*, 2014.
- [MacLeod 2021]MACLEOD, M. The global threat from plastic pollution. *Science*, 2021.
- [Nirmala 2023]NIRMALA, K. A critical review on recent research progress on microplastic pollutants in drinking water. *Environmental Research*, 2023.
- [Nizzetto 2016]NIZZETTO, L. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? *Environmental Science and Technology*, 2016.
- [Othman 2021]OTHMAN, A. R. Microbial degradation of microplastics by enzymatic processes: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2021.
- [Paterson 1981]PATERSON, D. M. e S. Calculating fugacity. *Environmental Science Technology*, 1981.
- [Paterson 1982]PATERSON, D. M. e S. Fugacity revisited. *Environmental Science Technology*, 1982.
- [Perlinger 2016]PERLINGER, J. A. Measurement and modeling of atmospheresurface exchangeablepollutants (aseps) to better understand their environmental cyclingand planetary boundaries. *Environmental Science and Technology*, 2016.
- [Persson 2022]PERSSON, L. Outside the safe operating space of the planetary boundary for novel entities. *Environmental Science and Technology*, 2022.
- [Persson 2013]PERSSON, L. M. Confronting Unknown Planetary Boundary Threats from Chemical Pollution. (English). *Environmental Science and Technology*, 2013.
- [Pirsaheb 2020]PIRSAHEB, M. Review of microplastic occurrence and toxicological effects in marine environment: Experimental evidence of inflammation. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020.

[Pradel 2023]PRADEL, A. The environmental fate of nanoplastics: What we know and what we need to know about aggregation. *NanoImpact*, 2023.

- [Quik 2023]QUIK, J. A multimedia model to estimate the environmental fate of microplastic particles. *Science of the Total Environment*, 2023.
- [Rockström 2009]ROCKSTRöM, J. Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. (English). *Ecology and Society*, v. 14, n. 2, 2009.
- [Sala e Saouter 2014]SALA, S.; SAOUTER, E. Planetary boundaries and chemical pollution: A grail quest? *Chemistry International*, 2014.
- [Steffen 2015]STEFFEN, W. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 2015.
- [Uzun 2021]UZUN, P. Mathematical modeling of microplastic abundance, distribution, and transport in water environments: A review. *Chemosphere*, 2021.
- [Villarrubia-Gómez 2018]VILLARRUBIA-GóMEZ, P. Marine plastic pollution as a planetary boundary threat the drifting piece in the sustainability puzzle. *Marine Policy*, 2018.
- [Wagner 2016]WAGNER, S. L. . M. Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene. *Chemosphere*, 2016.
- [Wahl 2021]WAHL, A. Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris. *Chemosphere*, 2021.
- [Wang 2019]WANG, T. Emission of primary microplastics in mainland china: Invisible but not negligible. *Water Research*, 2019.
- [Wang 2020]WANG, W. Environmental fate and impacts of microplastics in soil ecosystems: Progress and perspective. *Science of The Total Environment*, 2020.
- [Wang 2021]WANG, Z. Advances in ultra-trace analytical capability for micro/nanoplastics and water-soluble polymers in the environment: Fresh falling urban snow. *Environmental Pollution*, 2021.
- [Yukioka 2020]YUKIOKA, S. Occurrence and characteristics of microplastics in surface road dust in kusatsu (japan), da nang (vietnam), and kathmandu (nepal). *Environmental Pollution*, 2020.
- [Yusuf 2021]YUSUF, A. Updated review on microplastics in water, their occurrence, detection, measurement, environmental pollution, and the need for regulatory standards. *Environmental Pollution*, 2021.
- [Zhang 2021]ZHANG, K. Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. *Environmental Polution*, 2021.
- [Zuccarello 2019]ZUCCARELLO, P. Exposure to microplastics (<10m) associated to plastic bottles mineral water consumption: The first quantitative study. *Water Research*, 2019.