

ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EM SEDIMENTOS SUB-AQUÁTICOS

Francine A. Kalas¹, Pedro P. G. Watts Rodrigues¹ e Jader Lugon Junior²

¹*Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, Nova Friburgo, 28630-050, RJ, Brasil*

²*Departamento de Pesquisa e Inovação, Instituto Federal Fluminense de Educação, Ciência e Tecnologia, Macaé, 28030-130, RJ, Brasil.*

Palavras-chave: *Simulated Annealing*, Runge Kutta, Transformações diagenéticas
Coeficiente de difusão, Nitrogênio.

Resumo. Neste trabalho, os perfis de concentração das espécies nitrogenadas amônia e nitrato em diferentes camadas sedimentares serão avaliados através da simulação das transformações diagenéticas do ciclo do nitrogênio em ambientes subaquáticos. A aproximação das equações diferenciais acopladas é baseada na aplicação da técnica numérica de Runge Kutta de 4a ordem (*RK4*). A estimativa do coeficiente de difusão entre as diferentes camadas de sedimento, parâmetro este pertencente a um dos principais processos representativos dessas reações, é avaliada segundo a técnica de otimização *Simulated Annealing (SA)*. Os resultados relativos ao problema direto são confrontados com dados da literatura, mostrando-se satisfatórios para a técnica abordada. A técnica *SA*, da mesma forma, neste estudo, apresentou-se satisfatória na escolha dos coeficientes gerados, combinando baixo esforço computacional com valores de fitness condizentes aos esperados para a função objetivo relativa ao problema físico estudado.

Endereços eletrônicos: frankalas@iprj.uerj.br, pwatts@iprj.uerj.br, jlugonjr@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, uma vez que tendem a aprisionar espécies que podem ser liberadas em função das alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, temperatura, potencial de oxi-redução, ação microbiana, etc) e afetar a qualidade das águas sobrejacentes.

O compartimento sedimentar, em particular na sua interface sedimento-água, caracteriza-se pelos intensos processos de deposição e degradação da matéria orgânica. Essa interface reflete uma alta atividade biogeoquímica, sendo um dos principais sítios de ocorrência dos mecanismos relativos a ciclagem de nitrogênio nestes ecossistemas [9].

As espécies de nitrogênio inorgânico ocorrem em concentrações severamente limitantes aos organismos em ecossistemas naturais, todavia, o excesso desse elemento acarreta no processo de eutroficação [2].

A ciclagem do nitrogênio em sedimentos aquáticos pode ser convenientemente simulada por modelos matemáticos de complexidade variável, de acordo com os sistemas estudados. Tais modelos podem ser muito úteis na previsão de cenários e na avaliação de impactos ambientais de corpos hídricos que sejam submetidos a fortes cargas orgânicas.

O acoplamento entre o simulador, característico do problema direto, e a técnica de otimização, viabiliza a busca da melhor solução ótima. Estruturalmente, esse acoplamento pode ser apresentado de acordo com a Fig.1 a seguir:

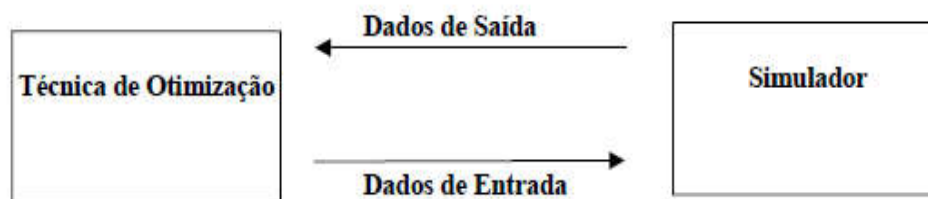


Figura 1: Esquema estrutural para o acoplamento entre Simulador e Técnica de Otimização

Neste contexto, o presente trabalho propõe a aplicação de uma técnica de otimização na estimativa dos coeficientes de difusão (“Dados de Entrada”) em subcamadas sedimentares, parâmetros estes que compõem as formulações matemáticas usualmente utilizadas na ciclagem de nitrogênio em sedimentos subaquáticos (“Simulador”). A partir dessas informações, o comportamento das concentrações das principais espécies nitrogenadas inorgânicas (“Dados de Saída”) ao longo de um período de tempo pode ser averiguado.

2 O PROBLEMA DIRETO

O problema direto abordado no presente trabalho constitui-se da simulação de processos diagenéticos que afetam o comportamento do nitrogênio (espécies orgânicas - N_o e inorgânicas - NH_4 e NO_3) nos compartimentos ambientais água e sedimento. Tendo em vista a natureza estratificada do compartimento sedimentar e a influência diferenciada do oxigênio sobre o metabolismo do ambiente, este compartimento foi segmentado em três subcamadas: 0–1 cm (s_1), 1–2 cm (s_2) e 2–10 cm (s_3), como mostra a Fig. 2, sendo que em cada camada é assumido que as concentrações não variam espacialmente.

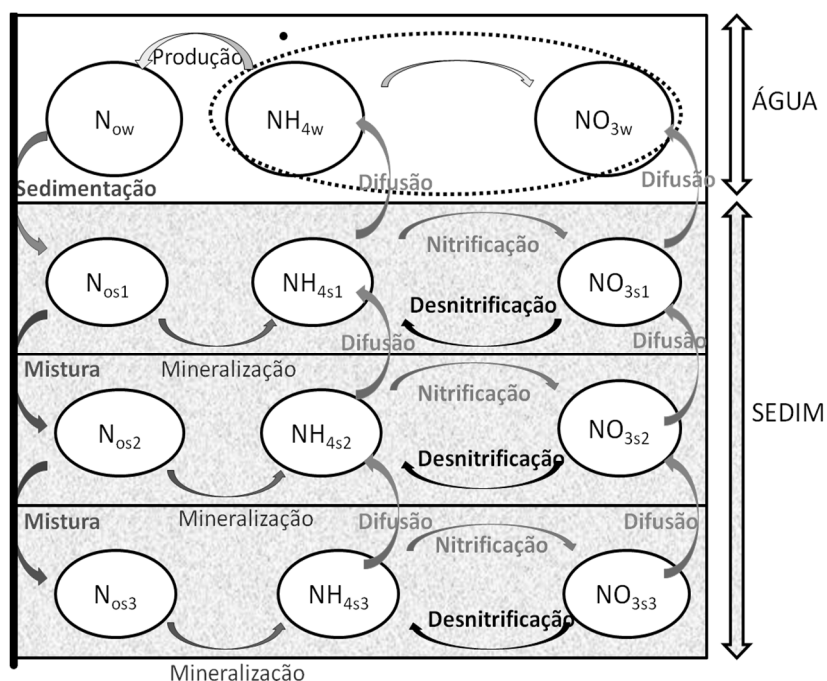


Figura 2: Representação esquemática dos principais processos atuantes na ciclagem de nitrogênio e avaliados na simulação do problema direto. (Adaptado de [1])

De acordo com o esquema adotado neste estudo, o problema físico pode ser representado por seis principais processos: sedimentação, produção, difusão, mineralização, nitrificação e desnitrificação. As formulações matemáticas representativas dessas transformações, utilizadas na simulação computacional, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Expressões matemáticas dos fluxos de nitrogênio entre os diferentes compartimentos

Processo	Formulação
Sedimentação (N_{sedim})	$N_{sedim} = \left(\frac{\text{velocidade}}{\text{profundidade}} \right) [N_{ow}]$
Produção (N_{prod})	$N_{prod} = (K_{prd} \exp^{(K_T T)}) [N_s]$
Mineralização (N_{min})	$N_{min} = (K_{min} \exp^{(K_T T)}) [N_{os}] f(O_2)$
Nitrificação (N_{nitr})	$N_{nitr} = (K_{nitr} \exp^{(K_T T)}) [NH_{4s}] g(O_2)$
Desnitrificação (N_{denitr})	$N_{denitr} = (K_{denitr} \exp^{(K_T T)}) [NO_{3s}] (O_2)$
Difusão (N_{dif})	$N_{dif} = \left(\frac{\text{area}}{\text{profundidade}} \right) \text{coefD}([N_s] [N_w]) \alpha$

Legenda: N_s – concentração da espécie nitrogenada no sedimento (mmol/m^3), N_w – concentração da espécie nitrogenada na água (mmol/m^3); α – porosidade; K_{prd} , K_{min} , K_{nitr} , K_{deni} - taxas de produção, mineralização, nitrificação e desnitrificação (dia^{-1}); $\exp(K_T T)$ – termo que reflete a influência da temperatura no processo; $f(O_2)$, $g(O_2)$ e $h(O_2)$ - termos relativos a influência do oxigênio no processo; coefD - coeficiente de difusão.

As concentrações das espécies nitrogenadas em cada camada, ao longo do tempo, são controladas essencialmente pelos processos supracitados, o que significa dizer que, do ponto de vista da modelagem matemática, essas concentrações serão definidas a partir da solução de um

sistema de equações diferenciais (Tabela 2). A aproximação das soluções pode ser obtida com a aplicação de técnicas numéricas derivadas da série de Taylor [3, 4].

Tabela 2: Sistema de equações diferenciais acopladas do problema direto (compartimentos água e sedimento)

Espécie Nitrogenada	Equação Diferencial	Concentração Inicial (mmol/m ³) ¹
N _{ow}	$\frac{\partial N_{ow}}{\partial t} = N_{sedim} + N_{o\text{prd}}$	6,0
N _{os}	$\frac{\partial N_{os}}{\partial t} = N_{sedim} - N_{min}$	500
NH _{4w}	$\frac{\partial NH_{4w}}{\partial t} = NH_{4\text{dif}} - NO_{3\text{prod}}$	1,6
NH _{4s}	$\frac{\partial NH_{4s}}{\partial t} = N_{denit} - N_{nitr} - NH_{4\text{dif}} + N_{min}$	109
NO _{3w}	$\frac{\partial NO_{3w}}{\partial t} = NO_{3\text{dif}} - N_{o\text{prd}} + NO_{3\text{prod}}$	1,8
NO _{3s}	$\frac{\partial NO_{3s}}{\partial t} = N_{nitr} - N_{denit} - NO_{3\text{dif}}$	4,0

Legenda: N_{sedim} – sedimentação, N_{opr} – produção; N_{min} – mineralização; NH_{4dif} – difusão para amônia; NO_{3dif} – difusão para nitrato; N_{nitr} – nitrificação; N_{denit} – desnitrificação;

Neste trabalho a simulação dos processos diagenéticos entre as diferentes camadas foi realizada com a aplicação do método de Runge Kutta de 4ª ordem [8] (RK4) (Equação 1) com passo de tempo de 0,01 dia, num total de 50 dias de simulação.

$$y^{(i+1)} = y^i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (1)$$

onde $k_1 = f(x^i, y^i)$, $k_2 = f(x^i + 0,5 \Delta t, y^i + 0,5 k_1 \Delta t)$, $k_3 = f(x^i + 0,5 \Delta t, y^i + 0,5 k_2 \Delta t)$ e $k_4 = f(x^i + \Delta t, y^i + k_3 \Delta t)$

As condições iniciais e os parâmetros utilizados na solução numérica do problema direto foram obtidas em [1]. A implementação das equações foi realizada em linguagem computacional C++, com base do seguinte algoritmo (Fig. 3)

```

Entrada de Dados:
Passo (h)
Numero de Iteracoes (niter)
Selecao do metodo: RK4

Inicio:
Var x0 – inicializada com zero
Var y0 – inicializada com valores das concentracoes iniciais
Solve RK (metodo, F1(Var x0, Var y0), Var x0, Var y0, passo)

Para i = 1:niter
    Var xi ← Var xi-1
    Var yi ← Var yi-1 + Solve RK (metodo, F1(Var xi-1, Var yi-1),
                                   Var xi-1, Var yi-1, passo)
Fim Para

Retorna Var yi

```

Figura 3: Algoritmo aplicado para solução do Problema Direto

3 O PROBLEMA INVERSO

Nas formulações matemáticas que representam o problema direto existem parâmetros derivados de observações que nem sempre estão disponíveis ou podem ser calculados, ainda que empiricamente. Esses parâmetros muitas vezes têm grande importância para a acurácia da simulação. Uma forma de se estimar esses parâmetros é através da aplicação de técnicas de Problemas Inversos [7]. Neste trabalho foram assumidos conhecidos todos os parâmetros utilizados nas formulações apresentadas na Tabela 2. Os coeficientes de difusão (coefD) entre os diferentes compartimentos ambientais, foram estimados sob o prisma da técnica de otimização *Simulated Annealing (SA)*.

A técnica *SA*, também conhecida como Têmpera ou Recozimento Simulado, consiste num algoritmo de busca local em que a escolha de uma nova solução vizinha é realizada de forma semi-aleatória. À medida que novas soluções são encontradas, estas passam pelo critério de aceitação de Metropolis, de acordo com uma função de probabilidade [6]. O parâmetro de controle deste processo é a temperatura, a qual se inicia com um alto valor e é gradativamente reduzida para pontos em que somente as melhores soluções são aceitas. O algoritmo pára quando o parâmetro de controle é satisfeito ou quando a função objetivo é atendida [7].

O Problema Inverso consistiu na minimização da função objetivo, dada pela Equação (2).

$$M(\vec{X}) = \sqrt{\sum_1^{Dim} \left(\frac{[N_{exp}] - [N_{calc}]}{[N_{exp}]} \right)^2} \quad (2)$$

onde X é o vetor de coeficientes de difusão das camadas sedimentares, Dim é número de dimensões, $[N_{exp}]$ são as concentrações obtidas a partir dos coeficientes experimentais e $[N_{calc}]$ são as concentrações obtidas a partir dos coeficientes estimados.

O algoritmo utilizado na aplicação da técnica *SA* na estimativa do coefD é apresentado na Fig.4.

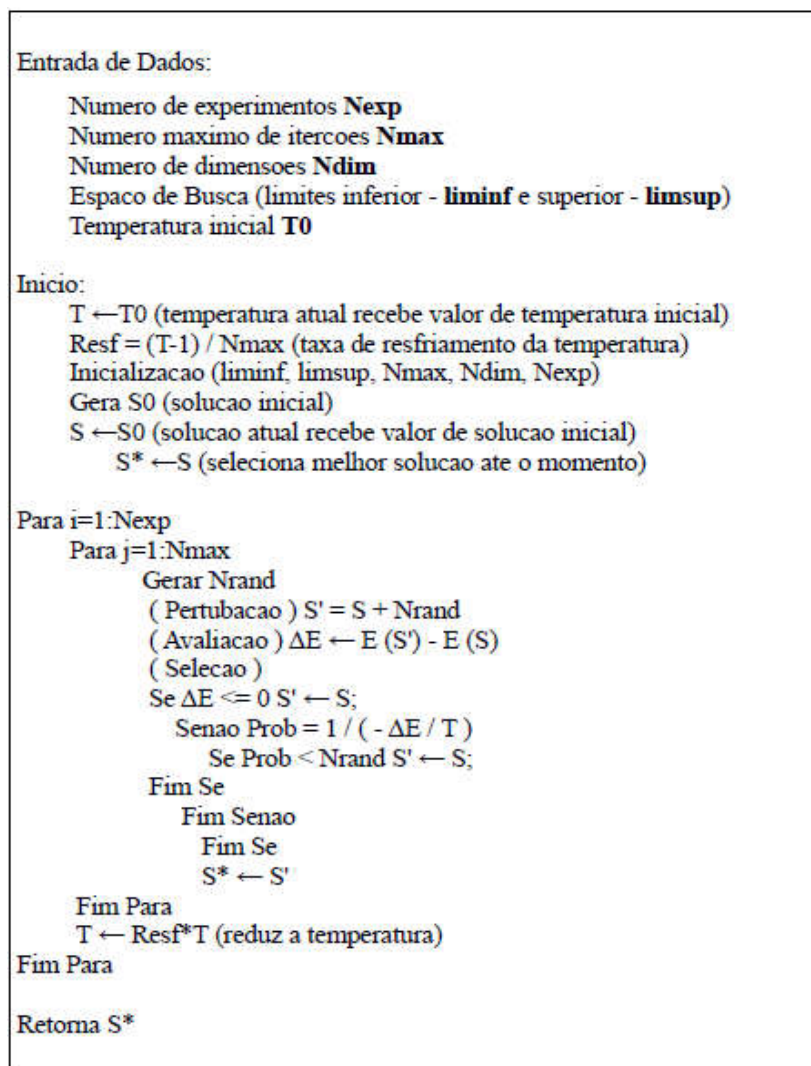


Figura 4: Algoritmo aplicado para solução do Problema Direto

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Problema Direto

Os resultados pertinentes à aproximação das concentrações das espécies nitrogenadas inorgânicas amônia (NH_4) e nitrato (NO_3) pela técnica numérica de *RK4* foram obtidos para três subcamadas de sedimento – s_1 (0-1cm), s_2 (1-2cm) e s_3 (2-10cm) – como mostra a Fig. 5. No intuito de avaliar o desempenho do modelo, esses resultados foram confrontados com os encontrados em [1] para as mesmas condições adotadas.

De posse dos dados gerados nas simulações realizadas, verifica-se que os perfis de concentração de NH_4 (Fig.5-A1) são máximos na última camada sedimentar, refletindo os fluxos de amonificação e redução de nitrato, característicos de camada anóxica. O oposto é observado para NO_3 (Fig.5-A2), com valores máximos na camada superficial sedimentar, oriundos dos fluxos de nitrificação, mais acentuados na interface.

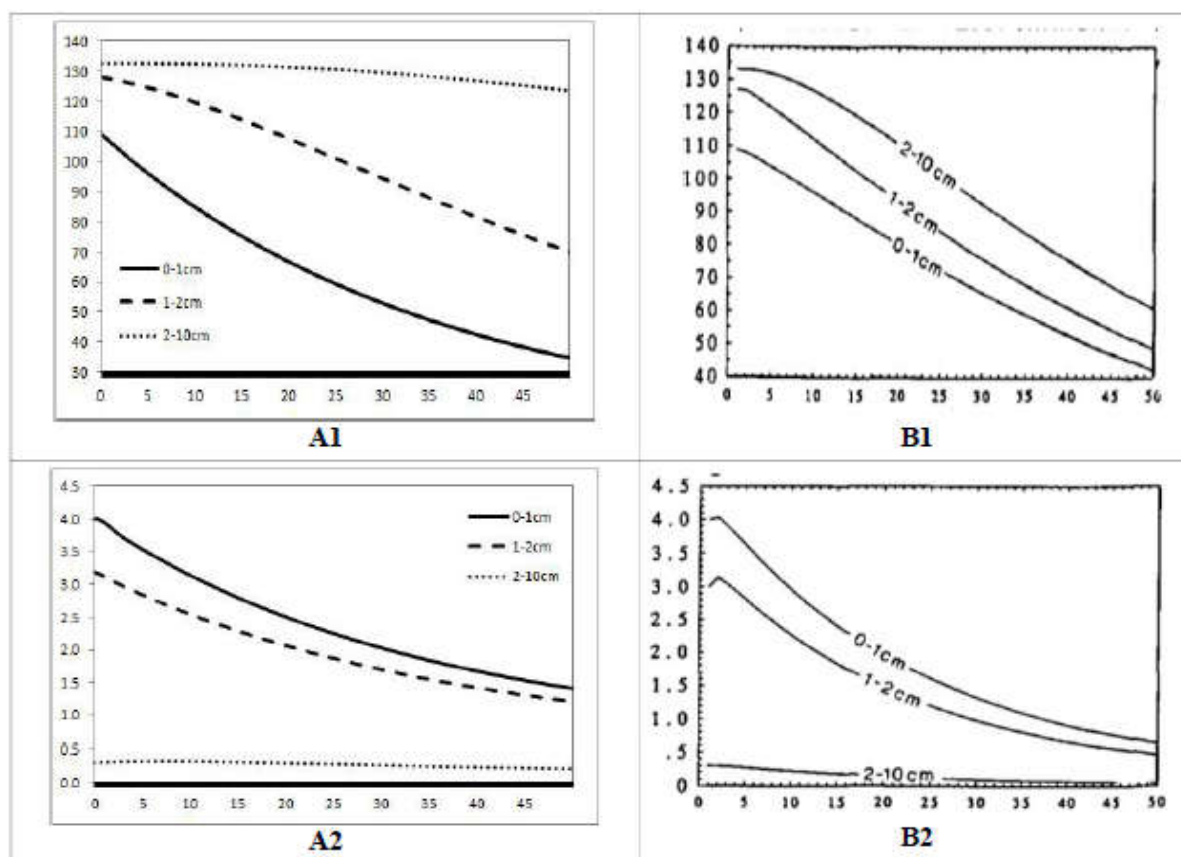


Figura 5: Perfis de concentração das espécies nitrogenadas a partir da simulação do problema direto com RK4 (A1 – NH_4 , A2 – NO_3) e por Chapelle, 1995 (B1 – NH_4 , B2 – NO_3), para diferentes camadas sedimentares.

A partir dos perfis de concentração apresentados nota-se a similaridade entre o modelo atual com o proposto pelo autor supracitado. As discrepâncias observadas podem ser atribuídas à ausência, neste modelo, das transformações diagenéticas relativas ao elemento fósforo.

4.2 Problema Inverso

A avaliação dos coeficientes de difusão (coefD) entre as diferentes camadas de sedimento na simulação das transformações diagenéticas oriundas da ciclagem de nitrogênio no ambiente aquático, foi realizada com a aplicação da técnica SA.

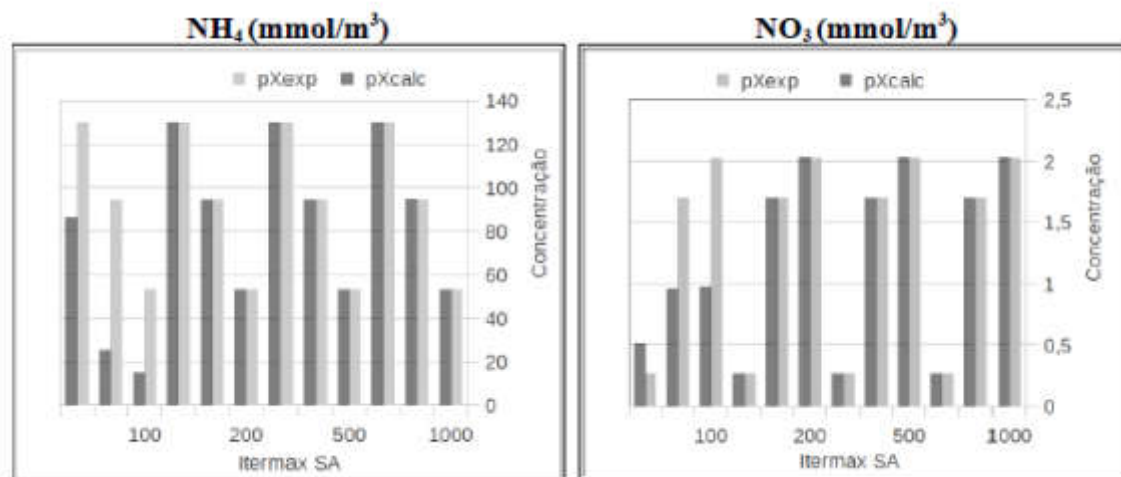
Os valores experimentais de coefD utilizados para as camadas sedimentares são da ordem de $2 \cdot 10^{-7}$ (interface água- s_1) e $5 \cdot 10^{-9}$ (interfaces sedimentares s_1 - s_2 e s_2 - s_3). Foram realizadas diversas avaliações da função objetivo, utilizando-se a temperatura inicial de 3000 K e o intervalo de busca do coefD em $[(0,0; 1 \cdot 10^{-6}); (0,0; 1 \cdot 10^{-7})]$.

Os resultados obtidos para as concentrações das espécies amônia (NH_4) e nitrato (NO_3) nos testes realizados para diferentes avaliações da função objetivo, em 30 dias de simulação do problema direto, é apresentado na Fig.6(a). A Fig.6(b) mostra o resultado obtido entre a estimativa do coefD nas diferentes camadas sedimentares bem como a *fitness*, para 10, 30 e 50 dias de simulação do problema direto.

De acordo com os resultados, observa-se que as concentrações das espécies nitrogenadas (pXCalc) obtidas com o coefD simulado pela técnica SA, para 30 dias de simulação, apresentaram bastante similaridade com os valores de concentração (pXexp) provenientes dos coefD experimentais ($2,0 \cdot 10^{-7}$ e $5,0 \cdot 10^{-9}$), para todas as sub-camadas sedimentares. Os resultados de coefD para esse mesmo tempo de simulação do problema direto mostram melhor

desempenho para 200 e 500 iterações da técnica, com os melhores resultados para o conjunto coefD-*fitness*. Por outro lado, a aplicação da técnica para 10 e 50 dias de simulação não apresentou bom resultado entre o conjunto coefD e *fitness*, como pode ser visto na Fig. 6(b).

A avaliação do critério de parada com foco no número máximo de avaliações da função objetivo foi realizada no intuito de adequar o esforço computacional à melhor solução do problema.



(a)

Simulação do problema direto : 30 dias

IterMax SA	coefD (SA)	<i>Fitness</i>
100	[5.4404e-7, 2.3009e-8]	1.5918
200	[2.0076e-7, 5.0016e-9]	3.6313e-3
500	[2.0078e-7, 5.0014e-9]	4.0164e-3
1000	[2.0069e-7, 5.0004e-9]	3.7563e-3

Simulação problema direto	10 dias		50 dias		
	Itermax SA	coefD (SA)	<i>Fitness</i>	coefD (SA)	<i>Fitness</i>
200		[3.27e-7, 5.13e-9]	0.2301	[4.52e-7, 3.11e-9]	0.9242
500		[1.99e-7, 5.00e-9]	3.00e-4	[2.01e-7, 4.99e-9]	1.00e-2

(b)

Figura 6: Resultados obtidos para a estimativa do coeficiente de difusão pela técnica SA de acordo com o número máximo de avaliações da função objetivo.

A partir da configuração do critério de parada da técnica SA, as concentrações de NH_4 e NO_3 foram computadas, confrontando-se as concentrações obtidas com os coeficientes de difusão teóricos ($2 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-9}$) (N_{exp}) com aquelas provenientes dos coeficientes gerados pela técnica de otimização (N_{calc}).

Embora os resultados encontrados para coefD não tenham sido satisfatórios para 10 dias e 50 dias de simulação (como apresentado na Fig. 6), o resultado encontrado para as concentrações de ambas as espécies nitrogenadas não apresentou diferenças significativas para os períodos estudados, como pode ser averiguado na Tabela 4.

A análise da sensibilidade para esse coeficiente face às concentrações de NH_4 e NO_3 indica

que flutuações mais expressivas são encontradas para a espécie NH_4 na primeira camada sedimentar e para NO_3 na última camada [5]. De fato, o erro percentual observado para todos os períodos de simulação do problema direto (10, 30 e 50 dias) são condizentes com esta análise, muito embora os valores de erro percentual alcancem um máximo de 2 %, o que não é considerado expressivo neste estudo.

Uma possível justificativa para tais comportamentos pode estar relacionada à pequena influência do parâmetro coefD no mecanismo de transporte das espécies nitrogenadas em sedimentos sub-aquáticos, sendo necessário estudos mais aprofundados para averiguar tal proposição.

Tabela 4: Valores de concentrações das espécies nitrogenadas (mmol/m^3) obtidos em diferentes tempos de simulação do problema direto para 500 avaliações da função objetivo pela técnica SA

		NH_4_{s1}	NH_4_{s2}	NH_4_{s3}	NO_3_{s1}	NO_3_{s2}	NO_3_{s3}
10 dias	[Nexp]	84,8520	119,5540	132,7400	3,1442	2,5506	0,3141
	[Ncalc]	84,8706	119,5570	132,7400	3,1440	2,5501	0,3140
	Erro %	0,022	0,003	0,000	0,006	0,020	0,032
30 dias	[Nexp]	52,9883	94,4208	124,8260	2,0295	1,7007	0,2605
	[Ncalc]	52,7004	94,2723	124,8110	2,0312	1,6987	0,2603
	Erro %	0,546	0,158	0,012	0,084	0,118	0,077
50 dias	[Nexp]	34,6344	69,9733	123,6130	1,4069	1,2015	0,2044
	[Ncalc]	34,2609	69,7165	123,5790	1,4131	1,2016	0,2004
	Erro %	1,090	0,368	0,028	0,439	0,008	1,996

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho retratam satisfatoriamente a aplicação da técnica numérica Runge Kutta de 4ª ordem (*RK4*) na aproximação das soluções oriundas do acoplamento do sistema de equações diferenciais proposta para o problema direto estudado, assim como para a estimativa do coeficiente de difusão pela técnica *Simulated Annealing* (*SA*).

As concentrações finais calculadas, para ambas as espécies nitrogenadas e em todos os compartimentos sedimentares, a partir dos coeficientes estimados pela técnica de otimização, reproduziram satisfatoriamente as concentrações geradas com os coeficientes teóricos, indicando a viabilidade da aplicação do *SA* na estimativa de parâmetros de relevância na simulação das transformações diagenéticas de nitrogênio em ambientes subaquáticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

[1] A. Chapelle. A preliminary model of nutrient cycling in sediments of Mediterranean lagoon. *Ecological Modelling*, 80:131–147, 1995.

- [2] J. J. Elser, M. E. S. Bracken, E. E. Cleland, D. S. Greener, W. S. Harpole, H. Hillebrand, J. T. Ngai, E. W. Seabloom, J. B. Shurin e J. E. Smith. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecology Letters*, 10:1135–1142, 2007.
- [3] E. M. da G.P Fernandes. *Computação Numérica*. Universidade do Minho, 1998.
- [4] S. R. Freitas. *Métodos Numéricos*. Departamento de Computação e Estatística, UFMGS, 2000.
- [5] F. A. Kalas. *Aplicação da técnica Simulated Annealing na investigação da ciclagem de nitrogênio na interface água-sedimento*. Tese de Doutorado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, 2014.
- [6] S. Kirkpatrick, C. D. Gellat Jr. e M. P. Vecchi. Optimization by Simulated Annealing. *Science*, 220:671–680, 1983.
- [7] J. Lugon Jr e A. J. Silva Neto. Solutions of porous media inverse drying problems using a combination of stochastic and deterministic methods. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science and Engineering*, XXXIII (4):400–407, 2011.
- [8] M. A. G. Ruggiero e V. L. R. Lopes. *Cálculo Numérico: aspectos teóricos e computacionais*, 2ª ed. Makron Books, 1997.
- [9] A. L. Santoro e A. Enrich-Prast. Regulação microbiológica da disponibilidade de nitrogênio em ecossistemas aquáticos continentais. *Oecologia Australis*, 15(2):213–235, 2011.