



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Caio Brito Peres

**ALGORITMO PARA ESTIMATIVA DA DEPLEÇÃO NATURAL DE
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO A PARTIR DE PERFIS
VERTICAIS DE TEMPERATURA**

Florianópolis, Santa Catarina, Brasil

2019

Caio Brito Peres

**ALGORITMO PARA ESTIMATIVA DA DEPLEÇÃO NATURAL DE
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO A PARTIR DE PERFIS
VERTICAIS DE TEMPERATURA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental da
Universidade Federal de Santa Catarina para a
obtenção do título de mestre Engenharia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil.
Coorientador: Dr. Marcio Roberto Schneider.

Florianópolis, Santa Catarina, Brasil

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

PERES, CAIO

ALGORITMO PARA ESTIMATIVA DA DEPLEÇÃO NATURAL DE
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO A PARTIR DE PERFIS VERTICAIS DE
TEMPERATURA / CAIO PERES ; orientador, Henry Xavier
Corseuil Marcio Roberto Schneider, .

83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental, Florianópolis, .

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. NSZD. 3. LNAPL. 4.
Temperatura. I. Marcio Roberto Schneider, Henry Xavier
Corseuil. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III.
Título.

Caio Brito Peres

**ALGORITMO PARA ESTIMATIVA DA DEPLEÇÃO NATURAL DE
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO A PARTIR DE PERFIS
VERTICAIS DE TEMPERATURA**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Davide Franco, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rodolfo César Costa Flesch, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Hugo Moreira Soares, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em nome do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.

Prof^a. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr^a.
Coordenadora do Programa

P/ Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil
Orientador

Florianópolis, outubro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional.

Aos meus amigos e amigas, pelas distrações fundamentais que alegraram e alegam meus dias.

Ao time REMA, pela paciência, companheirismo e conhecimento compartilhado.

Ao Professor Henry, cuja força inspira a todos.

Muito obrigado!

RESUMO

Hidrocarbonetos de petróleo são encontrados em áreas contaminadas na forma de líquido leve de fase não aquosa (Light Non-Aqueous Phase Liquids – LNAPL). O processo de biodegradação natural desses contaminantes é conhecido como depleção natural na zona da fonte, do inglês Natural Source Zone Depletion (NSZD). A determinação das taxas de depleção natural é fundamental para avaliar a biodegradação natural do LNAPL como uma solução eficaz, econômica e sustentável na gestão de passivos. Estudos recentes apresentam relações diretas entre a temperatura do solo como evidência da ocorrência da NSZD. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é apresentar um novo algoritmo para determinar a depleção da massa de LNAPL em função da variação de temperatura na fonte de contaminação. O algoritmo foi testado com dados sintéticos gerados a partir de um modelo analítico. Para avaliar a sensibilidade do algoritmo, foi simulado o efeito de aumentos de espaçamento das sondas e intervalos de medição, bem como os efeitos de erros na medição de temperatura e umidade. Para concepções com espaçamentos entre sondas de até dois metros, e com erros de medição de temperatura e umidade distribuídos normalmente com desvio padrão de 0,5°C e 20%, respectivamente, observou-se que os resíduos de medição de calor nos 2 anos se limitaram a uma superestimativa em 10% do calor liberado. Finalmente, foram comparados os resultados do algoritmo desenvolvido com os resultados dos algoritmos propostos por Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015). A análise comparativa revelou que os algoritmos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015) captaram apenas 30% e 51% do calor na zona da fonte de contaminação, respectivamente. Já o novo algoritmo apresentou melhor desempenho, uma vez que considera a variação vertical dos parâmetros térmicos do meio poroso na zona da fonte. Estudos futuros preveem a validação do algoritmo a partir da medição da temperatura com instrumentação de campo em áreas experimentais contaminadas.

Palavras-chave: NSZD. LNAPL. Temperatura.

ABSTRACT

Petroleum hydrocarbons are commonly found in contaminated sites as Liquid Non-Aqueous Phase Liquids (LNAPL). LNAPL natural biodegradation processes are known as Natural Source Zone Depletion (NSZD). NSZD kinetics may reveal that natural LNAPL biodegradation is the most efficient, economic and sustainable available remediation practice. Recent studies have shown that soil temperature can be used for measuring NSZD. In this paper, theoretical data on soil heat transport, related to LNAPL biodegradation rates, is presented. Under this theoretical background, we present a new algorithm. This algorithm accounts for differences on soil thermal properties, with little increments on computational cost. The algorithm was first tested by using a analytical model. Then, sensitivity analysis were performed by varying sensors spacing, time space, and by adding random normal noise to temperature and moisture matrices. For sensors spacing to up to 2,00 meters and noises on temperature and moisture to up to 0,5°C and 20%, respectively, the algorithm overestimated heat released by 10%. Finally, we compared the algorithm with those proposed by Warren and Bekins (2015) and Stockwell (2015). We observed that Warren and Bekins (2015) and Stockwell (2015) algorithms measured only 30 and 51% of the heat at the source of the contamination, respectively. The newly presented algorithm offered better performance, because it considered the vertical variation of the thermal parameters of the porous medium in the source zone. In the near future the algorithm will be validated by data collected by field instrumentation in contaminated experimental areas.

Keywords: NSZD. LNAPL. Temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Modelo Conceitual de uma contaminação por LNAPL.	21
Figura 2.2. Composição, cinética e contribuição ao NSZD dos principais componentes do óleo cru liberado em Bemidji, EUA. BEX se refere ao benzeno, etilbenzeno e xileno, T se refere ao tolueno, C e L a alcanos de cadeia curta e longa, respectivamente, NVDOC se refere a carbono orgânico dissolvido não volátil (NVDOC) e O se refere aos outros componentes.	25
Figura 2.3. Modelo de conceitual do fluxo vertical de carbono na zona da fonte.	26
Figura 3.1. Efeito da variação de temperatura atmosférica na temperatura do solo.	32
Figura 3.2. Efeitos de uma fonte de calor na distribuição de temperatura subsuperficial. Note que a fonte de calor atua deslocando a média das temperaturas do solo.	35
Figura 4.1. Concepção dos sistemas responsáveis pelo processamento dos dados adquiridos pelo STMF.	43
Figura 4.2. Componentes das estações do STMF.	43
Figura 4.3. Disposição espacial das estações do STMF.	44
Figura 4.4. Discretização espacial do modelo de fluxo utilizado pelo algoritmo proposto, cujos números subscritos indicam a estação, no qual “1” refere-se à estação mais superficial e “N” à mais profunda.	45
Figura 4.5. Metodologia da avaliação de desempenho.	50
Figura 5.1. Avaliação dos incrementos à matriz de temperatura pelas soluções consideradas.	58
Figura 5.2. Perfil de temperatura simulado no solo.	59
Figura 5.3. Distribuição espacial dos erros nos cálculos do gradiente fluxo de calor (W/m^3) na análise da intercomparação.	60
Figura 5.4. Perfil de temperatura simulado no solo.	62
Figura 5.5. Variação dos resíduos de quantificação de fluxo de calor com a variação do espaçamento.	63
Figura 5.6. Variação dos resíduos de quantificação de fluxo de calor com a variação do tempo de medição.	63
Figura 5.7. Variação da média dos resíduos dos fluxos de calor para os componentes de armazenamento, de 1º e de 2º termo da condução e de convecção, para sistemas com espaçamento de sondas de 0,5 m, 1,5 m e 2,0 m.	64
Figura 5.8. Variação dos valores de temperatura, condutividade térmica, e gradiente do fluxo de calor pelo 2º termo da condução. O tempo utilizado para essa apresentação foi de 0,5 ano. A curva tracejada representa os valores assimilados pelo algoritmo para uma configuração de espaçamento de 2,0 metros.	66
Figura 5.9. Curvas modeladas e de medição do fluxo de calor do 2º termo da condução, curvas de erros na mensuração do fluxo de calor total liberado no solo e raiz do erro médio quadrado (RMSE) dos pontos interpolados nas curvas.	67
Figura 5.10. Erros na quantificação do fluxo calor liberado devido às incertezas na medição da temperatura.	68
Figura 5.11. Erros na quantificação do calor liberado devido às incertezas na medição da umidade.	69
Figura 5.12. Variação no calor acumulado real e calor medido pelos 03 algoritmos analisados.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação entre taxas de NSZD encontradas em trabalhos <i>in situ</i> nos EUA.....	23
Tabela 3.1. Estudos acadêmicos de cálculo de taxas de NSZD pela medição de temperatura.....	30
Tabela 3.2. Valores típicos de porosidade (ρ), calor específico (c_p) e capacidade térmica volumétrica (C_v) para os principais componentes do solo.....	37
Tabela 3.3. Valores dos parâmetros da equação (3.28) para três diferentes tipos de solo.....	40
Tabela 4.1. Principais componentes dos algoritmos apresentados na bibliografia pesquisada e do algoritmo proposto no presente projeto de dissertação.	47
Tabela 4.2 - Geometria e valores de entrada do modelo de avaliação de desempenho do algoritmo proposto.	54
Tabela 5.1. Importância de cada termo da equação (4.4) no transporte de calor.	64
Tabela 5.2. Efeito das incertezas da medição da temperatura nos erros de medição de fluxo de calor.....	68
Tabela 5.3. Efeito das incertezas da medição da umidade nos erros de medição de fluxo de calor.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – *American Society of Testing and Materials*.

BEX - Benzeno, Etilbenzeno e Xileno.

DCC – Direct Closed Chamber.

LIAE – Laboratório de Instrumentação e Automação de Ensaios.

LNAPL - Líquido Leve de Fase Não Aquosa.

MNA- Atenuação Natural Monitorada.

MPE – Média percentual dos resíduos.

MSE – Média dos resíduos quadrados.

NSZD – Depleção Natural na Zona da Fonte.

NVOCs – Carbonos Orgânicos Não Voláteis.

REMA – Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente.

STMF – Sistema Termodinâmico de Monitoramento de Fontes.

TDR – *Time Domain Reflectometry*.

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Dimensão
M	Massa	m
t	Tempo	s
ϕ	Fluxo de calor	$J.(m^2.s)^{-1}$
S	Armazenamento térmico	$J.m^{-3}$
q	Gradiente do fluxo de calor	$J.(m^3.s)^{-1}$
x	Comprimento (no sentido da água subterrânea)	m
y	Largura	m
z	Profundidade	m
T	Temperatura	°C
C	Capacidade térmica volumétrica	$J.(m^3.s. °C)^{-1}$
λ	Condutividade térmica	$J.(m^3. °C)^{-1}$
v	Velocidade	$m.s^{-1}$
L	Calor latente	$J.kg^{-1}$
ρ	Massa específica	$kg.m^{-3}$
θ	Fração volumétrica	(1)
α	Dispersão térmica	T
A	Amplitude	T
ω	Frequência angular	T^{-1}
ϕ	Fase inicial	(1)
a, b, c, e, b ₁ , b ₂ , b ₃	Valores de calibração	(1)
U	Distribuição randômica	(1)
N	Distribuição normal	(1)
σ	Desvio padrão	(1)
μ	Porosidade	(1)
K	Tempo final de simulação	s
ΔH_0	Varição da entalpia	$J.mol^{-1}$
Matrizes		
T	Matriz das temperaturas	°C
A	Matriz com os parâmetros que multiplicam as temperaturas no tempo k	-
B	Matriz com os parâmetros que multiplicam as temperaturas no tempo k+1	-
Q_{biod}	Matriz com os valores de calor	$J.(m^3.s)^{-1}$

(1)-Adimensional

Subscritos

w	Água
a	Ar
o	Orgânico
s	Solo
biod	Biodegradação
e	Efetiva
na	Nível d`água
t	Temperatura
mod	Modelo
alg	Algoritmo
x	Horizontal
z	Vertical
j	Domínio espacial
n	Número de sondas
v	Vapor
C	Corrigido
cond	Condução
conv	Convecção
sup	Superior
inf	Inferior
insat	Insaturado
sat	Saturado
oxi	Zona de oxidação
L	Latente
LNAPL	LNAPL
Background	Referentes a estação de <i>background</i>

Superscritos

k	Domínio temporal
i	Estações

Dimensões

Q	Calor
L	Espaço
T	Tempo
Θ	Temperatura
M	Massa

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1.	Objetivo geral.....	19
1.2.	Objetivos específicos.....	19
2.	DEPLEÇÃO NATURAL NA ZONA DA FONTE (NSZD).....	21
2.1.	Compreensão atual da NSZD.....	21
2.2.	Principais mecanismos da NSZD.....	23
2.3.	Emissão e transporte vertical dos produtos da biodegradação.....	25
2.4.	Métodos convencionais para medição de NSZD.....	26
3.	CÁLCULO DA BIODEGRADAÇÃO NA ZONA DA FONTE A PARTIR DA TEMPERATURA SUBSUPERFICIAL.....	29
3.1.	Temperatura como indicador da biodegradação na zona da fonte.....	29
3.2.	Relações termodinâmicas de biodegradação de LNAPL.....	31
3.3.	Modelos de fluxo de calor.....	32
3.4.	Formulação matemática do cálculo da biodegradação a partir da temperatura subsuperficial do solo.....	34
3.5.	Propriedades térmicas do solo.....	36
3.5.1.	Capacidade térmica.....	36
3.5.2.	Condutividade térmica.....	37
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1.	Definição dos critérios de projeto.....	41
4.1.1.	Finalidade do modelo.....	41
4.1.2.	Dados disponíveis.....	43
4.1.3.	Geometria e discretização espacial e temporal do modelo.....	44
4.2.	Desenvolvimento do algoritmo.....	45
4.2.1.	Definição do modelo físico do sistema.....	45
4.2.2.	Formulação matemática.....	46
4.2.3.	Premissas e limitações do algoritmo.....	48
4.3.	Programação computacional.....	49
4.4.	Avaliação de desempenho.....	49
4.4.1.	Metodologia da Intercomparação.....	51
4.4.2.	Metodologia da Intracomparação.....	51
4.4.3.	Avaliação dos erros devido ao espaçamento de sensores e intervalo de medição..	53
4.4.4.	Avaliação da robustez do algoritmo a incertezas de medição.....	53
4.4.5.	Avaliação dos erros devido à diferentes concepções do algoritmo.....	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1.	Formulação matemática do algoritmo.....	57
5.2.	Avaliação de desempenho pela intercomparação.....	57
5.2.1.	Solução analítica.....	57
5.2.2.	Resultados da intercomparação.....	59
5.3.	Avaliação de desempenho pela intracomparação.....	60
5.3.1.	Solução numérica.....	60
5.3.2.	Resultados da intercomparação para diferentes concepções de espaçamento de sensores e intervalos de medição.....	62
5.3.3.	Efeitos de erros de medição na quantificação do calor.....	67
5.3.1.	Comparação com outros modelos da bibliografia.....	69
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	71

1. INTRODUÇÃO

Derramamentos de combustíveis em solo representam riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Ao ser liberado, parte do produto derramado infiltra no solo até atingir o lençol freático, onde permanece na forma de uma fase imiscível denominada líquido leve de fase não aquosa, ou LNAPL (do inglês *Light Nonaqueous Phase Liquids*). Em função das características químicas e do volume liberado, o LNAPL pode atuar como uma fonte de contaminação de longo prazo para o solo, a água subterrânea e o ar atmosférico por meio da liberação gradual de seus compostos tóxicos (NEWELL et al., 1995; NRC, 2013). Devido à essas capacidades, a região do derramamento, onde se encontra o LNAPL, é denominada no presente trabalho como *Zona da Fonte*. Dentre os impactos causados, a formação de uma pluma de compostos dissolvidos na água subterrânea é geralmente a principal matéria de preocupação na gestão de áreas contaminadas (BRUSSEAU; HATTON; DIGUISEPPI, 2011). Isso se deve à presença de compostos químicos que podem se solubilizar em água a concentrações superiores a níveis considerados tóxicos, podendo ser transportados a fontes de água locais.

O LNAPL concentra a maior parte da massa derramada e devido às suas características a remediação de sítios contaminados por hidrocarbonetos de petróleo demanda um tempo significativo (NRC, 2013). Técnicas de remediação que atuam diretamente na pluma de contaminação na água subterrânea limitam-se a remover temporariamente o contaminante dissolvido ou impedir sua migração, uma vez que o LNAPL segue agindo como a fonte de contaminantes. A intervenção direta na zona da fonte de contaminação - isto é, no LNAPL - por sua vez é bastante onerosa. Sistemas que envolvem a remoção hidráulica do LNAPL possuem eficácia limitada devido às fortes interações entre o solo e o material oleoso (NEWELL et al., 1995). Quanto a sistemas de remediação que provoquem alterações químicas, físicas ou biológicas abruptas na zona da fonte, há preocupações que possam acarretar em um aumento, ainda que temporário, da mobilidade dos contaminantes (MACKAY; CHERRY, 1989; SOGA; PAGE; ILLANGASEKARE, 2004). Em síntese, a remediação de áreas contaminadas pode custar entre centenas de milhares a milhões de dólares (ITRC, 2009), e, ainda assim, são muitas vezes incapazes de atingir as metas de remediação dentro de um período aceitável (NRC, 2000).

Recentemente, a técnica da Depleção Natural da Zona da Fonte (NSZD) vem ganhando ênfase nas ações de gerenciamento de áreas contaminadas (GARG et al.,

2017). A técnica refere-se a processos naturais de depleção específicos ao LNAPL, sendo eles a biodegradação, a volatilização, a dissolução na água subterrânea e a precipitação. Sua ênfase recente é principalmente devido à constatação da alta magnitude das taxas de biodegradação do LNAPL - anteriormente subestimada -, medida inicialmente por Lundegard e Johnson (2006) e posteriormente em outros trabalhos (MCCOY et al., 2015; SIHOTA; SINGURINDY; MAYER, 2011). Caso constatadas, medições de taxas elevadas de NSZD podem justificar a aplicação de métodos mais sustentáveis de remediação.

No entanto, uma dificuldade na aplicação do NSZD encontra-se na medição desses processos, em geral dispendiosa e com resultados limitados ao período de análise (SIHOTA, 2014). Os métodos tradicionais de estimativa das taxas de NSZD são baseados nas estimativas do fluxo de gases produzidos pela biodegradação do LNAPL. Esses métodos têm sua eficiência afetada por questões ambientais e climatológicas (STOCKWELL, 2015). Fatores como respiração natural do solo, umidade do solo, ventos intensos na superfície do terreno, chuvas e variações na pressão atmosférica podem influenciar nos fluxos de gases e levar a uma interpretação equivocada das taxas de depleção (STOCKWELL, 2015).

Trabalhos recentes têm demonstrado que a medição do perfil vertical da temperatura no solo pode ser utilizada para estimativa das taxas de NSZD. As reações de biodegradação do LNAPL liberam uma quantidade significativa de calor, que por sua vez se manifesta em um aumento mensurável de temperatura na zona da fonte. Métodos de estimativa de NSZD a partir da temperatura partem do perfil de temperatura na zona da fonte para estimar o calor liberado pela biodegradação. Posteriormente, esse calor liberado é relacionado ao volume de produto biodegradado por meio de relações termodinâmicas (Sweeney e Ririe, 2014). Esse método é interessante devido ao fato de a variável temperatura ser de mais fácil medição e apresentar menor interação com fatores ambientais quando comparado aos métodos que se baseiam na emissão de gases.

Os algoritmos pesquisados no presente para a medição do NSZD a partir da temperatura partem de diferentes simplificações da equação do fluxo de calor unidimensional do solo proposta por Saito, Šimůnek e Mohanty (2006). Diferentes autores propuseram algoritmos capazes de medir taxas contínuas de NSZD, considerando os efeitos da condução térmica, armazenamento, convecção pelo fluxo da água e vapor. Para caracterizar as propriedades térmicas do solo, não são

explorados nesses algoritmos às suas variações verticais, particularmente devido a umidade, sendo utilizados valores uniformes para a zona vadosa e a zona saturada. Tendo em vista a variação significativa dessas propriedades conforme a umidade do solo – em até duas ordens de grandeza (HILLEL, 1980) -, neste trabalho propõe-se um algoritmo que inova ao considerar essa variabilidade.

1.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar um algoritmo de medição em tempo real da depleção do LNAPL na zona da fonte de contaminação a partir da medição de temperatura subsuperficial.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Compilar as formulações matemáticas existentes que relacionam a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo à geração de calor na região da fonte.
- b) Desenvolver e implantar um código computacional contendo as formulações matemáticas para o algoritmo proposto.
- c) Avaliar o desempenho do algoritmo quanto a sensibilidade a diferentes configurações do sistema e a erros de medição.

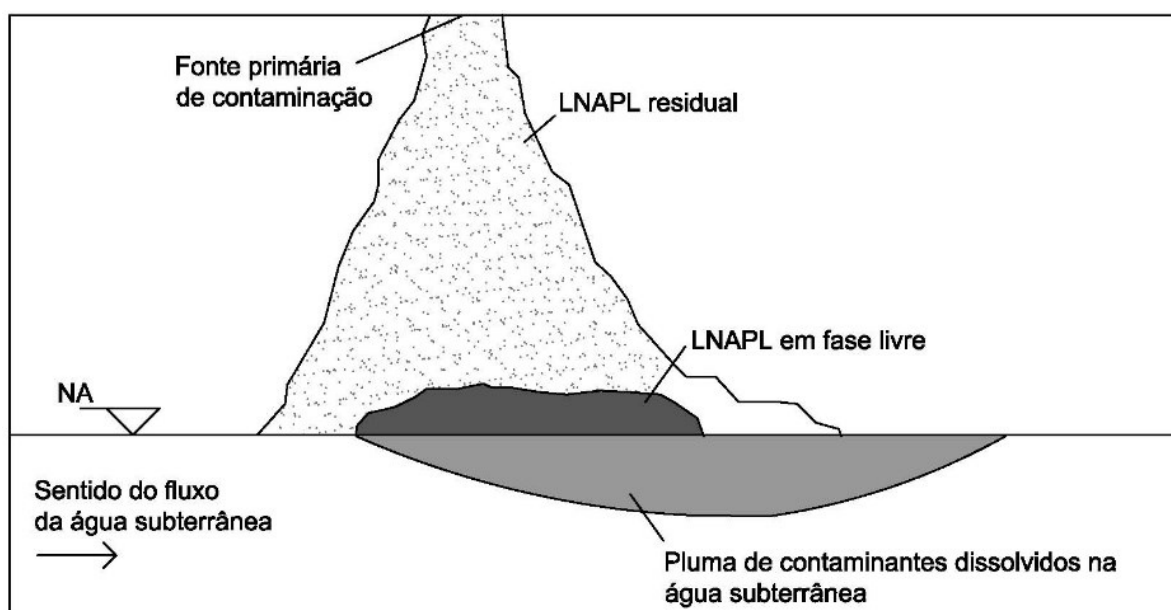
2. DEPLEÇÃO NATURAL NA ZONA DA FONTE (NSZD)

Neste capítulo é apresentado o estado da arte do entendimento dos mecanismos, cinética e monitoramento da NSZD, com ênfase nos mecanismos de biodegradação e consequente liberação de calor no solo.

2.1. COMPREENSÃO ATUAL DA NSZD

Derramamentos de derivados de petróleo em solo são caracterizados pela formação do LNAPL, o líquido não aquoso menos denso que a água. Nos estágios iniciais de derramamentos, o LNAPL se infiltra no solo por forças gravitacionais até ser retido por barreiras físicas (como zonas do solo de baixa permeabilidade) ou por forças de empuxo na zona capilar. O LNAPL pode ainda ser transportado verticalmente no solo pela ação da oscilação do nível do lençol freático ou horizontalmente devido ao gradiente hidráulico. O espalhamento do material oleoso depende principalmente do volume derramado e das propriedades do solo. Ao longo do transporte, uma parcela residual do LNAPL permanece sorvida ao solo por meio forças interfaciais. Esse LNAPL atua como uma fonte de contaminantes longo prazo do solo, da água subterrânea e do ar atmosférico, representando riscos à saúde humana e ao meio ambiente, demandando ações de remediação que são geralmente onerosas e de longa duração (ITRC, 2009; NEWELL et al., 1995; NRC, 2000). A Figura 2.1 apresenta o modelo conceitual da contaminação de aquífero por hidrocarbonetos de petróleo.

Figura 2.1. Modelo Conceitual de uma contaminação por LNAPL.



Fonte: Elaborado pelo autor com base em EPA (1995).

Para o gerenciamento de áreas contaminadas por LNAPL, a NSZD está emergindo como um fator importante para a tomada de decisão (SUTHERSAN; KOONS; SCHNOBRICH, 2015). O termo NSZD refere-se aos mecanismos naturais presentes no solo subsuperficial que atuam na atenuação do LNAPL (ITRC, 2009). Os principais fenômenos que contribuem para a NSZD são a biodegradação direta, a volatilização, a dissolução na água subterrânea e a precipitação química (LUNDEGARD; JOHNSON, 2006). Para o sucesso da aplicação da NSZD, é necessário compreender e medir os processos naturais que atuam na depleção do LNAPL (GARG et al., 2017; LUNDEGARD; JOHNSON, 2006).

Estudos iniciais focavam na dissolução e volatilização devido às preocupações com a emissão de compostos tóxicos na água subterrânea e no ar atmosférico. A ação de microrganismos sobre o LNAPL era inicialmente subestimada, principalmente devido à conceptualização equivocada de que o LNAPL era tóxico aos principais microrganismos atuantes na biodegradação (ITRC, 2009). Os balanços de massa do LNAPL partiam da interpretação de que o decaimento podia ser representado adequadamente somente pelas taxas de dissolução na água subterrânea. O foco nos processos da zona saturada levaria a conclusão de que as perdas anuais de LNAPL se limitavam a poucos mililitros por metro quadrado (GARG et al., 2017).

A mudança desse paradigma se deve em grande parte aos trabalhos exercidos em uma área contaminada em Bemidji, Minnesota, EUA (GARG et al., 2017). A contaminação em Bemidji data de 1979, quando 1.700 m³ de óleo cru foram derramados devido ao vazamento de um oleoduto. Após as atividades de remediação emergenciais, finalizadas em 1980, cerca de 400 m³ de óleo cru permaneceram retidos no solo subsuperficial, agindo como uma fonte contínua de contaminação por hidrocarbonetos. Em 1983, foi iniciado o *U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program* na área contaminada de Bemidji. O programa, por meio de esforços de pesquisas experimentais e modelagem numérica, buscou compreender o comportamento dos contaminantes no solo e vias de atenuação natural (ESSAID et al., 2011). A importância da biodegradação do decaimento de massa na zona da fonte obteve destaque a partir do trabalho de Lundegard e Johnson (2006). Os autores aplicaram o modelo de depleção da fonte de Johnson, Lundegard e Liu (2006) para dados coletados em Bemidji. Em adição às perdas na zona saturada, esse modelo contabiliza ainda a perda de hidrocarbonetos devido ao transporte de carbono na

forma de vapores, decorrente da volatilização dos compostos no LNAPL e da biodegradação na zona da fonte. Com base nos valores observados em amostras de gases de CO₂, CH₄ e hidrocarbonetos extraídos em diferentes profundidades, foram constatadas perdas anuais entre 0,1 a 1 litros por metro quadrado. Essas perdas foram atribuídas principalmente ao fluxo de CO₂ e CH₄, decorrentes da biodegradação direta na fonte, descritas como perdas verticais. Elas superavam em aproximadamente duas ordens de grandeza as perdas descritas como horizontais, ou seja, perdas devido à dissolução. Desde então, a NSZD ganhou evidência e trabalhos em outras áreas confirmaram as taxas de depleção obtidas por Lundegard e Johnson (2006), como ilustrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Comparação entre taxas de NSZD encontradas em trabalhos *in situ* nos EUA.

Estudos de NSZD	Taxas de NSZD (L/m²/ano)	Referência
Áreas em terminais de refinaria (<i>n</i> ⁽¹⁾ = 6)	1,0 a 7,2	McCoy (2012)
Estudos em Bemidji (<i>n</i> ⁽¹⁾ = 1)	1,5	Sihota et al. (2011)
Estudos de variação sazonal (<i>n</i> ⁽¹⁾ = 2)	0,3 a 1,0	Sihota et al (2016)
Combustíveis (<i>n</i> ⁽¹⁾ = 5)	0,3 a 2,9	Workgroup, L.A. LNAPL (2015)
Áreas contaminadas por óleo cru (<i>n</i> ⁽¹⁾ = 11)	0,3 a 5,2	Piontek et al. (2014)
Todos os estudos (<i>n</i> ⁽¹⁾ = 25)	0,3 a 7,2	Palaia (2016)

⁽¹⁾ n: número de sítios avaliados.

Fonte: elaborado pelo autor com base em Garg et. al (2017).

2.2. PRINCIPAIS MECANISMOS DA NSZD

Avanços na compreensão da NSZD levaram à constatação de que a metanogênese é, em geral, responsável por grande parte da degradação observada, principalmente para derramamentos não recentes. A metanogênese é tida como uma via de degradação sensível à presença de outros receptores de elétrons no meio. Oxigênio é tóxico a microrganismos metanogênicos mesmo a baixas concentrações. Ainda, a oxidação com o uso de outros receptores de elétrons, tais quais Mn, NO₃, Fe⁺² e SO₄, são mais favoráveis do que a metanogênese (WIEDEMEIER et al., 1999). No entanto, pesquisas recentes têm revelado que o metabolismo sintrófico pode permitir a ocorrência de metanogênese em condições geoquímicas diversas (ESSAID et al., 2003; IRIANNI-RENNO et al., 2016). Ademais, deve ser ressaltado que, ao

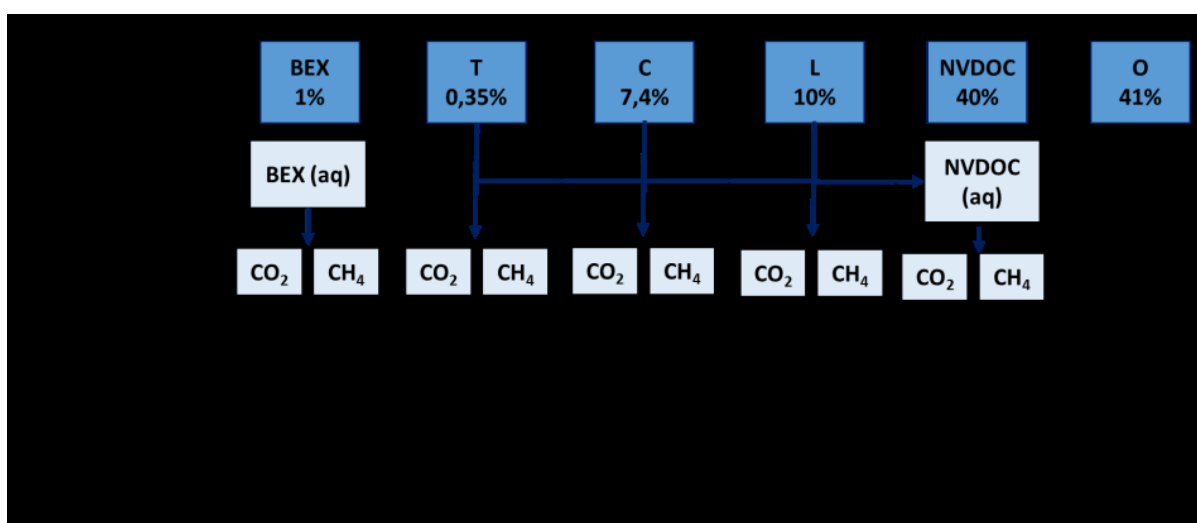
contrário das outras vias de degradação, a metanogênese não é limitada pela disponibilidade de receptores de elétrons no meio. Uma estimativa realizada por Garg et al. (2017), a partir da carga de receptores de elétrons na zona saturada em nove áreas contaminadas nos EUA, encontrou que as taxas anuais de biodegradação máximas por vias não metanogênicas variaram entre 4 a 5 mililitros por metro quadrado. Esses valores são uma a três ordens de grandeza inferiores às taxas típicas de NSZD.

Os mecanismos que atuam na biodegradação metanogênica dos compostos no LNAPL são complexos e dependem de condições do meio, da composição do produto derramado, da disponibilidade de nutrientes e da concentração de subprodutos. Hua e Wang (2014) descrevem que os microrganismos podem assimilar os hidrocarbonetos do LNAPL por meio de três mecanismos: (1) a assimilação de compostos dissolvidos em fase aquosa; (2) a assimilação de micro gotas de óleo que foram pseudosolubilizadas por surfactantes gerados pelos microrganismos; e (3) o contato direto por meio de microrganismos que crescem nos ácidos graxos. A cinética de biodegradação varia de acordo com os tipos de hidrocarbonetos presentes na composição do LNAPL. A partir de dados históricos obtidos em 30 anos de pesquisas em Bemidji, foram obtidas estimativas da cinética de decaimento que atuam sobre os compostos presentes no LNAPL (NG et al., 2015, 2014). Compostos solúveis como benzeno, etilbenzeno e xileno (BEX) e carbonos orgânicos não voláteis (NVOCs) são preferencialmente degradados com uma fase intermediária aquosa. Alcanos alifáticos possuem baixa solubilidade em água, dessa forma admite-se que esses compostos são degradados sem uma fase intermediária. Taxas elevadas de biodegradação de alcanos alifáticos de cadeia longa (C13 a C18) são geralmente observadas em estágios iniciais do derramamento, enquanto alcanos de cadeia mais curta (C6 a C12) são biodegradados em estágios mais avançados. Também foi verificado que o tolueno, que possui decaimento maior que os compostos BEX, é degradado em grande parte nas regiões adjacentes ao LNAPL, não necessitando uma fase aquosa (BAEDECKER et al., 2011). A Figura 2.2 resume as principais conclusões obtidas no trabalho de Ng *et al* (2015) conforme apresentado em Garg et. al (2017).

Outras contribuições relevantes incluem a constatação de que a degradação do LNAPL assume taxas constantes, devido principalmente aos efeitos de fatores controladores do meio sobre a biodegradação (NG et al., 2015, 2014). O crescimento microbiano depende de nutrientes como fósforo, e o seu ingresso por meio da

infiltração da água da chuva foi associado a aumentos nas taxas de biodegradação (BEKINS et al., 2005). Outros fatores citados na literatura como controladores da metanogênese são: a acumulação de subprodutos como acetato em regiões próximas à pluma (CORSEUIL et al., 2011), o aumento da acidez decorrente da produção de CO_2 (NG et al., 2014) e oscilações de temperatura (KULKARNI et al., 2017).

Figura 2.2. Composição, cinética e contribuição ao NSZD dos principais componentes do óleo cru liberado em Bemidji, EUA. BEX se refere ao benzeno, etilbenzeno e xileno, T se refere ao tolueno, C e L a alcanos de cadeia curta e longa, respectivamente, NVDOC se refere a carbono orgânico dissolvido não volátil (NVDOC) e O se refere aos outros componentes.



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Garg et. al (2017).

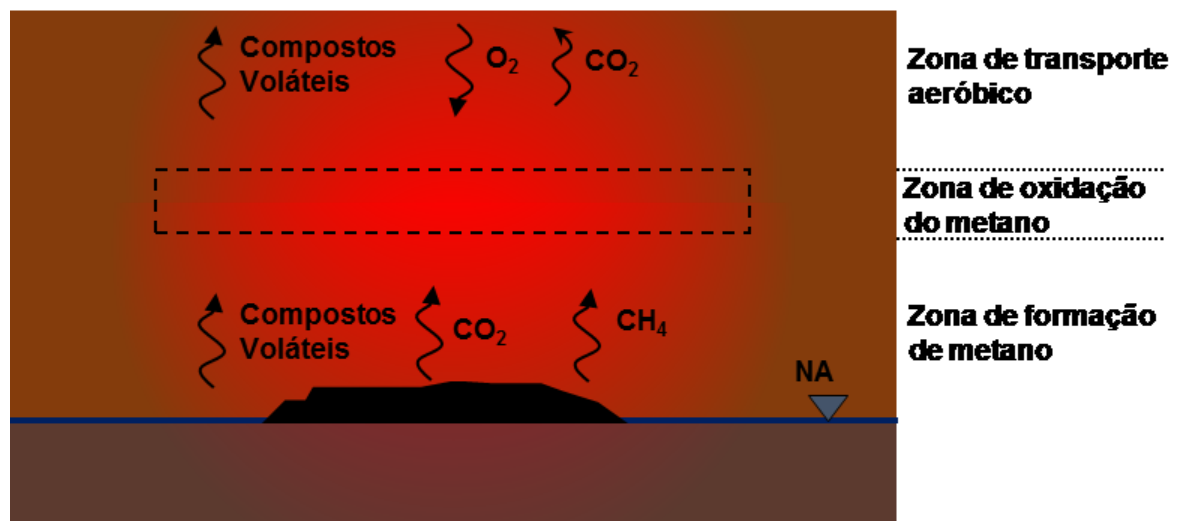
2.3. EMISSÃO E TRANSPORTE VERTICAL DOS PRODUTOS DA BIODEGRADAÇÃO

Processos metanogênicos têm como produto os gases CO_2 e CH_4 . A formação de bolhas de gases CO_2 e CH_4 pela metanogênese é classificada como *Direct Outgassing* quando ocorre na zona vadosa, e *Degassing* quando ocorre na zona saturada. Os gases são transportados em direção à atmosfera principalmente por meio de transporte difusivo, regido por diferenças de concentração no perfil da zona vadosa (JOHNSON; LUNDEGARD; LIU, 2006; SIHOTA; SINGURINDY; MAYER, 2011). Em casos em que há o acúmulo de gases na água subterrânea a níveis acima dos índices de saturação, pode haver a ocorrência de transporte advectivo conhecido como ebulição, em que as bolhas de gás repentinamente movem-se em direção a atmosfera por forças de empuxo gravitacional. Esse fenômeno é caracterizado por gerar picos de curta duração nas medições do fluxo de gases na zona da fonte. Dependendo das condições locais, esse fenômeno pode ser responsável por entre

15% e 30% do transporte total de gases na zona vadosa (AMOS; MAYER, 2006; BAEDECKER et al., 2011).

Ao longo do transporte na zona vadosa, o CH_4 é oxidado a CO_2 devido à presença de bactérias metanotróficas (AMOS et al., 2011). O perfil do solo da zona da fonte é classificado em três zonas conforme a natureza dos fenômenos de transporte e degradação dos gases (GARG et al., 2017; IRIANNI-RENNO et al., 2016). A faixa entre o derramamento e o nível freático que apresenta massa elevada de LNAPL é denominada *Zona de Formação de Metano*. Essa zona é caracterizada pela formação de CO_2 e CH_4 por meio da metanogênese direta do óleo entre poros ou pela metanogênese dos compostos dissolvidos na água subterrânea. O CH_4 e CO_2 gerados migram para a atmosfera pela zona vadosa, alcançando a *Zona de Oxidação de Metano*. Essa Zona é caracterizada por sua pequena espessura e pela presença do O_2 necessário para oxidação do CH_4 a CO_2 . Acima dessa Zona está localizada a *Zona de Transporte Aeróbico*, caracterizada pelo fluxo de CO_2 em sentido à atmosfera e pelo fluxo contrário de O_2 . A Figura 2.3 apresenta a representação das Zonas com os respectivos fenômenos.

Figura 2.3. Modelo de conceitual do fluxo vertical de carbono na zona da fonte.



Fonte: elaborado pelo autor com base em Stockwell (2015).

2.4. MÉTODOS CONVENCIONAIS PARA MEDIÇÃO DE NSZD

Os métodos mais empregados de estimativa da NSZD são realizados por meio de cálculos do fluxo de gases CO_2 e CH_4 na zona da fonte. Esses métodos levam em consideração apenas o LNAPL que se transforma a CO_2 e CH_4 , isto é, não contabilizam a parcela da massa que precipita, volatiliza sem ser degradada, ou que deixa o sistema solubilizada na água subterrânea. Ainda assim, seus resultados são

significativos, uma vez que a biodegradação é responsável por grande parte da NSZD. Três métodos comumente utilizados são o Método do Gradiente de Concentrações, o *Direct Closed Chamber* (DCC) e o *Carbon Traps* (TRACY, 2015).

O Método do Gradiente de Concentrações utiliza a medição das concentrações de gases CO_2 , CH_4 , e O_2 em diferentes profundidades para calcular as taxas de NSZD devido à biodegradação. O gradiente das concentrações dos gases ao longo da profundidade é utilizado para calcular o fluxo, considerando apenas o transporte difusivo, modelado matematicamente utilizando a Lei de Fick (JOHNSON; LUNDEGARD; LIU, 2006). O método de DCC, por sua vez, consiste na instalação de uma câmara na interface solo-atmosfera, cujo interior contém um analisador de gás infravermelho, capaz de realizar a medição direta do fluxo de CO_2 que deixa o solo. O método assume que toda a matéria degradada do LNAPL foi convertida a CO_2 no momento em que atinge o solo. (SIHOTA; SINGURINDY; MAYER, 2011). Por fim, o método de *Carbon Traps* consiste na instalação de um aparelho na superfície do solo com elementos passivos de absorção de CO_2 . Os elementos de absorção contêm duas faces contendo material composto de cal soldada, sendo uma face voltada para capturar o CO_2 emitido pelo solo e outra para capturar o CO_2 atmosférico. Assim como DCC, o método considera o fluxo superficial de CO_2 como representativo da perda de LNAPL. Após um período de aproximadamente 14 dias, o material é coletado e levado para análise laboratorial, para medição da massa total de CO_2 emitida pelo solo durante o período (MCCOY et al., 2015).

Métodos de medição da NSZD a partir da medição do fluxo de gases têm, no entanto, sua eficiência afetada por questões ambientais e climatológicas. Fatores como respiração dos microorganismos presentes no solo, umidade do solo, ventos intensos na superfície do terreno, chuvas e variações na pressão atmosférica podem influenciar nos fluxos de gases e levar a uma interpretação equivocada das taxas de depleção (STOCKWELL, 2015). Além disso, a avaliação dos dados pode demorar semanas e seus resultados são limitados ao período de análise (TRACY, 2015).

3. CÁLCULO DA BIODEGRADAÇÃO NA ZONA DA FONTE A PARTIR DA TEMPERATURA SUBSUPERFICIAL

Neste capítulo é apresentado o modelo proposto para o cálculo da biodegradação na zona da fonte a partir da temperatura subsuperficial. Para tal, são apresentados os modelos existentes na bibliografia, as relações termodinâmicas do fluxo de calor no solo, a formulação adotada e os principais parâmetros utilizados.

3.1. TEMPERATURA COMO INDICADOR DA BIODEGRADAÇÃO NA ZONA DA FONTE

A metanogênese tem como um dos produtos principais a geração de gás metano. O gás metano é geralmente oxidado a gás carbônico na Zona de Oxidação de Metano em uma reação que libera uma quantidade significativa de calor. Recentemente, estudos demonstraram que a oxidação do gás metano produzido na metanogênese causa efeito mensurável na temperatura da zona da fonte. Tal efeito motivou o uso da temperatura para o cálculo da biodegradação do LNAPL. Esse método se baseia na estimativa do fluxo de calor a partir do gradiente de temperatura. O calor liberado pela degradação da fonte é relacionado ao volume de produto liberado por meio de relações termodinâmicas (SWEENEY; RIRIE, 2014). O método permite a estimativa contínua da taxa NSZD a um baixo custo. No presente trabalho, foi realizada uma revisão de bibliografia buscando contemplar os trabalhos acadêmicos publicados no tema. Como pode ser observado na Tabela 3.1, o uso da temperatura para quantificar a biodegradação está ainda em seus estágios iniciais, com poucos trabalhos acadêmicos publicados.

Para a medição de temperatura no solo, são geralmente utilizadas estações de medição vertical. Essas estações consistem em hastes metálicas verticais, inseridas no solo via método *Direct Push*, com sensores fixados em diferentes profundidades. Sweeney e Ririe (2014) utilizaram essa conceptualização de estação com sensores *ibuttons*, que consistem em pequenas sondas capazes de medir e armazenar valores de temperatura. Já Stockwell (2015) utilizou termopares ligados a um *datalogger* na superfície para medir e armazenar as temperaturas do solo. Warren e Bekins (2015) utilizaram duas conceptualizações diferentes para medir a temperatura na zona saturada e insaturada. Na zona saturada, os autores instalaram sensores de temperatura diretamente nos poços de monitoramento de água subterrânea já presentes na área. Para a zona não saturada, foram utilizados

sensores em tubos PVC inseridos no solo, cujo volume foi preenchido com água para atenuar efeitos indesejados de convecção no interior do tubo.

Tabela 3.1. Estudos acadêmicos de cálculo de taxas de NSZD pela medição de temperatura.

Referência	Trabalho desenvolvido
Sweeney e Todd (2014)	Foi realizada a análise do perfil de temperatura em duas áreas para avaliar evidências de anomalias de temperatura devido a atividades de biodegradação. Na primeira área, localizada na Califórnia Central, onde havia um sistema de atenuação natural monitorada para um caso de derramamento de hidrocarbonetos de petróleo, foram constatadas anomalias na ordem de 2 °C para a zona da fonte em relação à região de <i>background</i> . Na segunda área estudada, foram avaliadas as variações de temperatura para um sistema de remediação por <i>Soil Vapor Extraction</i> (SVE) em relação ao sistema de MNA, sendo encontrado que a temperatura pode servir de indicador para a medição da eficiência de sistemas ativos. Os autores se limitaram a evidenciar as diferenças de temperatura e não calcularam as taxas de biodegradação.
Warren e Bekins (2015)	Os autores calcularam a taxa de NSZD a partir do método descrito por Sweeney e Todd (2014) para a área de Bemidji. Como principais resultados, os autores encontraram que a fonte de calor consiste das reações na Zona de Oxidação de Metano, e que as taxas calculadas foram similares às taxas de NSZD calculadas anteriormente para a mesma área pelo método de DCC por Sihota (2014), inclusive quando utilizadas apenas medições de temperatura na zona saturada.
Stockwell (2015)	Foram calculadas as taxas de NSZD para 5 áreas contaminadas nos EUA por meio da medição de temperatura por um período de aproximadamente 1 ano. Como resultados, foram encontradas anomalias na ordem de 4°C na zona da fonte. No entanto, comparações das taxas de NSZD medidas pelo método de <i>Carbon Traps</i> revelam que as taxas médias obtidas pelo método da temperatura são em geral inferiores. Também foram realizados estudos de coluna laboratoriais para avaliar a eficácia da temperatura na medição das taxas de biodegradação. A coluna foi preenchida com areia fina e foram aplicadas três cargas de melaço. O estudo levou à conclusão que embora capaz de identificar anomalias, a eficácia da tecnologia depende diretamente da reação de entalpia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2. RELAÇÕES TERMODINÂMICAS DE BIODEGRADAÇÃO DE LNAPL

Microrganismos biodegradam o LNAPL diretamente na zona saturada principalmente através de reações metanogênicas. Para obtenção do calor liberado devido à degradação, utiliza-se a diferença entre a entalpia de formação (ΔH_0) do reagente e do produto. Em geral, hidrocarbonetos presentes no LNAPL são degradados via metanogênese seguindo a seguinte reação.



O metano gerado é liberado e permeia a zona vadosa até atingir a Zona de Oxidação de Metano, onde se assume que é totalmente oxidado conforme a seguinte reação:



Assim, a reação geral de biodegradação dos hidrocarbonetos presentes no LNAPL é:



Duas simplificações são utilizadas no método. A primeira consiste em assumir um composto como representativo da energia liberada de todos os constituintes do LNAPL. Nos trabalhos revisados, Warren e Bekins (2015) utilizaram o hexadecano para representar um caso de derramamento de óleo cru, enquanto Stockwell (2015) utilizou o composto decano. A segunda simplificação consiste em considerar que a população de microrganismos está em estado estacionário, isto é, a taxa produção de microrganismos é igual a sua taxa de decaimento (SWEENEY; RIRIE, 2014). Essa hipótese justifica a eliminação de perdas de calor devido ao crescimento microbiano, uma vez que é admitida que a energia utilizada na reprodução microbiana é eventualmente liberada nos processos de decomposição. Dessa forma a taxa de decaimento de LNAPL pode ser estabelecida através da relação direta com a taxa de biodegradação, conforme equação (3.4):

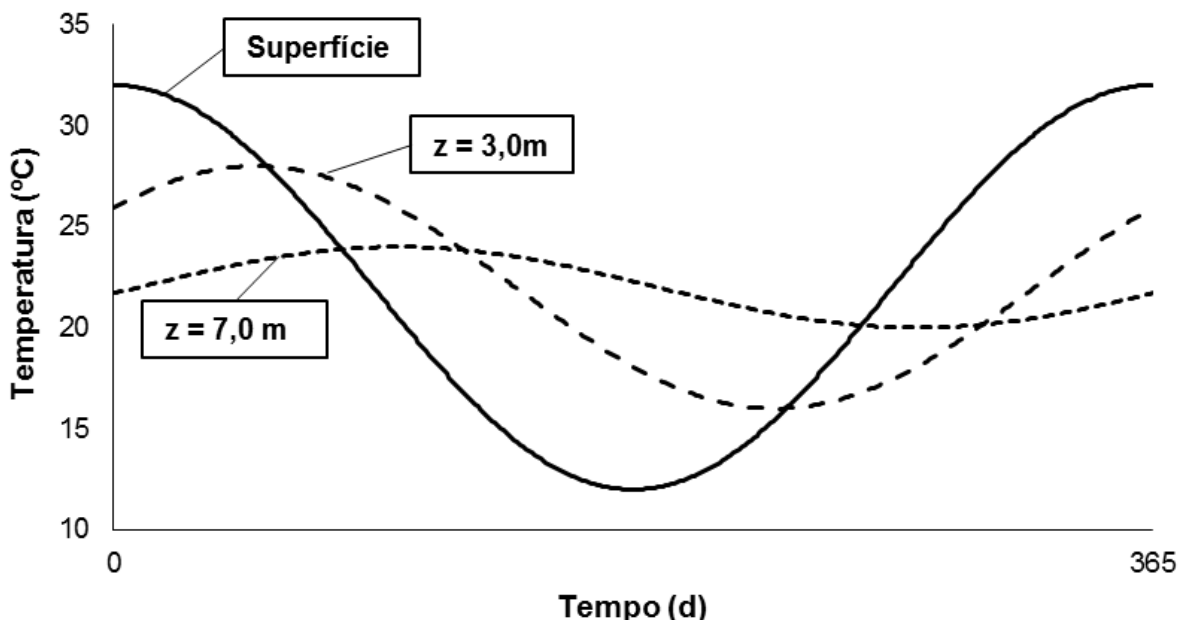
$$\frac{\partial V_{NSZD}}{\partial t} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma_{\text{biode}}}{\partial t}\right)}{\rho_{LNAPL} \cdot \Delta H_0} \quad (3.4)$$

sendo que V_{NSZD} são as perdas de LNAPL em $L \cdot m^{-2}$, t é o tempo em s, ρ_{LNAPL} é a massa específica do LNAPL em Kg/L , σ_{biode} é o fluxo de calor em J/m^2 e ΔH_0 é a variação da entalpia padrão, em J/kg .

3.3. MODELOS DE FLUXO DE CALOR

Os fenômenos de troca de calor entre o solo e a atmosfera são geralmente estudados por meio de modelos unidimensionais, capazes de avaliar a manifestação da temperatura ao longo da profundidade do solo. Para os casos em que a fonte de calor geotérmica é desprezível, é esperado que as curvas de temperatura no solo reflitam a curva de temperatura atmosférica, com atenuações de amplitude e atrasos de fase, que se intensificam com o aumento da profundidade (DE VRIES, 1958; SWEENEY; RIRIE, 2014). A Figura 3.1 apresenta o efeito teórico do calor atmosférico em duas profundidades do solo, assumindo que uma curva sinusoidal possa caracterizar a variação da temperatura atmosférica.

Figura 3.1. Efeito da variação de temperatura atmosférica na temperatura do solo.



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Sweeney e Ririe (2014).

A seguir é apresentado o modelo de Saito, Šimůnek e Mohanty (2006), de qual se baseiam os algoritmos de estimativa da NSZD a partir da temperatura avaliados no presente trabalho. Esse modelo calcula o fluxo unidimensional do calor para um perfil vertical de solo. As variações de armazenamento de calor são iguais à diferença entre a variação do fluxo de calor e as fontes ou armazenamento de calor, conforme equação (3.5).

$$\frac{\partial S_h}{\partial t} = -\frac{\partial q_h}{\partial z} + Q \quad (3.5)$$

em que S_h é o armazenamento térmico no solo (J/m^3), q_h é o fluxo de calor ($J.m^{-2}$), Q é o termo que contabiliza para as fontes/armazenamento de calor ($W.m^{-3}$), z é a

profundidade (m), t representa o tempo (s). O armazenamento representa o acúmulo ou a liberação de energia térmica devido às oscilações de temperatura no solo e ao calor latente da vaporização da água. Matematicamente, ele é calculado pela equação (3.6).

$$\frac{\partial S_h}{\partial t} = C_s \frac{\partial T}{\partial t} + L_w \cdot \rho_w \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3.6)$$

onde C_s é a capacidade térmica volumétrica ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura em ($^{\circ}\text{C}$), L_w é o calor latente de vaporização da água ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$), ρ_w é a massa específica de água ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), e θ é a fração volumétrica de vapor (adimensional).

Já os principais fenômenos que atuam no fluxo de calor no solo são a condução térmica (q_{cond}), o transporte convectivo devido ao fluxo de água subterrânea ($q_{conv,w}$) e vapor ($q_{conv,v}$) e o calor latente do fluxo de vapor (q_L) (STOCKWELL, 2015).

$$q = q_{cond} + q_{conv,w} + q_{conv,v} + q_L \quad (3.7)$$

A condução térmica representa o transporte de calor devido a interações no nível molecular do meio. Matematicamente, o fluxo de calor condutivo é calculado pela equação de Fourier (equação (3.8))

$$q_{cond} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.8)$$

em que λ é a condutividade térmica ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). O calor também pode ser transportado pela convecção, isto é, diretamente pelo movimento dos fluidos, sendo calculada pela equação (3.9). Dentre os principais componentes do solo, a água em estado líquido e vapor é o principal fluido responsável pelo transporte térmico convectivo. Para o fluxo de vapores, o modelo de Saito, Šimůnek e Mohanty (2006) assume o sentido vertical do fluxo térmico (eixo z). O transporte pela água subterrânea é considerado somente na zona saturada, em dois sentidos, sendo eles horizontal (aqui, admite-se o eixo x alinhado no sentido principal do fluxo de água subterrânea), e o vertical, devido às oscilações do nível do lençol freático (eixo z).

$$\nabla q_{conv,w} = C_w \frac{\partial (T \cdot q_{w,x})}{\partial x} + C_w \frac{\partial (T \cdot q_{w,z})}{\partial z} \quad (3.9)$$

$$\nabla q_{conv,v} = C_v \frac{\partial (T \cdot q_v)}{\partial z} \quad (3.10)$$

em que $q_{w,x}$ é a vazão horizontal de água subterrânea ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), $q_{w,z}$ é a vazão horizontal da água subterrânea ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e q_v é a vazão da fase vapor ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). O calor latente por sua vez considera o calor absorvido e liberado nas transformações da água

no solo subsuperficial, e sua expressão matemática é apresentada na equação 9, considerando apenas o fluxo vertical de vapor.

$$\nabla q_l = L_w \cdot \rho_w \frac{\partial q_v}{\partial z} \quad (3.11)$$

Juntando os termos, tem-se a equação (3.12).

$$C_s \frac{\partial T}{\partial t} + L_w \cdot \rho_w \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) - I \cdot C_w \frac{\partial (T \cdot q_{w,x})}{\partial x} - I \cdot C_w \frac{\partial (T \cdot q_{w,z})}{\partial z} - C_v \frac{\partial (T \cdot q_v)}{\partial z} - L_w \cdot \rho_w \frac{\partial q_v}{\partial z} + Q \quad (3.12)$$

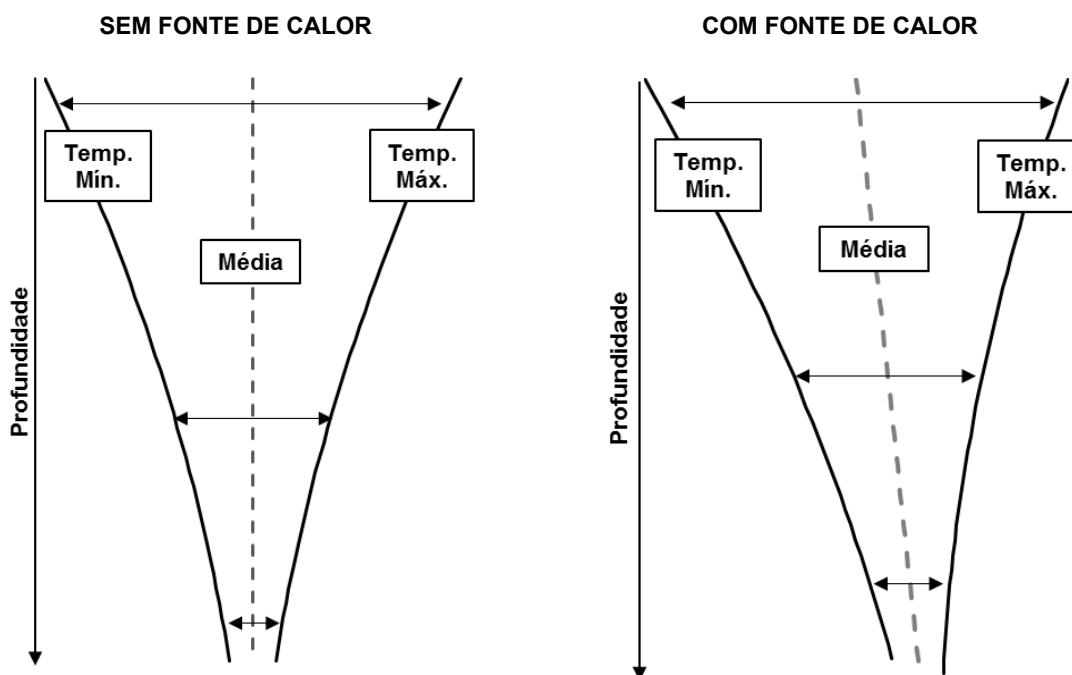
em que I é um operador booleano que assume valor de 1 na zona saturada e 0 na zona não saturada. Considerando a velocidade vertical e horizontal da água e do vapor homogêneos para o perfil do solo estudado, tem-se:

$$C_s \frac{\partial T}{\partial t} + L_w \cdot \rho_w \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) - I \cdot C_w \cdot q_{w,x} \frac{\partial T}{\partial x} - I \cdot C_w \cdot q_{w,z} \frac{\partial T}{\partial z} - C_v \cdot q_v \frac{\partial T}{\partial z} - L_w \cdot \rho_w \frac{\partial q_v}{\partial z} + Q \quad (3.13)$$

3.4. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO CÁLCULO DA BIODEGRADAÇÃO A PARTIR DA TEMPERATURA SUBSUPERFICIAL DO SOLO

Caso haja uma fonte de calor significativa de solo, ela se manifestará como uma anomalia das temperaturas esperadas pelo modelo, conforme apresentado na Figura 3.2. A magnitude das anomalias depende da intensidade da fonte e da capacidade do solo de transmitir o calor. Na teoria, o valor de calor devido à biodegradação do LNAPL poderia ser calculado com base em séries temporais de temperatura no solo, na atmosfera, de umidade e nos parâmetros de condutividade térmica e capacidade térmica do solo. Um modelo seria capaz de representar o efeito da atmosfera na temperatura do solo com base na temperatura atmosférica. Desvios entre as temperaturas simuladas e observadas seriam atribuídos ao calor gerado pela biodegradação. No entanto, heterogeneidades e incertezas a respeito da matriz do solo acabam reduzindo a acurácia desses modelos.

Figura 3.2. Efeitos de uma fonte de calor na distribuição de temperatura subsuperficial. Note que a fonte de calor atua deslocando a média das temperaturas do solo.



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Sweeney e Ririe (2014).

Para contornar essa dificuldade, faz-se o uso de dados de temperatura obtidos em locais não afetados, para obtenção das temperaturas de *background* (T_{bkgr}). As temperaturas de *background* são assumidas como representativas do efeito do fluxo térmico natural no solo, as quais seriam observadas na zona da fonte na ausência do derramamento. A diferença entre as temperaturas na zona da fonte e na zona de *background* são denominadas no presente trabalho como temperatura corrigida, com símbolo T_c . A temperatura corrigida representa o acréscimo de temperatura devido a liberação de calor da biodegradação do LNAPL são calculadas pela diferença de temperatura na zona da fonte e no *background*. Da mesma forma, as variações de umidade na zona da fonte (θ_c) podem ser calculadas como a diferença da umidade na zona da fonte (θ) e na zona de *background* (θ_{bkgr}). Dessa forma, desenvolvendo a equação (3.13) para zona de *background*, o fluxo térmico pode ser representado por:

$$C_s \frac{\partial T_{bkgr}}{\partial t} + L_w \cdot \rho_w \cdot \frac{\partial \theta_{bkgr}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T_{bkgr}}{\partial z} \right) - I \cdot C_w \cdot q_{w,x} \frac{\partial T_{bkgr}}{\partial x} - I \cdot C_w \cdot q_{w,z} \frac{\partial T_{bkgr}}{\partial z} - C_v \cdot q_v \frac{\partial T_{bkgr}}{\partial z} - L_w \cdot \rho_w \frac{\partial q_v}{\partial z} \quad (3.14)$$

E para a zona da fonte, tem-se:

$$\begin{aligned}
C_S \frac{\partial(T_{bkgr} + T_C)}{\partial t} + L_w \cdot \rho_w \cdot \frac{\partial(\theta_{bkgr} + \theta_C)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial(T_{bkgr} + T_C)}{\partial z} \right) - \\
I \cdot C_W \cdot q_{w,x} \cdot \frac{\partial(T_{bkgr} + T_C)}{\partial x} - I \cdot C_W \cdot q_{w,z} \frac{\partial(T_{bkgr} + T_C)}{\partial z} - C_v \cdot q_v \frac{\partial(T_{bkgr} + T_C)}{\partial z} \\
-L_w \cdot \rho_w \frac{\partial q_v}{\partial z} + Q
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Assim, pela subtração das equações (3.13) e (3.15):

$$\begin{aligned}
C_S \frac{\partial T_C}{\partial t} + L_w \cdot \rho_w \cdot \frac{\partial \theta_C}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T_C}{\partial z} \right) - I \cdot C_W \cdot q_{w,x} \cdot \frac{\partial T_C}{\partial x} - I \cdot C_W \cdot q_{w,z} \frac{\partial T_C}{\partial z} - \\
C_v \cdot q_v \frac{\partial T_C}{\partial z} + Q
\end{aligned} \tag{3.16}$$

3.5. PROPRIEDADES TÉRMICAS DO SOLO

Desconsiderando os efeitos do vapor d'água, os principais parâmetros físicos do solo que influenciam no fluxo térmico na zona da fonte são a capacidade térmica e a condutividade térmica. Neste item são apresentados os métodos de avaliação desses dois parâmetros.

3.5.1. Capacidade térmica

A capacidade térmica é definida como a variação de calor em uma unidade de massa de solo para a variação em um 1°C. De modo geral, o valor da capacidade térmica depende da composição (minerais e matéria orgânica), porosidade e umidade do solo, podendo ser estimado com significativa precisão com base nos constituintes do solo (HILLEL, 1980), conforme equação (3.17).

$$C_S = \theta_w C_w + \theta_a C_a + \sum \theta_{si} C_{si} \tag{3.17}$$

onde θ é a fração volumétrica e os subscritos si , w e a representam os termos referentes aos minerais do solo, a água e ao ar, respectivamente. A capacidade térmica de cada componente (C_{si} , C_w e C_a) pode ser calculada diretamente a partir do produto dos respectivos valores de calor específico e densidade, os quais são apresentados na Tabela 3.2.

Uma vez que a capacidade dos principais minerais presentes no solo é semelhante, é possível simplificar a equação (3.17) utilizando um único valor para todos os minerais (HILLEL, 1980), conforme apresentado na equação (3.18):

$$C_S = (2,0 \cdot \theta_s + 2,5 \cdot \theta_o + 4,2 \theta_w) \cdot 10^6 \tag{3.18}$$

em que θ_o é a fração volumétrica de orgânicos no solo.

Tabela 3.2. Valores típicos de porosidade (ρ), calor específico (c_p) e capacidade térmica volumétrica (C_v) para os principais componentes do solo.

Componentes	ρ (kg/m ³)	c_p (J/kg,K)	C_v (J/m ³ K)
Quartz	2.660	750	2.000.000
Outros minerais	2.650	755	2.000.000
Matéria orgânica	1.300	1923	2.500.000
Água	1.000	4200	4.200.000
Ar	1,25	1000	1.250

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Hillel (1980, p. 288)

3.5.2. Condutividade térmica

A condutividade térmica (λ) quantifica a habilidade dos materiais de transmitir calor. Esse parâmetro varia de acordo a textura, arranjo e constituintes do solo, e apresenta maior variabilidade do que a capacidade térmica (HILLEL, 1980). A razão entre condutividade térmica e capacidade térmica é conhecida como difusividade térmica (α). A difusividade térmica é muito utilizada por relacionar diretamente a variação do fluxo de calor com a variação de temperatura em um material de propriedades homogêneas.

$$\alpha = \frac{\lambda}{C_s} \quad (3.19)$$

Ao contrário da capacidade térmica, o cálculo de condutividade térmica a partir das proporções dos componentes do solo não costuma fornecer bons resultados. Estimativas empíricas do parâmetro envolvem a avaliação não somente dos constituintes do solo, mas também do arranjo específico dos minerais presentes e as trocas de calor interfásicas. Além disso, o parâmetro é sensível à fração volumétrica de água e ar no solo, podendo variar em até duas ordens de grandeza para os valores típicos de umidade da zona vadosa (HILLEL, 1980). Assim, apesar de equações e tabelas de referência de condutividade térmica serem disponíveis na literatura, o parâmetro é normalmente medido por meio de investigações *in situ*. A seguir são destacados os métodos de *Single Heat Probe*, *Dual Heat Probe*, *Time Domain Reflectometry* (TDR), numérico e das equações harmônicas.

O método da *Single Heat Probe* consiste na inserção de uma sonda cilíndrica contendo um resistor que libera uma quantidade conhecida de calor. Pela avaliação da variação temporal da temperatura do solo no ponto de inserção da sonda, a condutividade térmica é avaliada pela regressão da seguinte equação (SHIOZAWA; CAMPBELL, 1990).

$$\lambda = \frac{q_h(c + \ln t)}{4\pi(T - T_0)} \quad (3.20)$$

Em que q_h é a fonte de calor fornecida por unidade de tempo e por unidade de comprimento da resistência, t é o tempo decorrido, T é a temperatura no momento t , T_0 é a temperatura no início do experimento e c é um parâmetro de calibração. O método de *Dual Heat Probe* é semelhante ao *Single Heat Probe*, mas é inserida uma segunda sonda no solo, paralela à primeira sonda, a uma distância l , onde é realizada a observação da variação da temperatura. Além de medir a condutividade térmica para um volume definido do solo, o método possui a vantagem de avaliar simultaneamente a capacidade térmica (SHIOZAWA; CAMPBELL, 1990).

O TDR é um método geofísico de medição das propriedades de condutividade e capacidade térmica. Além disso, possibilita a medição de temperatura, condutividade elétrica, densidade e umidade do solo. A medição se dá pela avaliação da atenuação das ondas eletromagnéticas no solo e relação desses valores com valores de constante dielétrica e umidade. O método é capaz de medir de forma contínua, em diferentes profundidades, valores confiáveis das propriedades térmicas do solo (REN; OCHSNER; HORTON, 2003).

O método numérico e das equações harmônicas se baseiam na avaliação do comportamento das temperaturas observadas em sondas inseridas no solo, conforme apresentado por Horton, Wierenga e Nielsen (1983). Os dois métodos representam o solo como um meio isotrópico e partem da premissa que o fluxo condutivo unidimensional é suficiente para descrever adequadamente o fluxo de calor, isto é:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (3.21)$$

O método numérico propõe uma solução explícita da equação (3.21) por meio do método de diferenças finitas, ou seja:

$$\frac{T_i^{k+1} - T_i^{k-1}}{2\Delta t} = \alpha \left(\frac{T_{i-1}^k - 2.T_i^k + T_{i+1}^k}{\Delta z^2} \right) \quad (3.22)$$

onde os valores sobrescrito ($k-1$, k , $k+1$) são referentes ao tempo e os valores subscritos ($i+1$, i , $i-1$) são referentes a profundidade. Para a solução da equação (3.22) a estabilidade é garantida pela condição:

$$\frac{\alpha \cdot \Delta t}{\Delta z^2} > 0,5 \quad (3.23)$$

Já o método das equações harmônicas parte de uma solução da equação (3.21) dada por uma série de Fourier, na qual a temperatura pode ser representada como:

$$T(z, t) = \bar{T} + \sum_{n=1}^M \{A_{0n} \cdot \exp[-z \cdot (0,5 \cdot \omega \cdot \alpha)^{0,5}] \cdot \text{sen}[n\omega t + \phi_{0n} - z \cdot (0,5 \cdot \omega \cdot \alpha)^{0,5}]\} \quad (3.24)$$

em que \bar{T} é a temperatura média, assumida como igual para todas as profundidades. A frequência ω é dada por $2\pi f$, em que f é a frequência do ciclo fundamental. Os valores de A_{0n} e ϕ_{0n} são os valores de amplitude e fase específicos ao termo M . Nesse modelo, a condição de fronteira superior é calculada por:

$$T(0, t) = \bar{T} + \sum_{n=1}^M \{A_{0n} \cdot \text{sen}(n\omega t + \phi_{0n})\} \quad (3.25)$$

E a condição de fronteira inferior é calculada por:

$$T(\infty, t) = \bar{T} \quad (3.26)$$

Por fim, o valor de difusividade térmica é calculado por meio de rotinas de otimização, com métodos iterativos, buscando minimizar a função objetivo de soma dos resíduos quadrados. Ajustes inadequados da curva de temperatura geralmente são devidos a forte dependência de umidade e densidade aparente do solo na difusividade térmica. Para contornar essa dificuldade, Evett *et al* (2012) sugeriu um modelo que realiza o ajuste da curva levando também em consideração análises prévias de densidade aparente e observações temporais de umidade nas profundidades de medição de temperatura. Para cada período de avaliação, os valores de α são calculados e convertidos em λ pelo produto com a capacidade térmica. Os valores de λ são em seguida relacionados aos respectivos valores de θ_w e ρ_b utilizando a relação de McInnes, apresentada na Equação (3.27). Com base nesse modelo, é possível calcular valores de difusividade térmica não estacionários, para cada profundidade do solo, resultando em valores de fluxo de calor mais realistas.

$$\lambda(\theta_w, \rho_b) = a + b \cdot \theta_w - (a - 0,03 - 0,10\rho_b^2) \cdot \exp[-c(\theta_w)^e] \quad (3.27)$$

Em que a , b , c e e são parâmetros geralmente obtidos por meio da calibração. Ainda no que tange a variação do valor do parâmetro devido à umidade do solo, são apresentadas na literatura relações mais simplificadas. Por exemplo, a equação de Chung e Horton (1987), utilizada no modelo Hydrus 1-D, relaciona a condutividade com a umidade, conforme equação (3.28). Ressalta-se que os valores de b_1 , b_2 e b_3

podem ser obtidos por meio da calibração de valores observados *in situ* ou conforme a Tabela 3.3.

$$\lambda(\theta_w) = b_1 + b_2\theta_w + b_3\sqrt{\theta_w} \quad (3.28)$$

Tabela 3.3. Valores dos parâmetros da equação (3.28) para três diferentes tipos de solo.

Tipo de solo	b_1	b_2	b_3
Argila	-0,197	-0,962	2,521
Silte	0,243	0,393	1,534
Areia	0,228	-2,406	4,909

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Chung e Horton (1987).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrita a metodologia utilizada para o desenvolvimento do algoritmo de avaliação contínua da NSZD. Para o sucesso do desenvolvimento, o algoritmo precisa partir de uma formulação matemática que represente adequadamente os fenômenos de troca de calor no solo. Os procedimentos metodológicos utilizados no desenvolvimento desse modelo seguiram as recomendações da norma *ASTM D 6025 – 96 (Reapproved 2008) - Standard Guide for Developing and Evaluating Ground-Water Modeling Codes*. A norma apresenta uma abordagem sistemática para o desenvolvimento e avaliação de modelos hidrogeológicos, que foram adaptados para o desenvolvimento do modelo termodinâmico que compõe o algoritmo. Para garantir a qualidade dos modelos, a norma recomenda a adoção dos seguintes processos:

- a) definição dos critérios de projeto;
- b) elaboração dos algoritmos;
- c) programação computacional;
- d) documentação;
- e) teste dos códigos;
- f) revisão por órgão independente.

Neste capítulo, será dada ênfase aos itens a), b), c) e e). O item “d) documentação” consiste na formalização e descrição das características do modelo, e foi elaborado de forma indireta durante o desenvolvimento desta dissertação. O item “f) revisão por órgão independente” não consta no escopo do presente trabalho.

4.1. DEFINIÇÃO DOS CRITÉRIOS DE PROJETO

O principal objetivo desta etapa é a definição dos objetivos e dos dados de entrada disponíveis para execução do algoritmo. Nesta etapa é apresentada a finalidade do projeto, a descrição do sistema físico a ser modelado em termos de geometria, processos e propriedades físicas; e a dimensionalidade, representada pela discretização espacial e temporal.

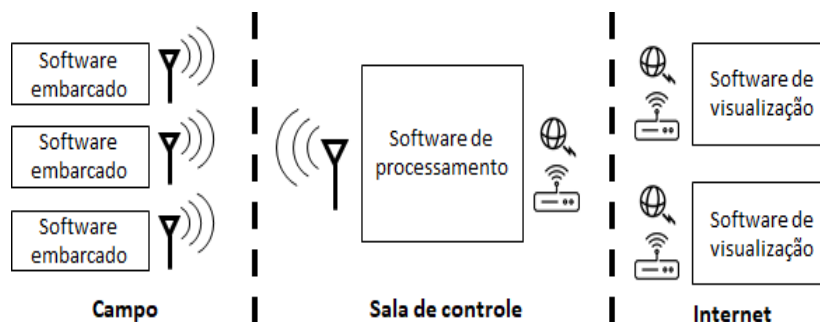
4.1.1. Finalidade do modelo

O modelo proposto visa subsidiar o algoritmo que irá compor um dos componentes do Sistema Termodinâmico de Monitoramento de Fontes (STMF). O STMF consiste em uma ferramenta em desenvolvimento pelo Núcleo Ressacada de

Pesquisas em Meio Ambiente (REMA) e o Laboratório de Instrumentação e Automação de Ensaio (LIAE) da UFSC, com o objetivo de avaliar em tempo real a magnitude das perdas devido à NSZD.

A principal finalidade do STMF é a obtenção de dados de biodegradação da fonte que atuam como linhas de evidência da eficiência dos processos de NSZD. Para o sucesso da aplicação, é necessário que o algoritmo parta de um modelo que represente adequadamente os fenômenos ambientais avaliados e considere os principais fatores que influenciam no fluxo de calor na zona da fonte. O STMF calcula a NSZD por meio da avaliação do calor liberado, que por sua vez será calculado a partir das temperaturas medidas no solo subsuperficial. O sistema será composto por estações de monitoramento, que irão conter sondas instaladas em diferentes profundidades do solo para capturar a variação vertical e temporal da temperatura e umidade. O número de estações instaladas, bem como o número de sondas em cada estação, são específicos a cada área de estudo, conforme extensão e complexidade. O STMF realiza a aquisição dos dados de temperatura e umidade em um intervalo de tempo pré-estabelecido. Os valores medidos são imediatamente disponibilizados para o usuário por telemetria, sendo três sistemas responsáveis pelo processamento. O primeiro é responsável por gerenciar a aquisição de dados, realizar a leitura das grandezas de interesse, armazená-las localmente e transmiti-las através de um sistema de radiofrequência. O segundo é responsável por receber os dados transmitidos por radiofrequência, processá-los, salvá-los em um servidor e disponibilizar os dados para acesso remoto através da *Internet*. O terceiro é responsável por permitir o acesso remoto às informações em um computador conectado à Internet (Figura 4.1). O algoritmo aqui proposto irá compor o segundo sistema do aplicativo, com a função de processar dados brutos provenientes da medição e traduzi-los em taxas de biodegradação de LNAPL.

Figura 4.1. Concepção dos sistemas responsáveis pelo processamento dos dados adquiridos pelo STMF.

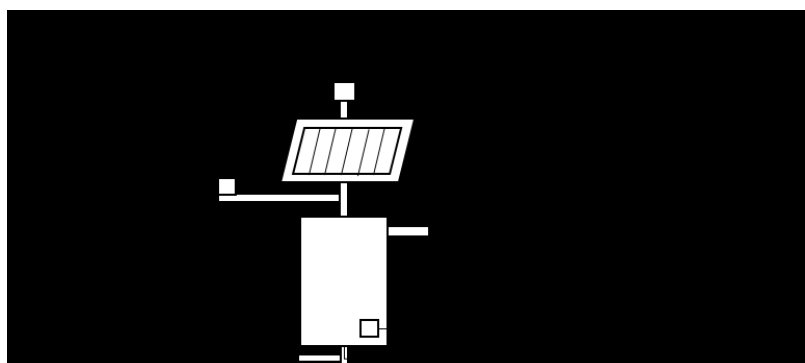


Fonte: REMA, LIAE (2017).

4.1.2. Dados disponíveis

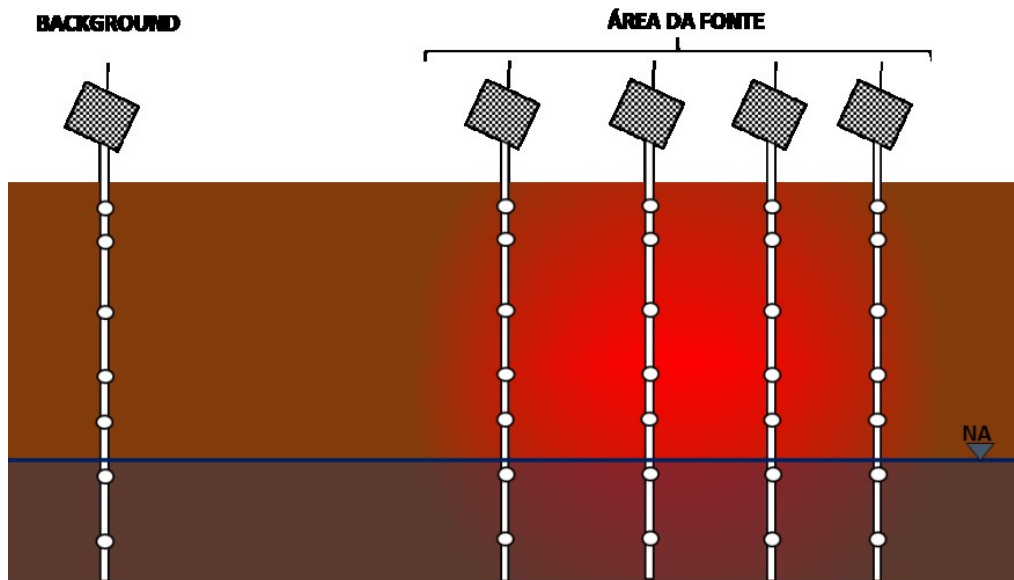
O modelo conceitualizado para o algoritmo deve levar em consideração os dados que serão adquiridos pelo STMF. A instalação de poços especialmente projetados de 1 polegada de diâmetro, inteiramente ranhurados, está prevista no projeto do sistema. O STMF é composto de sensores de temperatura e umidade, operando continuamente. O modelo envolve a avaliação simultânea dessas variáveis nas estações localizadas na zona da fonte e em uma estação de *background*. Para obtenção do efeito da fonte de calor na temperatura e umidade, as sondas de todas as estações estão localizadas em profundidades semelhantes. O STMF ainda é composto de sensores de nível do lençol freático, de radiação solar, de intensidade do vento e de precipitação. Para a operação do sistema, é necessária a investigação prévia da composição do solo, para o cálculo das propriedades de condutividade e capacidade térmica. De forma a ilustrar o sistema, a Figura 4.2 apresenta a concepção de seus componentes e a Figura 4.3 a distribuição espacial idealizada das estações do STMF.

Figura 4.2. Componentes das estações do STMF.



Fonte: REMA, LIAE (2017).

Figura 4.3. Disposição espacial das estações do STMF

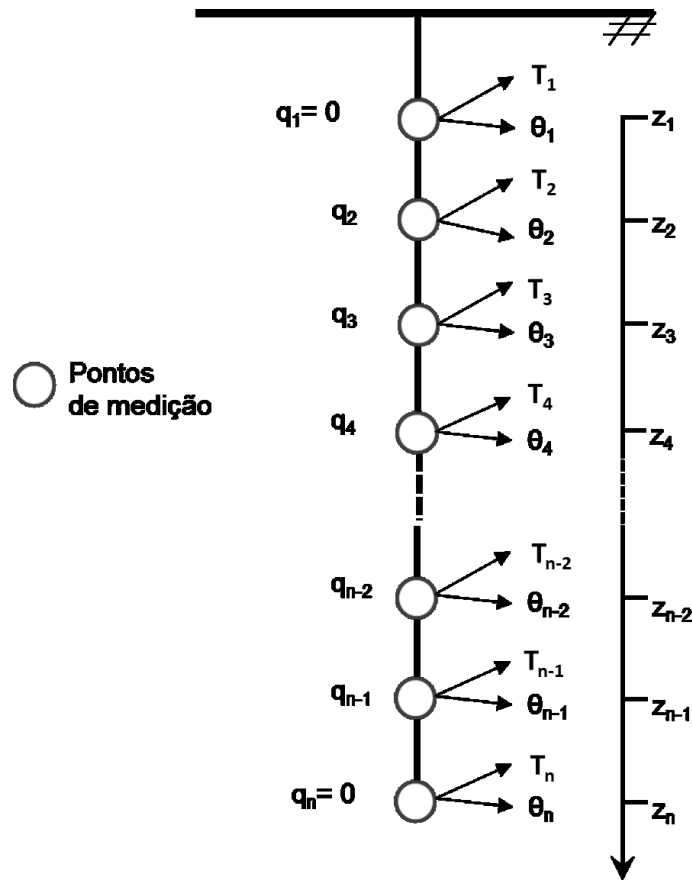


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3. Geometria e discretização espacial e temporal do modelo

Os valores de temperatura e umidade medidos nos sensores são atribuídos aos “nós” localizados nas profundidades de medição. Igualmente, os valores de capacidade e condutividade térmica calculados são atribuídos aos mesmos nós. Utilizando o modelo de fluxo térmico baseado na compreensão da física do sistema, o algoritmo avalia o gradiente de fluxo de calor gerado nos nós (em kJ.m^{-3}) e, em sequência, integrará para toda a estação, encontrando o fluxo de calor para o ponto de medição (em kJ.m^{-2}). A conversão para taxas de medição de NSZD, em $\text{L.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$, é efetuada utilizando de valores de entalpia padrão representativos do LNAPL, conforme equação (3.4). Essas taxas podem ser posteriormente integradas por meio de métodos geoestatísticos, para obtenção de uma estimativa da NSZD para a área de estudo como um todo. No presente trabalho, os domínios de tempo, de espaço são representados pelas letras k , j e i respectivamente. Os nós de medição são divididos entre 1 e N , para o nó mais próximo da superfície e mais profundo, respectivamente. Os períodos de tempo são divididos entre 0 e K , para o primeiro e último intervalo de tempo, respectivamente. Ressalta-se que o modelo conceitualizado é incapaz de calcular as taxas de biodegradação para o primeiro e último volume de controle. Essa limitação é razoável, uma vez que a zona de oxidação do metano, fonte de calor do sistema, está geralmente localizada em profundidades médias da zona vadosa. A Figura 4.4 ilustra a discretização espacial do modelo.

Figura 4.4. Discretização espacial do modelo de fluxo utilizado pelo algoritmo proposto, cujos números subscritos indicam a estação, no qual “1” refere-se à estação mais superficial e “N” à mais profunda.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. DESENVOLVIMENTO DO ALGORITMO

4.2.1. Definição do modelo físico do sistema

A definição do modelo físico do sistema tem como ponto de partida os algoritmos apresentados nos trabalhos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015). Esses algoritmos partem de simplificações da equação (3.16) apresentada aqui novamente na equação (4.1).

$$C_s \frac{\partial T_c}{\partial t} + L_w \cdot \rho_w \cdot \frac{\partial \theta_c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T_c}{\partial z} \right) - I \cdot C_w \cdot q_{w,x} \cdot \frac{\partial T_c}{\partial x} - I \cdot C_w \cdot q_{w,z} \frac{\partial T_c}{\partial z} - C_v \cdot q_v \frac{\partial T_c}{\partial z} + Q \quad (4.1)$$

O algoritmo de Warren e Bekins (2015) tem como objetivo obter evidências da ocorrência da NSZD na área por meio de observações das temperaturas do solo subsuperficial obtidas em diferentes épocas do ano. Os valores médios anuais de temperatura foram avaliados e uma estimativa da taxa de biodegradação média anual foi obtida. A concepção do algoritmo de Stockwell (2015) é, por sua vez, mais

ambiciosa. Com base em medições contínuas de temperatura do solo, o algoritmo calcula o NSZD devido à biodegradação do LNAPL. O modelo foi aplicado a cinco áreas. Em quatro delas (Colorado, Wyoming, New Jersey e Southern New Jersey) foi aplicada uma versão simplificada que considerava apenas os efeitos da condução vertical e convecção horizontal no transporte de calor do solo. Em específico para a área de Kansas, devido à maior disponibilidade de dados, foi utilizada uma versão mais robusta, incluindo a avaliação dos termos associados ao vapor e a convecção vertical pela variação do nível do lençol freático. A autora constatou que os termos relacionados ao vapor e à convecção pelo fluxo horizontal de água subterrânea contabilizam menos de 2% do transporte de calor, concluindo que esses termos poderiam ser desprezados sem grandes prejuízos.

O algoritmo proposto no presente trabalho segue as conclusões do trabalho de Stockwell (2015) para a área de Kansas. Isto é, foram considerados todos os componentes utilizados, com exceção dos termos relacionados ao vapor e à convecção vertical. Ressalta-se, no entanto, que em adição aos componentes já considerados, o algoritmo proposto também considera a variação temporal e vertical da condutividade e capacidade térmica conforme os valores de umidade medidos nas sondas do STMF. A adição deste componente foi devido à sensibilidade destes parâmetros para os valores típicos de umidade do solo (HILLEL, 1980). A Tabela 4.1 resume os principais componentes dos algoritmos citados.

4.2.2. Formulação matemática

Com base nas características do algoritmo proposto, apresentado na Tabela 4.1, a equação (3.16) é simplificada à equação (4.2).

$$C_s \frac{\partial T_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T_C}{\partial z} \right) - I \cdot C_w \cdot q_{w,x} \cdot \frac{\partial T_C}{\partial x} + Q \quad (4.2)$$

em que valores de capacidade térmica e condutividade são funções da umidade e $v_{w,z}^k$ é a velocidade vertical da água subterrânea, sendo calculada apenas para a zona saturada utilizando a seguinte equação:

$$q_{w,x} = \mu_e \cdot \frac{\partial z_{NA}}{\partial t} \quad (4.3)$$

em que z_{NA} é a cota do nível d'água em metros e μ_e é a porosidade efetiva (adimensional). Desenvolvendo a equação (4.3), obtém-se:

$$C \frac{\partial T_C}{\partial t} = \frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial T_C}{\partial z} + \lambda \frac{\partial^2 T_C}{\partial z^2} - C_w \cdot \mu_e \cdot \frac{\partial z_{NA}}{\partial t} \cdot \frac{\partial T_C}{\partial z} + q_{biod}^k \quad (4.4)$$

Tabela 4.1. Principais componentes dos algoritmos apresentados na bibliografia pesquisada e do algoritmo proposto no presente projeto de dissertação.

Componentes	Bibliografia Pesquisada			Algoritmo Proposto
	Warren e Bekins (2015)	Stockwell (2015) ^(a)	Stockwell (2015) ^(b)	
Sistema não-estacionário		✓	✓	✓
Modelo unidimensional	✓	✓	✓	✓
Condução vertical	✓	✓	✓	✓
Convecção horizontal pela água subterrânea		✓	✓	
Convecção vertical pela água subterrânea			✓	✓
Convecção vertical pelo vapor			✓	
Calor latente do vapor			✓	
Propriedades térmicas não uniformes				✓
Condutividade térmica não uniforme e não estacionária				✓

a) modelo utilizado para as áreas de Colorado, Wyoming, New Jersey e Southern New Jersey.

b) modelo utilizado para a área de Kansas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O algoritmo busca primeiramente calcular, a partir das relações termodinâmicas espaciais e temporais da equação (4.4), o valor de Q para cada nó j em um dado tempo k . A equação (4.4) é resolvida de forma numérica, pelo método das diferenças finitas, utilizando o esquema de *Crank Nicolson*. O esquema garante a estabilidade dos resultados e possui erros de segunda ordem para o tempo e espaço ($O(\Delta z^2) + O(\Delta t^2)$) (CHAPRA, 2015; THOMAS, 1995). Esse esquema aproxima as derivadas espaciais pela derivada na metade do incremento temporal. A derivada na metade do incremento temporal é por sua vez aproximada como a média algébrica das derivadas nos tempos iniciais e finais avaliados (equação (4.5)).

$$\frac{\partial F^k}{\partial l} \sim \frac{\partial F^{k+1/2}}{\partial l} \sim 0,5 \cdot \left(\frac{\partial F^k}{\partial l} + \frac{\partial F^{k+1}}{\partial l} \right) \quad (4.5)$$

E, por fim, para obtenção do fluxo de calor equivalente o perfil do solo investigado, durante o intervalo de tempo k - representada no presente trabalho por σ^k - é utilizado o método de integração trapezoidal. Os sub-intervalos de medição são divididos conforme os pontos de medição do STMF. A escolha do método se deve a simplicidade de seu uso no cálculo de integrais a partir de dados discretos não necessariamente igualmente espaçados.

4.2.3. Premissas e limitações do algoritmo

As principais premissas utilizadas para a elaboração do algoritmo são listadas a seguir:

- o fluxo de calor observado em estações de *background* caracteriza o fluxo de calor natural que seria observado na zona da fonte;
- com exceção da atmosfera, a oxidação do metano proveniente da metanogênese é a única fonte de calor no solo;
- a posição da fonte de calor (zona de oxidação do metano) se encontra entre os volumes de influência das sondas superiores e inferiores;
- o transporte condutivo horizontal, convectivo horizontal de calor, bem como os termos associados ao vapor, são desprezíveis;
- a absorção de energia devido ao crescimento microbiano é desprezível;
- a entalpia da oxidação completa do LNAPL pode ser representada pela entalpia da oxidação de um composto representativo.

Assim sendo, as limitações levantadas para o algoritmo foram:

- diferenças na constituição, no arranjo e na cobertura entre o solo da zona da fonte e da área de *background* podem afetar o desempenho do modelo;
- o desempenho do algoritmo pode ser reduzido caso haja fontes secundárias de calor presentes no solo. Por exemplo, em refinarias de petróleo é comum a existência de dutos transportando produtos a temperaturas diferentes da temperatura ambiente, que podem atuar como fontes de calor. Para se contornar esse obstáculo, podem ser instaladas estações de *background* próximas a essas fontes de calor, como utilizado em Warren e Bekins (2015);
- para os casos em que a zona de oxidação de metano se encontra muito rasa, as temperaturas subsuperficiais são muito influenciadas pela atmosfera e supõe-se que o algoritmo não se comporta bem;
- para os casos em que outros processos senão a metanogênese atuem na degradação do LNAPL, o algoritmo será somente capaz de calcular adequadamente as taxas de decaimento caso o carbono seja convertido totalmente a CO₂ e não haja assimilação significativa de energia pelo meio;
- o algoritmo avalia a biodegradação a partir das transformações que ocorrem com o metano. Caso haja fuga de metano para a atmosfera, sem ser oxidado na Zona de Oxidação do Metano, o algoritmo subestimarás as taxas de biodegradação. Ainda, caso

o metano gerado na metanogênese se acumule no solo ou água subterrânea antes de ser liberado, haverá um atraso em relação as medições e ao valor de biodegradação;

- o algoritmo atribui diferenças de temperatura à presença de fontes de calor no solo. Devido à sua formulação matemática, os erros são incorporados nos quantitativos da fonte, não sendo possível avaliar as incertezas diretamente.

4.3. PROGRAMAÇÃO COMPUTACIONAL

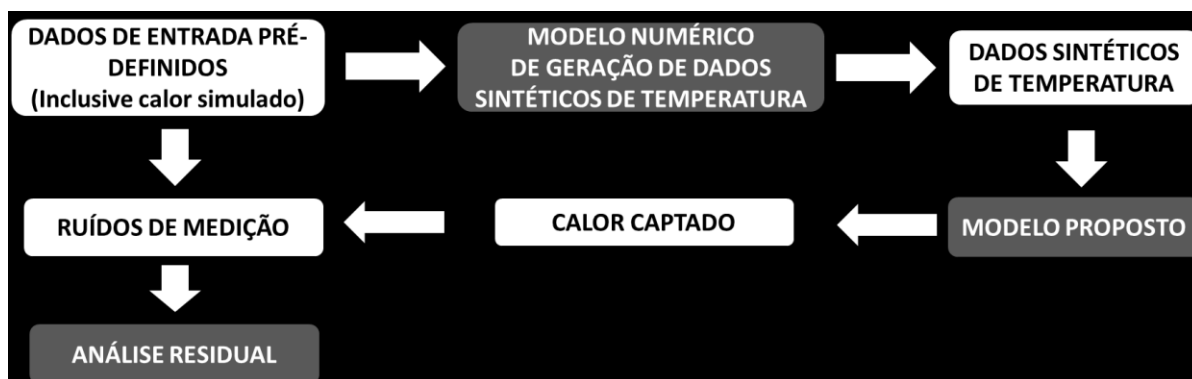
A etapa da programação computacional consiste na consolidação do algoritmo em uma linguagem computacional. O algoritmo proposto é desenvolvido em linguagem computacional *Matlab*. A escolha se deveu ao desempenho do *Software Matlab 2016a* na resolução de sistemas de equações em forma matricial. O sucesso dessa implementação depende da correta estruturação das rotinas computacionais, entradas e saídas dos modelos e do rigor técnico nos procedimentos de teste.

4.4. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

A avaliação de desempenho consiste em uma parte integral do desenvolvimento do modelo. ASTM (2002) apresenta três níveis de avaliação de desempenho dos modelos: o Nível I consiste na avaliação de falhas em algoritmos individuais, sub-rotinas e funções, podendo elas serem diagnosticadas a partir de uma verificação passo-a-passo do código construído e de testes simplificados; o Nível II corresponde à avaliação quantitativa dos erros envolvidos na modelagem dos processos, sendo geralmente utilizados modelos sintéticos simplificados na sua execução; e o Nível III, por sua vez, corresponde à validação do algoritmo com testes laboratoriais e de campo.

No presente trabalho, foi realizada a avaliação de desempenho em Nível I e Nível II. A avaliação Nível III foi exercida por meio de testes de campo durante o desenvolvimento do STMF. A avaliação Nível I foi concomitante ao desenvolvimento dos códigos e não foi detalhada na presente dissertação. Já a avaliação Nível II foi exercida com a comparação com dados sintéticos de temperatura no solo a partir dos modelos analíticos e numéricos desenvolvidos. Isto é, valores de temperatura sintéticos foram gerados a partir de condições pré-definidas. Essas temperaturas foram inseridas no algoritmo do STMF. A avaliação do desempenho foi realizada com base nas diferenças entre o calor inserido como dado de entrada o modelo e o calor observado pelo STMF (Figura 4.5).

Figura 4.5. Metodologia da avaliação de desempenho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa atividade visa antecipar algumas das dificuldades que serão enfrentadas na aplicação do STMF, realizar a análise de sensibilidade a erros de medição e avaliar a importância dos diferentes componentes na aplicação do algoritmo, respondendo às seguintes perguntas:

- O algoritmo é adequado àquilo que se propõe?
- Quais são os possíveis vieses e incertezas durante a aplicação do algoritmo?
- Qual a sensibilidade do algoritmo aos erros de medição de temperatura e umidade?
- Qual a sensibilidade do algoritmo aos erros de adoção do parâmetro de condutividade térmica?

A avaliação do desempenho Nível II teve como objetivo garantir que o algoritmo proposto não apresente erros de código e que seja robusto o suficiente para não ser afetado significativamente pelas limitações do método, sendo assim capaz de atingir os objetivos almejados. A avaliação proposta se deu pela comparação com dados sintéticos obtidos por meio de modelos matemáticos do sistema idealizado. Essa comparação foi realizada pelos métodos de intercomparação e intracomparação, conforme propostos por ASTM (2002).

O método da intercomparação consiste na comparação das respostas modelo com as respostas geradas por outros modelos similares. Já o método da intracomparação consiste na avaliação das respostas do modelo com as respostas do próprio modelo, porém com diferenças controladas nos valores de entrada, grade, intervalo temporal ou funções. No presente trabalho, a intercomparação é realizada com um modelo analítico simplificado desenvolvido para o sistema, enquanto a intracomparação é realizada com a solução numérica do mesmo modelo utilizado pelo algoritmo. A solução analítica garante uma maior acurácia tendo em vista que

apresenta uma solução exata, estando sujeita apenas a erros de arredondamento ou truncamento de somas infinitas. A solução numérica, por sua vez, permite uma maior flexibilidade na inserção de valores de entrada e condições em relação a resolução analítica. Dessa forma, a etapa de intercomparação tem como objetivo principal avaliar a acurácia do algoritmo, enquanto a etapa da intercomparação avalia a sua sensibilidade e robustez.

4.4.1. Metodologia da Intercomparação

Para a intercomparação, foi proposto um modelo simplificado, contendo apenas o transporte de calor por condução vertical, o qual é responsável por maior parte do transporte de calor na zona da fonte, conforme Stockwell (2015). As temperaturas sintéticas foram produzidas a partir da solução analítica da equação não homogênea do calor, utilizando o método de separação de variáveis, seguindo Burden e Faires (2011). O solo foi representado como um meio de propriedade físicas homogêneas, sendo utilizado valores constantes de condutividade térmica e capacidade térmica de $2 \text{ MJ/m}^3 \cdot \text{K}$ e $2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, respectivamente. Como condição inicial, foi proposta uma temperatura corrigida no solo igual a 0°C , isto é, o solo foi simulado com as mesmas temperaturas iniciais da área de background. Para as condições de fronteira, foram adotadas para as fronteiras superior e inferior uma condição de Tipo I (condição de Boussinesq) de temperatura corrigida igual a 0°C . Para representar o calor gerado pela biodegradação da fonte foi adotada uma função quadrática entre as profundidades de 2 a 4 metros, com integral igual a 3 W/m^2 , apresentada na equação (4.6) a seguir.

$$q(z) = \frac{9 \cdot (z - 2) \cdot (4 - z)}{4} \quad (4.6)$$

4.4.2. Metodologia da Intracomparação

A intracomparação por sua vez foi realizada pela manipulação do modelo matemático utilizado no algoritmo para a criação de dados de temperatura sintéticos. Isto é, enquanto no algoritmo a temperatura do próximo passo temporal é admitida como conhecida e o calor liberado é calculado a partir de relações temporais e espaciais da temperatura, para a geração de dados sintéticos o calor será definido como dado de entrada e a temperatura do próximo passo temporal será a incógnita a ser resolvida. De forma similar ao realizado para a intercomparação, o modelo concebido desta etapa também apresenta profundidade variando entre 20 metros, condição inicial de 0°C e condições de fronteiras de tipo I de 0°C . No entanto, dada a

maior flexibilidade na definição de dados e condições de entrada em modelos numéricos, foram definidas condições espaciais e temporais variáveis para a fonte de calor e para as propriedades físicas do solo, além de terem sido utilizados todos os elementos da equação (4.4).

O modelo sintético utilizado foi baseado na resolução numérica da equação (4.4) pelo método das diferenças finitas (BEAR; CHENG, 2010). De forma a estabelecer maior flexibilidade na definição de dados e condições de entrada em modelos numéricos foram definidas condições espaciais e temporais variáveis para a fonte de calor e para as propriedades físicas do solo. Os valores de entrada utilizados para o modelo sintético de avaliação de desempenho do algoritmo se basearam na geometria e características do solo da área contaminada de Bemidji, no estado do Minnesota, nos EUA. Essa área foi escolhida por ter sido foco de diversas pesquisas com ênfase na avaliação do NSZD, conforme descrito nos trabalhos de Essaid et al. (2011), Sihota, Singurindy e Mayer (2011) e Warren e Bekins (2015), possuindo assim um espectro maior de informações a serem utilizadas no presente trabalho. A área é caracterizada por apresentar solos de textura arenosa e aquífero livre. A profundidade do lençol freático foi baseada nas medições de nível d'água da Estação 419C, do site contaminado de Bemidji, em intervalos de 30 minutos, conforme disponibilizado por USGS (USGS, 2018). A fronteira inferior do modelo corresponde à profundidade da rocha impermeável identificada no site, igual a aproximadamente 20 metros. Para a simulação da umidade do solo foi utilizada a curva de retenção de Van Genuchten (VAN GENUCHTEN, 1980), em um cenário de equilíbrio vertical de pressões, partindo da premissa que para um solo arenoso, esse cenário é representativo do sistema.

Para a discretização do modelo foi definido um espaçamento de grade de 0,05 metro, e um passo temporal de 30 minutos. Durante a execução do modelo esses valores foram testados para garantir a estabilidade. As condições de contorno utilizadas para a temperatura são de tipo I (condição de Dirichlet), sendo designados nos limites do modelo uma temperatura corrigida constante de 0 °C, isto é, as temperaturas no topo e no fundo do modelo foram assumidas como iguais às temperaturas de background. No tempo inicial do modelo foi estabelecida uma temperatura corrigida de 0 °C em toda a profundidade, para simular o estado prévio à contaminação. No segundo intervalo de tempo foi inserida uma fonte de calor no modelo que representa o calor liberado na zona de oxidação de metano. Para

representar essa zona foi idealizada uma fonte de calor quadrática com a profundidade da fonte, onde sua largura e sua intensidade variam temporalmente.

As simulações foram realizadas para um período de 10 anos. No entanto, foram considerados para a análise apenas os últimos 02 anos, sendo que os dados dos primeiros 08 anos foram utilizados para estabilizar os valores de temperatura. Os valores de capacidade térmica seguem a equação (3.18). Os valores de condutividade térmica utilizados foram da relação de Chung e Horton (1987) para solos arenosos. A Tabela 4.2 resume os valores de entrada do modelo de avaliação do algoritmo.

4.4.3. Avaliação dos erros devido ao espaçamento de sensores e intervalo de medição

Neste item são avaliados os erros para diferentes concepções de geometria e intervalo de medição. Para tal, serão avaliados os erros na quantificação do calor para espaçamentos de 0,10 a 2,0 metros. Esse erro é calculado como a diferença entre o calor inserido e o valor medido ao longo dos dois anos de monitoramento. Essa avaliação será avaliada para três valores de intervalo de medição, sendo eles 30 minutos, 12 horas e 24 horas. O objetivo da avaliação foi compreender os fatores que mais contribuem para os erros na quantificação e auxiliar no projeto das estações de medição.

4.4.4. Avaliação da robustez do algoritmo a incertezas de medição

A avaliação da robustez do algoritmo busca compreender a sensibilidade do algoritmo a incertezas devido à erros de medição. De forma a avaliar o comportamento do modelo diante desses erros, foram simulados cenários em que os valores “observados” pelo modelo de temperatura e umidade, que se equivaleriam aos valores adquiridos nas sondas, não fossem idênticos aos valores reais de campo. Essa diferença foi simulada como um erro randômico de distribuição normal, para os parâmetros temperatura e umidade, de média igual a 0 (zero) e desvio padrão variando em 0,01°C, 0,1°C e 0,5°C para a temperatura e 1%, 10% e 20% para a umidade.

Tabela 4.2 - Geometria e valores de entrada do modelo de avaliação de desempenho do algoritmo proposto.

Tipo	Elemento	Referência
<i>Geometria e características físicas</i>		
Tipo de solo ⁽¹⁾	Arenoso	Sihota, Singurindy e Mayer (2011)
Porosidade ⁽¹⁾	0,36	Bear e Cheng (2010, p.74)
Porosidade efetiva ⁽¹⁾	0,32	Anderson, Woessner e Hunt (2015, p.228)
Matéria orgânica ⁽¹⁾	0,007	Bear e Cheng (2010, p.405)
Umidade ⁽¹⁾	$S_w(h) = S_{wr} + (1 - S_{wr}) \cdot [1 + (\alpha h)^N]^{-m}$	(VAN GENUCHTEN, 1980)
	$h = \rho_w \cdot g \cdot (z_{NA} - z)$ $z < z_{NA}$	
	$h = 0$ $z > z_{NA}$	
	$\theta_w = S_w \cdot n_t$	
Capacidade térmica volumétrica (J.m ⁻³ .K ⁻¹)	$(1,29 + 4,2\theta_w) \cdot 10^6$	Adaptado da equação (3.18)
Condutividade térmica (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$0,22 - 2,406 \cdot \theta_w + 4,909 \sqrt{\theta_w}$	Chung e Horton (1987)
Profundidade total (m)	20	Warren e Bekins (2015)
Profundidade do lençol freático (m)	Dados secundários de Bemidji obtidos entre junho de 2014 e junho de 2016	USGS (2019)
<i>Fluxo de calor</i>		
Calor total liberado (J.m ⁻²)	126.144.000	
Fluxo de calor liberado (W.m ⁻²)	$2 + \cos\left(\frac{2\pi \cdot t}{365}\right)$	
Profundidade da zona de oxidação do metano (m)	$z_{na} \cdot 0,55$	Warren e Bekins (2015)
Curva do gradiente de fluxo de calor liberado (W.m ⁻³)	$\frac{a}{b \cdot [1 + (z - z_{oxi})^2]}$	
a	σ	
b	$\text{atan}(z_{oxi}) + \text{atan}(z_t - z_{oxi})$	

⁽¹⁾ adimensional.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.5. Avaliação dos erros devido à diferentes concepções do algoritmo

Neste item serão simuladas as medições para os algoritmos observados na bibliografia. O algoritmo desenvolvido no item 3 será comparado aos algoritmos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015). Em comum, os algoritmos foram simulados com base em um sistema de medição com sondas entre a superfície e uma profundidade de 12,00 metros, com espaçamento entre sondas de 1,00 metro.

O algoritmo de Warren e Bekins (2015) assume que o calor pode ser calculado a partir da estimativa do calor transmitido por condução. Esse por sua vez é estimado a partir da Equação de Fourier, com o termo da derivada obtido a partir do gradiente das temperaturas médias anuais na zona saturada e insaturada (equação (4.7)).

$$\sigma = \lambda_{insat} \cdot \left(\frac{\partial \bar{T}_C}{\partial z} \right)_{sup} - \lambda_{sat} \cdot \left(\frac{\partial \bar{T}_C}{\partial z} \right)_{inf} \quad (4.7)$$

O algoritmo de Stockwell (2015) por sua vez contempla a condutividade térmica e o armazenamento. O calor é calculado como a soma do calor que deixa o sistema por condutividade nos limites superiores e inferiores do domínio, utilizando a Equação de Fourier, e o calor absorvido/liberado durante o intervalo de tempo (equação (4.8)).

$$\sigma = C_s \frac{\partial T_C}{\partial t} \cdot \Delta z + \lambda_{insat} \cdot \left(\frac{\partial T_C}{\partial z} \right)_{sup} - \lambda_{sat} \cdot \left(\frac{\partial T_C}{\partial z} \right)_{inf} \quad (4.8)$$

Para a comparação buscou-se utilizar uma metodologia que respeitasse a dos trabalhos supracitados. Para o Modelo de Stockwell, os valores das derivadas foram quantificados apenas nas extremidades superiores e inferiores do sistema idealizado, enquanto para o modelo de Warren e Bekins (2015) o gradiente foi obtido a partir do coeficiente angular obtido pela regressão linear das temperaturas do solo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados do presente trabalho, sendo apresentada primeiramente a formulação matemática do algoritmo, do modelo de intercomparação e intracomparação e os resultados das análises de desempenho do algoritmo.

5.1. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO ALGORITMO

O algoritmo para o cálculo da biodegradação foi desenvolvido a partir da equação (4.2), conforme concepção apresentada na seção 4.2.2. Assim, com base no esquema de Crank Nicolson, as derivadas parciais presentes na equação (4.2) foram desenvolvidas para um caso genérico em que elas não estejam espaçadas uniformemente, conforme apresentado nas equações (5.1) a (5.5) a seguir.

$$\lambda = \frac{\lambda_j^{k+1} + \lambda_j^k}{2} \quad (5.1)$$

$$C_s = \frac{C_{s_j}^{k+1} + C_{s_j}^k}{2} \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{T_{c_j}^{k+1} - T_{c_j}^k}{\Delta t} \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial z} = \frac{T_{c_{j+1}}^{k+1} - T_{c_{j-1}}^{k+1} + T_{c_{j+1}}^k - T_{c_{j-1}}^k}{z_{j+1} - z_{j-1}} \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial z} = \frac{\lambda_{j+1}^{k+1} - \lambda_{j-1}^{k+1} + \lambda_{j+1}^k - \lambda_{j-1}^k}{z_{j+1} - z_{j-1}} \quad (5.5)$$

5.2. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO PELA INTERCOMPARAÇÃO

5.2.1. Solução analítica

A geração das temperaturas sintéticas utilizadas na atividade da intercomparação foram realizadas pela aplicação da solução analítica da equação (4.2) conforme as definições – condições de fronteira, condição inicial, calor liberado, propriedades físicas, domínio espacial - apresentadas no item 4.4.1. Utilizando o método das separações de variáveis e o método de expansão das autofunções, a solução analítica para o problema posto foi resolvida, sendo apresentada na equação (5.6).

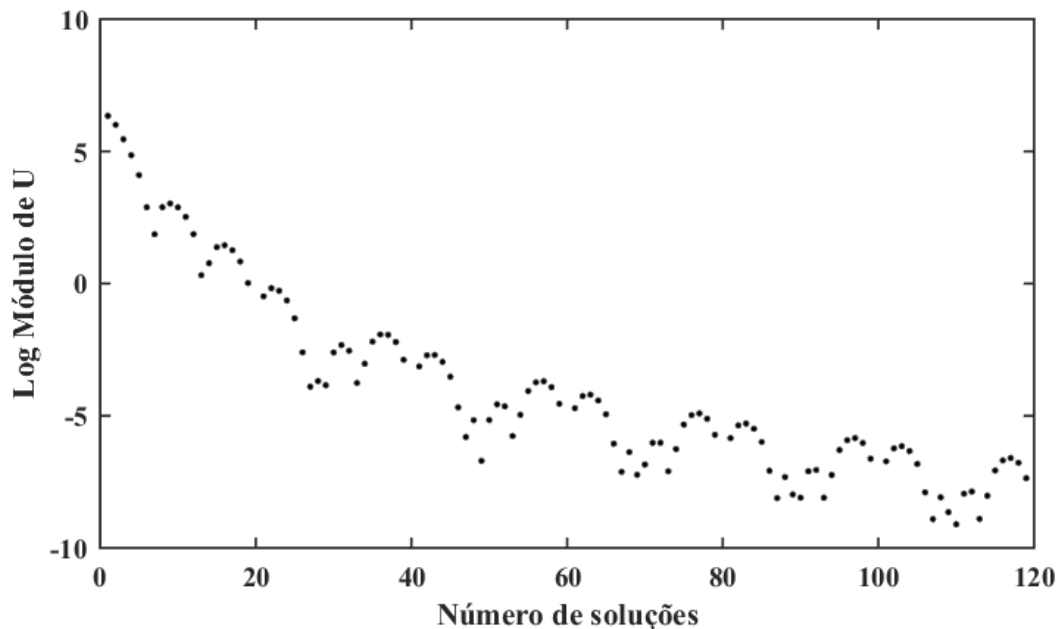
$$T_c = \frac{9}{10 \cdot \lambda} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(\sqrt{\lambda_n} \cdot z) \cdot \text{sen}(3\sqrt{\lambda_n}) \cdot [\text{sen}(\sqrt{\lambda_n}) - \sqrt{\lambda_n} \cdot \cos(\sqrt{\lambda_n})]}{\sqrt{\lambda_n^5}} \cdot (1 - e^{-\lambda_n \cdot t \cdot \alpha}) \quad (5.6)$$

em que:

$$\lambda_n = \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \quad (5.7)$$

A resolução exata da equação (5.6) é obtida através de uma soma ponderada infinita das soluções que satisfazem as condições de fronteira e condição inicial do problema. Com o aumento do valor de n , o valor do incremento de T_c tende a reduzir devido aos dividendos $\sqrt{\lambda_n^5}$. Dessa forma, para se aproximar o valor da temperatura foi realizado o truncamento da equação (5.6), em n inicialmente estipulado como igual a 100. O Apêndice II apresenta o código do modelo analítico em linguagem *Matlab*. Para avaliar se o truncamento pode afetar significativamente o desempenho da solução analítica, foi avaliado o módulo dos incrementos das soluções. O módulo foi calculado a partir da matriz de temperatura de cada solução considerada. Nota-se que o incremento na matriz de temperatura T_c , para um número de soluções próximo a 100, encontra-se entre 10^{-5} e 10^{-8} °C, muito abaixo do acréscimo de temperatura devido à biodegradação que é de até 3 °C. De fato, o truncamento em cerca de 25 soluções encontra-se entre 10^{-3} e 10^{-5} °C e já seria suficiente para os objetivos do presente trabalho. Desta forma, o truncamento da equação adotado, utilizando 100 soluções, não deve afetar significativamente a acurácia do modelo analítico (Figura 5.1).

Figura 5.1. Avaliação dos incrementos à matriz de temperatura pelas soluções consideradas.

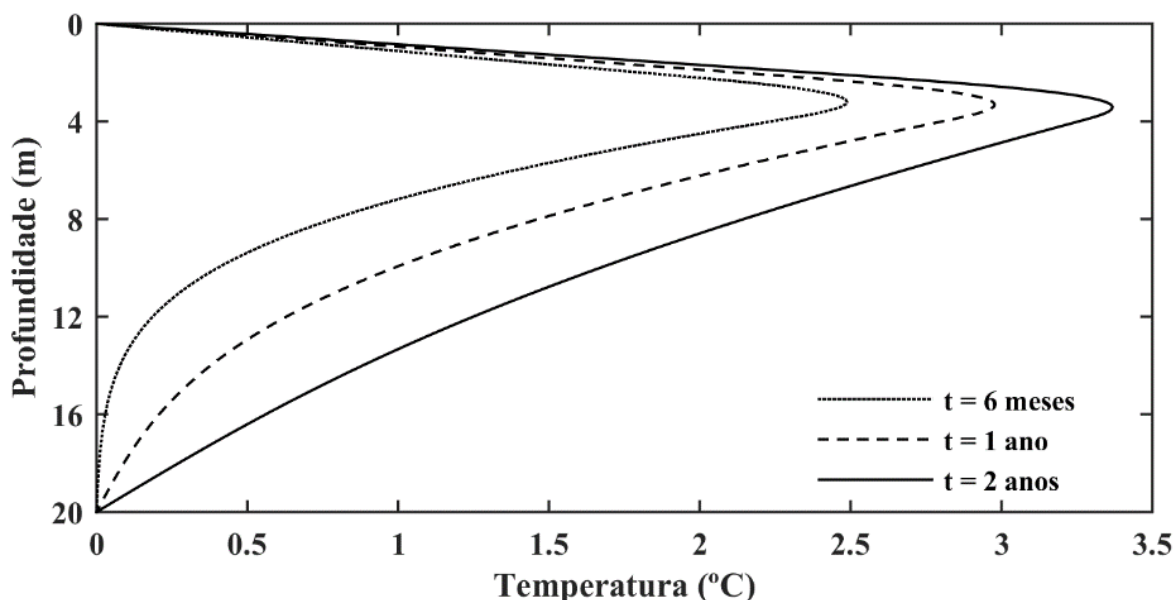


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de temperatura foram gerados para todo o período de simulação, alcançando temperaturas de até 3,5°C. Esses valores foram posteriormente utilizados

no algoritmo para avaliar o calor liberado. A Figura 5.2 apresenta o perfil da temperatura no solo para 6 meses, 1 ano e 2 anos após o início da simulação.

Figura 5.2. Perfil de temperatura simulado no solo.

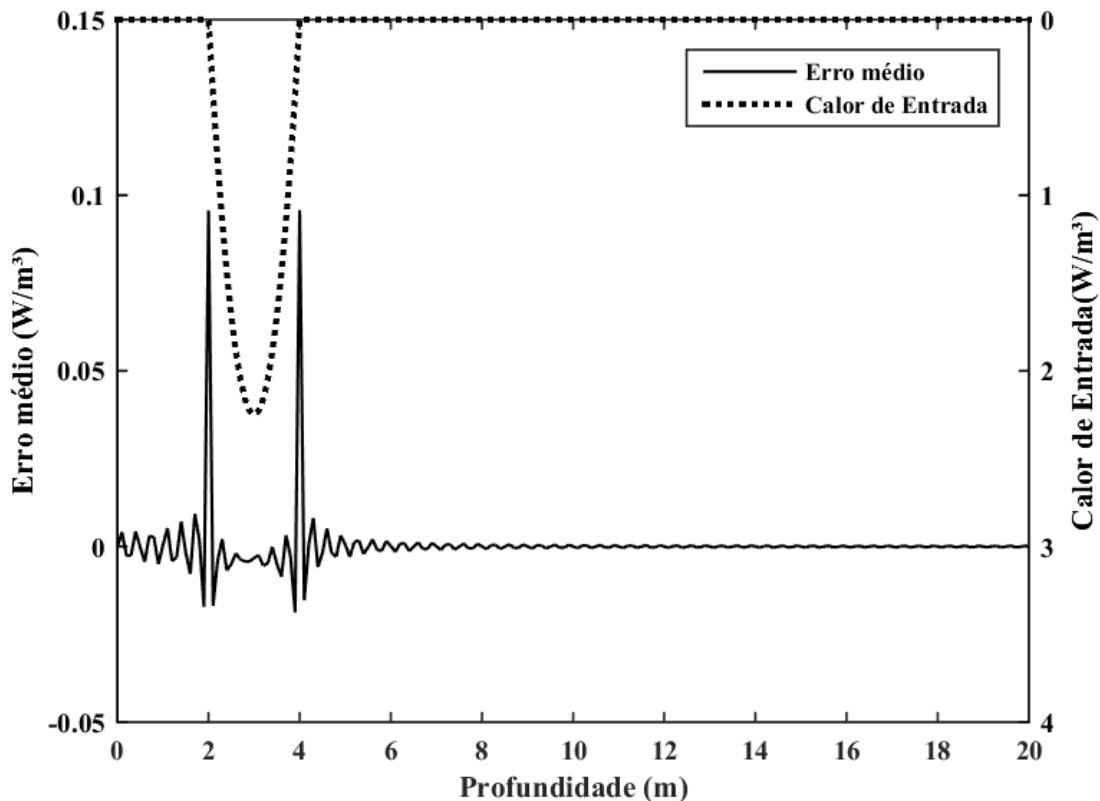


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2. Resultados da intercomparação

O algoritmo foi aplicado com os valores de temperatura corrigidos gerados pelo modelo analítico, sendo obtido o calor para todos os nós de medição e todos os intervalos temporais. Em seguida, esses valores de calor medido foram comparados com os valores de calor utilizados como entrada no modelo analítico. A primeira avaliação de desempenho foi a respeito dos vieses do algoritmo. Nessa avaliação, nota-se que para quase todo o domínio espacial o algoritmo apresentou erros absolutos menores do que $0,02 \text{ W/m}^3$. A exceção ocorreu nas profundidades de 2,0 e 4,0 metros, onde foi verificada uma superestimava do calor gerado de cerca de $0,09 \text{ W/m}^3$, em média. Nota-se que essas profundidades correspondem aos limites estipulados para a zona de oxidação do metano, que corresponde à zona de liberação do calor (Figura 5.3). Isto se deve ao fato de o algoritmo utilizar os valores de temperatura dos nós vizinhos para calcular o calor, e dessa forma assimila o calor de nós dentro da zona de oxidação de metano para o nó localizado na transição.

Figura 5.3. Distribuição espacial dos erros nos cálculos do gradiente fluxo de calor (W/m^3) na análise da intercomparação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda assim, quando o calor é integrado para toda a profundidade do solo, a maior diferença entre os valores de gradiente de fluxo de calor medidas e as inseridas como dado de entrada foi de cerca de $4,4 \times 10^{-4} W/m^2$. Essa diferença corresponde a aproximadamente 0,014% do fluxo de calor utilizado como entrada do modelo – $3,0 W/m^2$. Quando integrado para todo o perfil do solo, por sua vez, o fluxo de calor menosprezou o calor liberado em apenas 0,25%. Assim sendo, conclui-se que, para as simplificações efetuadas, o algoritmo é capaz de mensurar adequadamente o fluxo condutividade de calor do solo.

5.3. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO PELA INTRACOMPARAÇÃO

5.3.1. Solução numérica

A construção das temperaturas sintéticas utilizadas na intercomparação foi baseada na solução numérica da equação diferencial parcial apresentada em equação (4.4), conforme as definições apresentadas no item 4.2.2. A solução numérica foi obtida primeiramente com a adaptação da equação (4.4) para o caso de nós igualmente espaçados, apresentado a seguir.

$$\frac{\partial T_C}{\partial t} = \frac{T_C^{k+1} - T_C^k}{\Delta t} \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial z} = \frac{-\lambda_{j-1}^{k+1} + \lambda_{j+1}^{k+1} - \lambda_{j-1}^k + \lambda_{j+1}^k}{2\Delta z}$$

$$\frac{\partial T_C}{\partial z} = \frac{-T_{C_{j-1}}^{k+1} + T_{C_{j+1}}^{k+1} - T_{C_{j-1}}^k + T_{C_{j+1}}^k}{2\Delta z}$$

$$\frac{\partial^2 T_C}{\partial z^2} = \frac{T_{C_{j-1}}^{k+1} - 2T_{C_j}^{k+1} + T_{C_{j+1}}^{k+1} + T_{C_{j-1}}^k - 2T_{C_j}^k + T_{C_{j+1}}^{k+1}}{2\Delta z^2}$$

Desenvolvendo a equação (4.4), chega-se a:

$$\begin{aligned} a_1 \cdot (T_{C_j}^{k+1} - T_{C_j}^k) &= a_2 \left(-T_{C_{j-1}}^{k+1} + T_{C_{j+1}}^{k+1} - T_{C_{j-1}}^k + T_{C_{j+1}}^k \right) + a_3 \left(T_{C_{j-1}}^{k+1} - \right. \\ &2T_{C_j}^{k+1} + T_{C_{j+1}}^{k+1} + T_{C_{j-1}}^k - 2T_{C_j}^k + T_{C_{j+1}}^{k+1} \left. \right) - a_4 \left(-T_{C_{j-1}}^{k+1} + T_{C_{j+1}}^{k+1} - T_{C_{j-1}}^k + \right. \\ &\left. T_{C_{j+1}}^k \right) + Q_j^k \end{aligned} \quad (5.9)$$

em que os termos a_1 , a_2 , a_3 e a_4 são iguais a:

$$a_1 = \frac{C_j^k + C_j^{k+1}}{2\Delta t} \quad (5.10)$$

$$a_2 = \frac{-\lambda_{j-1}^k + \lambda_{j+1}^k - \lambda_{j-1}^{k+1} + \lambda_{j+1}^{k+1}}{4\Delta z^2}$$

$$a_3 = \frac{q_z^k \cdot C_w}{2\Delta z}$$

$$a_4 = \frac{\lambda_j^k + \lambda_j^{k+1}}{4\Delta z^2}$$

rearranjando a equação (5.9):

$$\begin{aligned} a_1 \cdot (T_{C_j}^{k+1} - T_{C_j}^k) &= (a_2 - a_4) \left(-T_{C_{j-1}}^{k+1} + T_{C_{j+1}}^{k+1} - T_{C_{j-1}}^k + T_{C_{j+1}}^k \right) + \\ &a_3 \left(T_{C_{j-1}}^{k+1} - 2T_{C_j}^{k+1} + T_{C_{j+1}}^{k+1} + T_{C_{j-1}}^k - 2T_{C_j}^k + T_{C_{j+1}}^{k+1} \right) + Q_j^k \end{aligned} \quad (5.11)$$

e por fim, reorganizando, tem-se:

$$\begin{aligned} (a_2 - a_3 - a_4) \cdot T_{j-1}^{k+1} + (a_1 + 2 \cdot a_3) \cdot T_j^{k+1} + (-a_2 - a_3 + a_4) \cdot T_{j+1}^{k+1} &= \\ (-a_2 + a_3 + a_4) \cdot T_{j-1}^k + (a_1 - 2a_3) \cdot T_j^k + (a_2 + a_3 - a_4) \cdot T_{j+1}^k + Q_j^k \end{aligned} \quad (5.12)$$

Para a condição de contorno superior, $T_{j-1} = 0$, portanto a equação (5.11) se reduz a:

$$\begin{aligned} (a_1 + 2 \cdot a_4) \cdot T_j^{k+1} + (-a_2 - a_3 - a_4) \cdot T_{j+1}^{k+1} &= \\ Q_j^k + (-a_1 + 2 \cdot a_4) \cdot T_j^k + (-a_2 - a_3 - a_4) \cdot T_{j+1}^k \end{aligned} \quad (5.13)$$

E para a condição inferior, $T_{j+1} = 0$, portanto:

$$(a_2 + a_3 - a_4).T_{j-1}^{k+1} + (a_1 + 2.a_4).T_j^{k+1} = \quad (5.14)$$

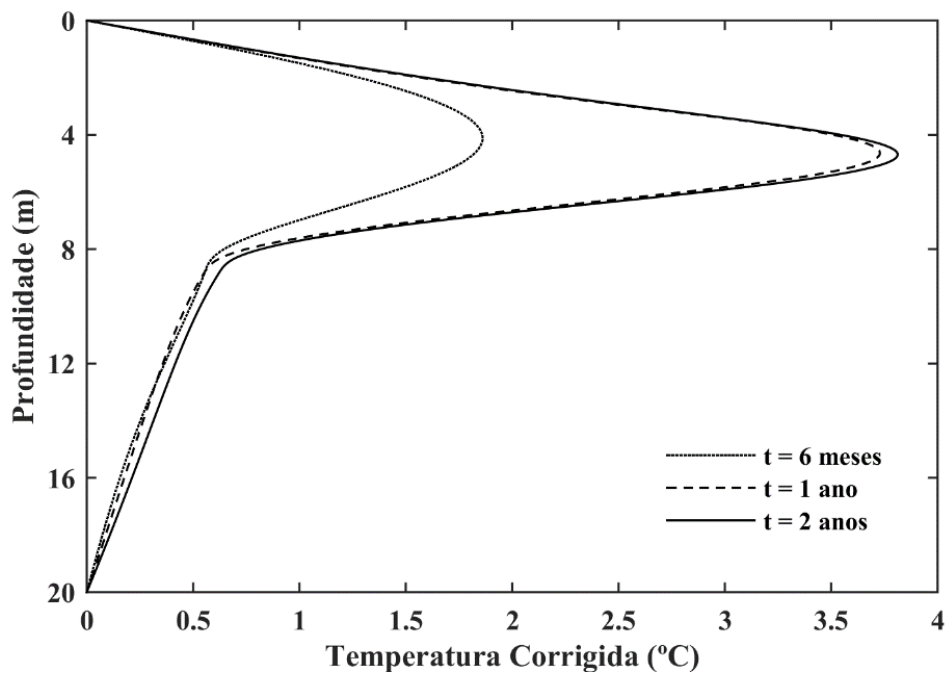
$$Q_j^k + (a_2 - a_3 - a_4).T_{j-1}^k + (-a_1 + 2.a_4).T_j^k$$

As equações acima podem ser resolvidas reunindo os termos em forma matricial, sendo resolvido o valor da temperatura no tempo $k+1$ sequencialmente, conforme apresentado na equação a seguir:

$$A.T^{k+1} = Q_{biod}^k + B.T^k \quad (5.15)$$

em que Q_{biod} é vetor calor, A e B são as matrizes que contém os parâmetros a_1 , a_2 e a_3 , e T^k e T^{k+1} são os vetores de temperatura no tempo k e $k+1$, respectivamente. O Apêndice III apresenta o código do modelo numérico em linguagem *Matlab*. Para o sistema idealizado, foram obtidos valores de temperatura de até 3 °C, conforme pode ser observado na Figura 5.4.

Figura 5.4. Perfil de temperatura simulado no solo.



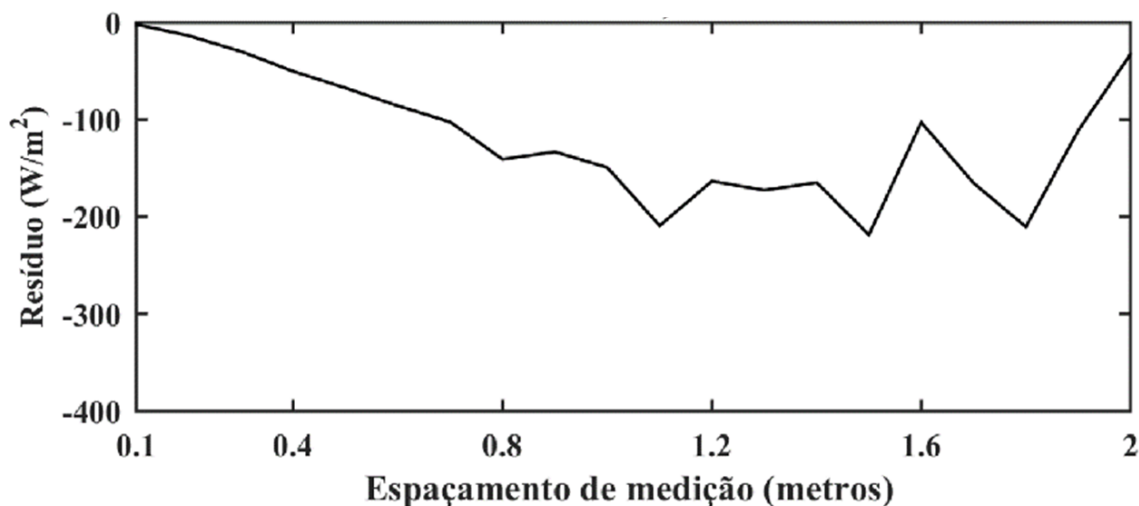
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2. Resultados da intercomparação para diferentes concepções de espaçamento de sensores e intervalos de medição

Neste item é apresentada a avaliação erros para diferentes concepções de geometria e intervalo de medição. Para tal, foram avaliados os resíduos na quantificação do fluxo de calor do solo (em W/m^2), para diferentes configurações de espaçamento de sensores e intervalos de medição. Para um espaçamento de até 1,50 metros, observa-se que o aumento no espaçamento acarretou em um aumento dos resíduos no cálculo na medição do calor. No entanto, entre espaçamentos de 1,50 e

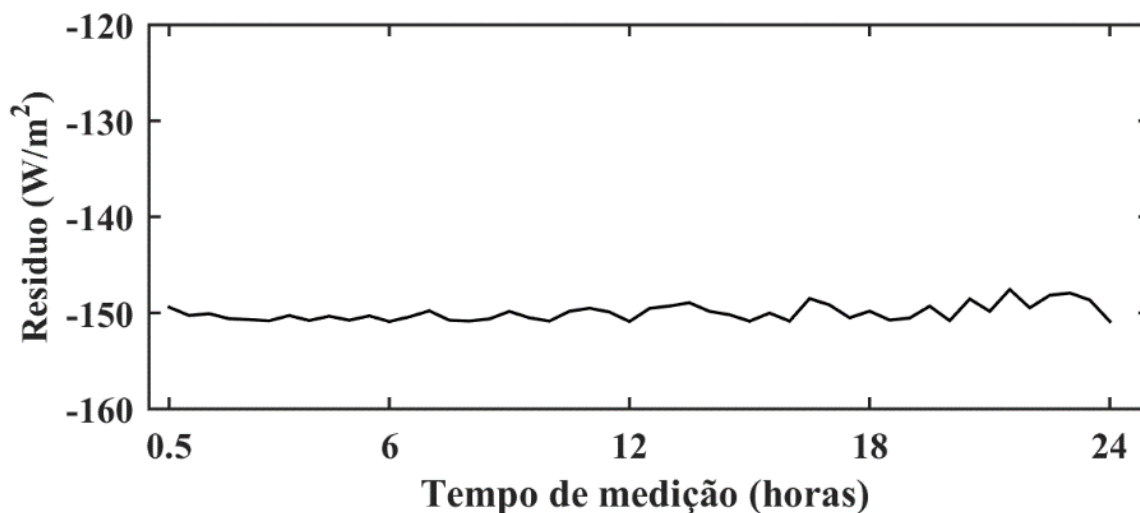
2,00 metros, esses resíduos diminuem (Figura 5.5). Ainda, observa-se que o aumento do tempo de medição teve pouco efeito no desempenho do sistema (Figura 5.6).

Figura 5.5. Variação dos resíduos de quantificação de fluxo de calor com a variação do espaçamento.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 5.6. Variação dos resíduos de quantificação de fluxo de calor com a variação do tempo de medição.



Fonte: elaborado pelo autor.

Para buscar compreender esse comportamento dos resíduos, foi avaliado quais os fenômenos de transporte de calor contidos na equação (4.2) teve maior importância no modelo simulado. Essa avaliação foi efetuada a partir da integral do fluxo ou armazenamento de calor de cada termo integrado para todo o período de análise. Nesta avaliação, verifica-se que o 2º termo da condução $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial U_c}{\partial z}\right)$ contabiliza para grande parte (68%) do transporte de calor simulado. Ainda, observa-se que esse

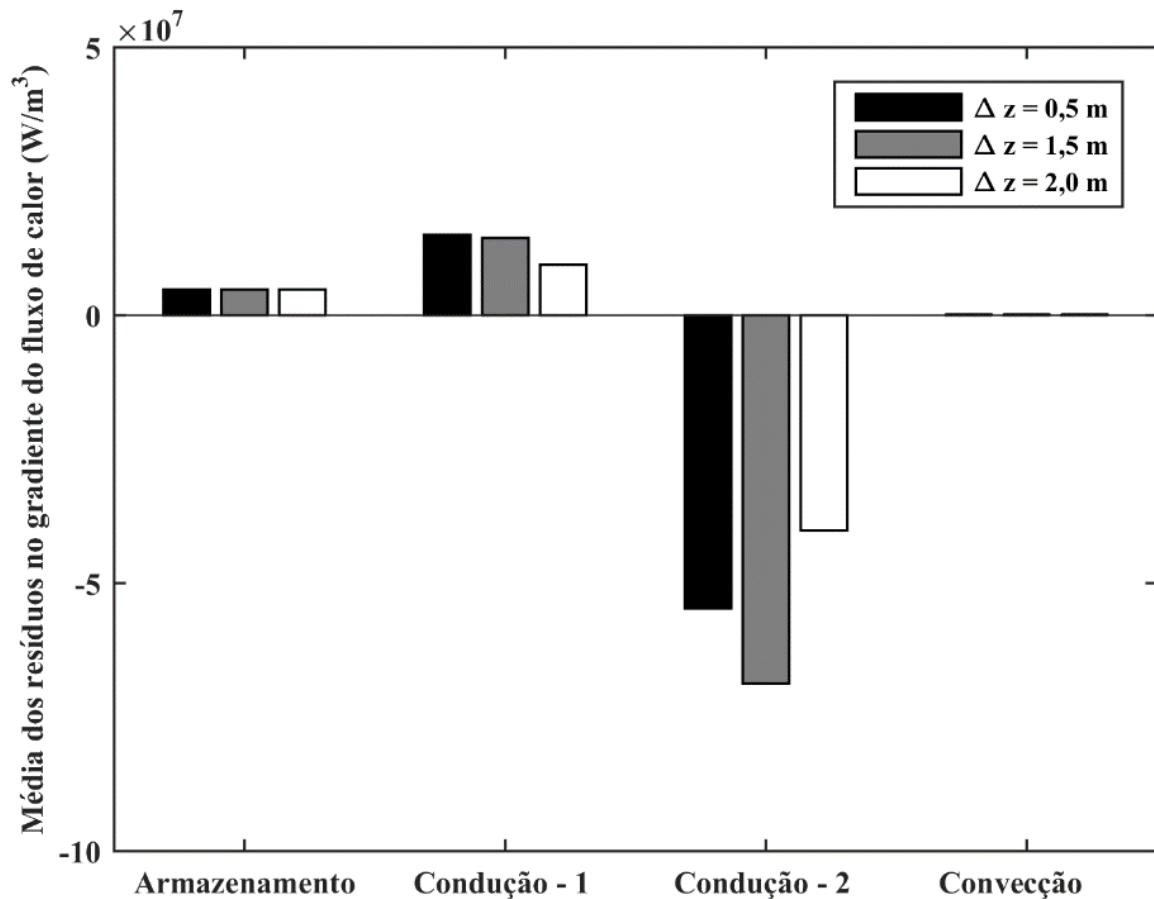
é o único termo cujo desempenho da medição foi afetado com o aumento do espaçamento dos sensores (Figura 5.7).

Tabela 5.1. Importância de cada termo da equação (4.4) no transporte de calor.

Armazenamento	Condução 1	Condução 2	Convecção
$C \frac{\partial T_c}{\partial t}$	$\lambda \frac{\partial^2 T_c}{\partial z^2}$	$\frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial T_c}{\partial z}$	$C_w v_w \frac{\partial T_c}{\partial z}$
3,80%	28,12%	67,96%	0,12%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.7. Variação da média dos resíduos dos fluxos de calor para os componentes de armazenamento, de 1º e de 2º termo da condução e de convecção, para sistemas com espaçamento de sondas de 0,5 m, 1,5 m e 2,0 m.

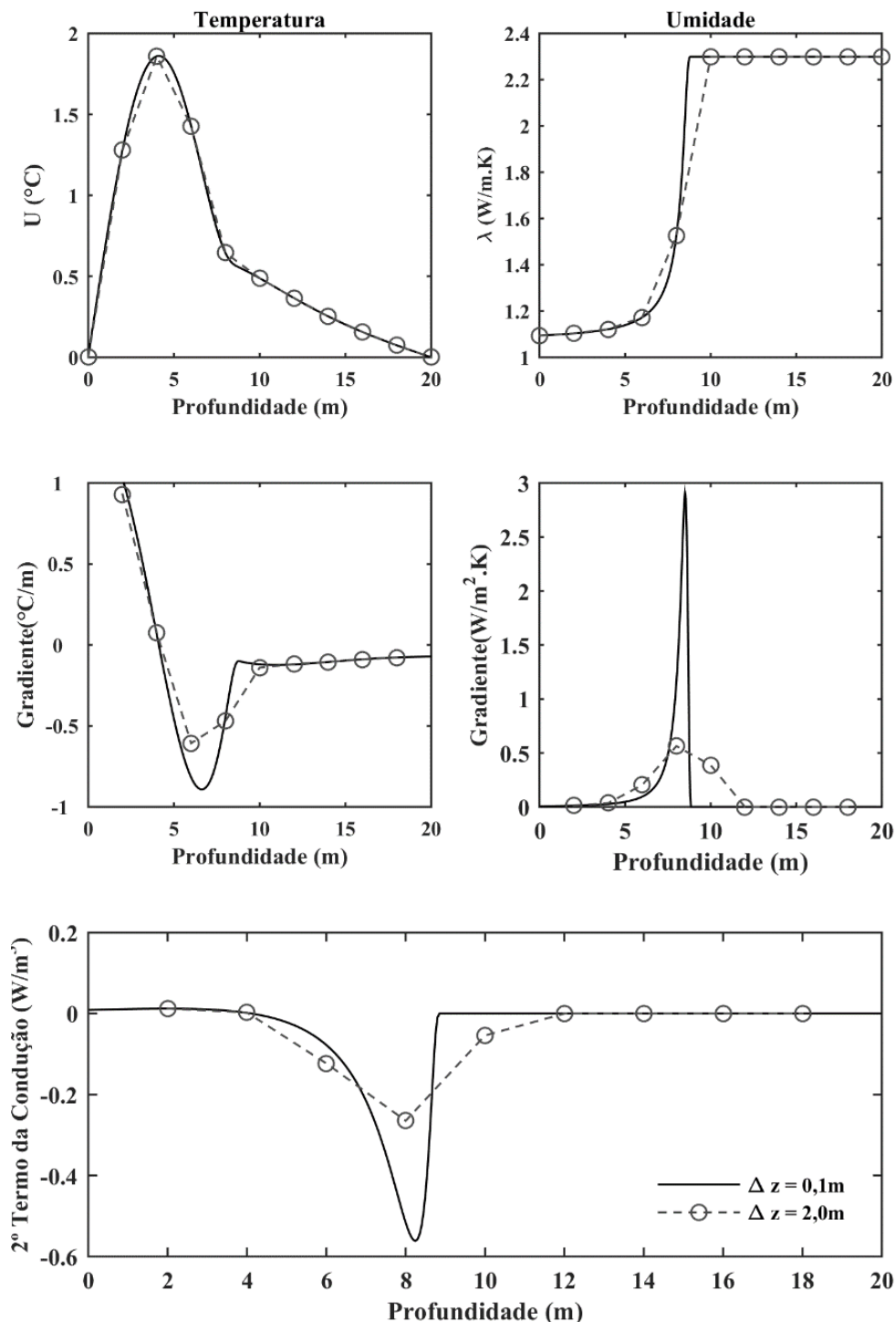


Fonte: Elaborado pelo autor.

As dificuldades de medição do 2º termo da condutividade devem-se principalmente às características das curvas de gradiente condutividade hidráulica. Essas curvas apresentam picos bem acentuados na zona capilar. Há uma dificuldade em se medir adequadamente os valores de gradiente de temperatura e umidade. Ainda, uma vez que a posição desses picos no modelo simulado se coincide, essa dificuldade se manifesta no cálculo dos valores do 2º termo da condução (Figura 5.8).

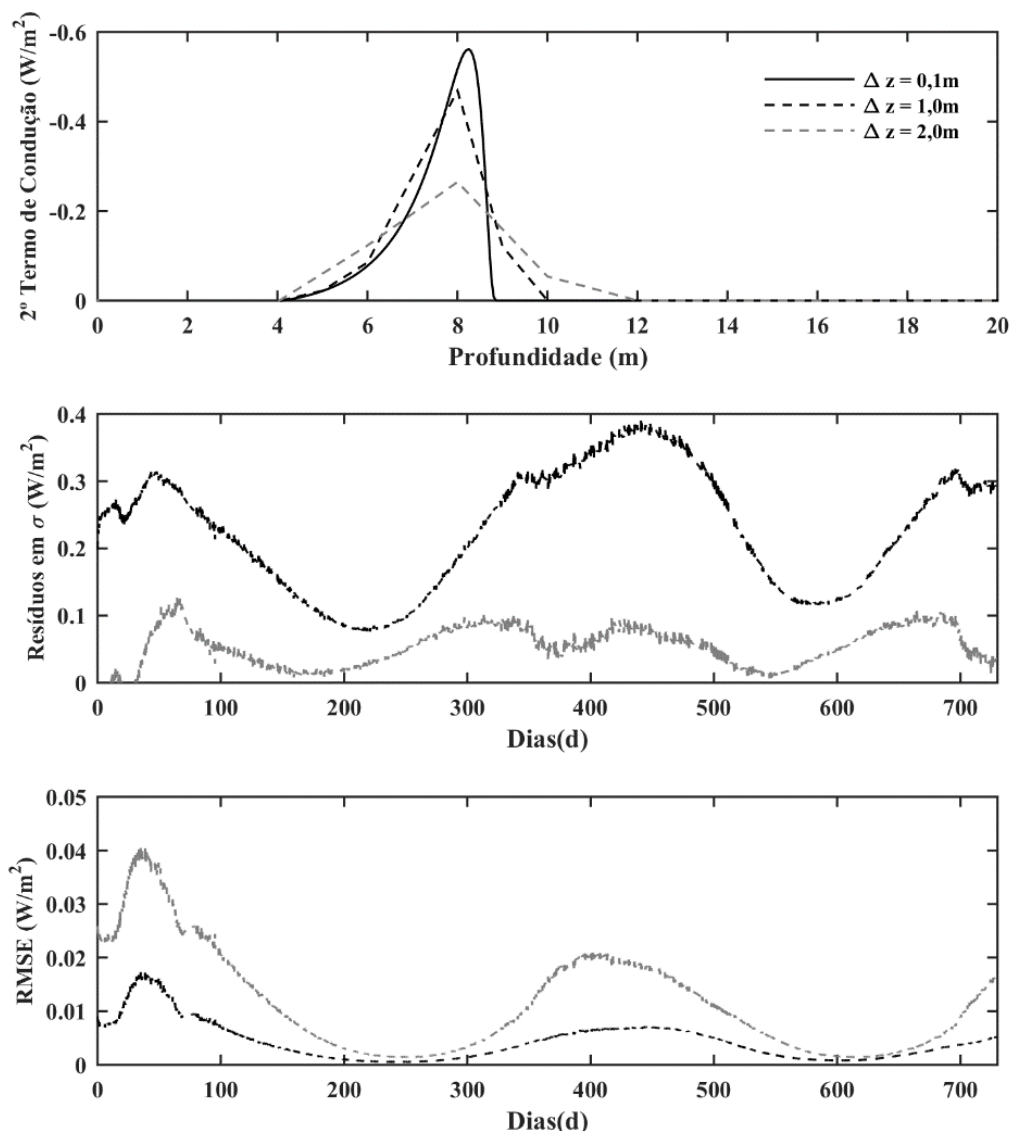
O formato da curva do fluxo de calor pelo 2º termo da condução justifica a diminuição dos resíduos para valores de espaçamento maiores a 1,50 metros. Para compreendê-los, foi realizada uma análise do desvio desse 2º termo para espaçamentos de 1,0 e 2,0 metros quando comparado à curva de espaçamento de 0,1 metro. Essa análise foi realizada a partir de uma interpolação linear dos pontos de medição de modo a simular os cálculos do método de integração trapezoidal, conforme apresentado na Figura 5.9. Para tal, os valores das curvas foram interpolados em pontos igualmente espaçados de 0,1 m. Esses valores interpolados foram comparados com os valores medidos no sistema de 0,1m de espaçamento. Como resultado, observa-se que os pontos interpolados para espaçamentos de 1,0 metros apresentaram erros quadráticos sempre inferiores aos de espaçamentos de 2,0 metros. Ao serem calculadas as integrais das curvas, no entanto, observa-se que, para espaçamentos de 2,00 metros, o calor medido se aproximou mais da integral das curvas de 0,1m do que quando comparado para espaçamentos 1,00 metro. Isto é devido à dificuldade do algoritmo em captar os picos da curva, e, mais significativamente, a assimilar a queda abrupta da curva na zona saturada. Como na zona saturada não há mais variação da umidade, os valores de condutividade térmica permanecem constantes, e os valores de gradiente de variação $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial z}\right)$ se tornam nulos. Assim, por mais que o algoritmo tenha a tendência de não capturar os picos da curva em toda sua intensidade, ele acaba por superestimar os valores de calor liberado quando utilizado o método da integração trapezoidal. Quando utilizado espaçamentos de 2,0 metros, no entanto, o algoritmo subestima os valores de gradiente, e ameniza os erros na quantificação de calor.

Figura 5.8. Variação dos valores de temperatura, condutividade térmica, e gradiente do fluxo de calor pelo 2º termo da condução. O tempo utilizado para essa apresentação foi de 0,5 ano. A curva tracejada representa os valores assimilados pelo algoritmo para uma configuração de espaçamento de 2,0 metros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.9. Curvas modeladas e de medição do fluxo de calor do 2º termo da condução, curvas de erros na mensuração do fluxo de calor total liberado no solo e raiz do erro médio quadrado (RMSE) dos pontos interpolados nas curvas.

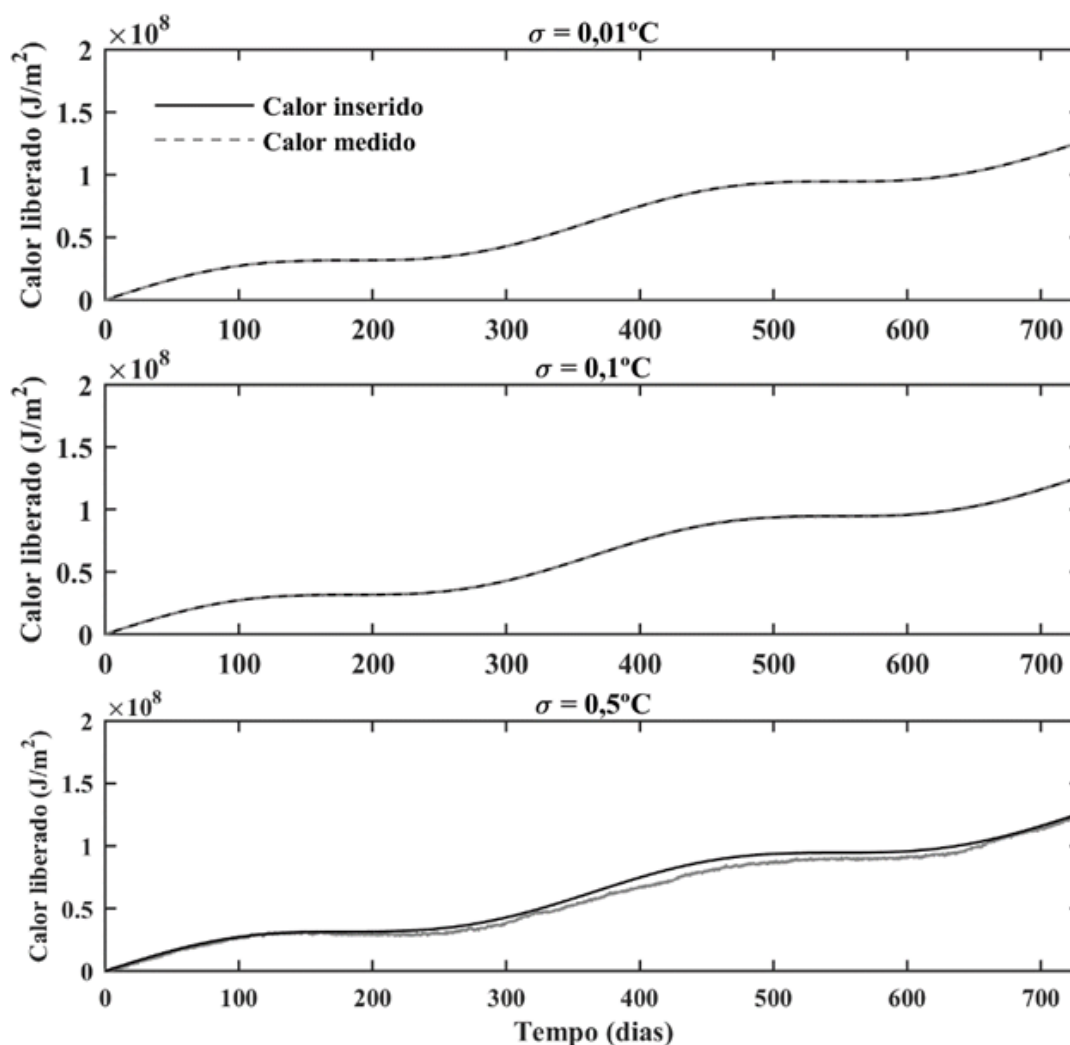


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.3. Efeitos de erros de medição na quantificação do calor

Foram simulados os efeitos dos erros de medição na quantificação de calor. Esses erros foram simulados como erros amostrados de uma curva normal de média 0. O desvio padrão foi variado para observar seus efeitos nos desvios na quantificação do calor. Como pode ser observado na Tabela 5.2, a variação do desvio padrão acarreta erros significativos na medição. No entanto, esses erros aleatórios se balanceiam, de tal forma que após o período modelado, o algoritmo calcule o calor total liberado similia ao calor inserido como entrada do modelo.

Figura 5.10. Erros na quantificação do fluxo calor liberado devido às incertezas na medição da temperatura.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.2. Efeito das incertezas da medição da temperatura nos erros de medição de fluxo de calor

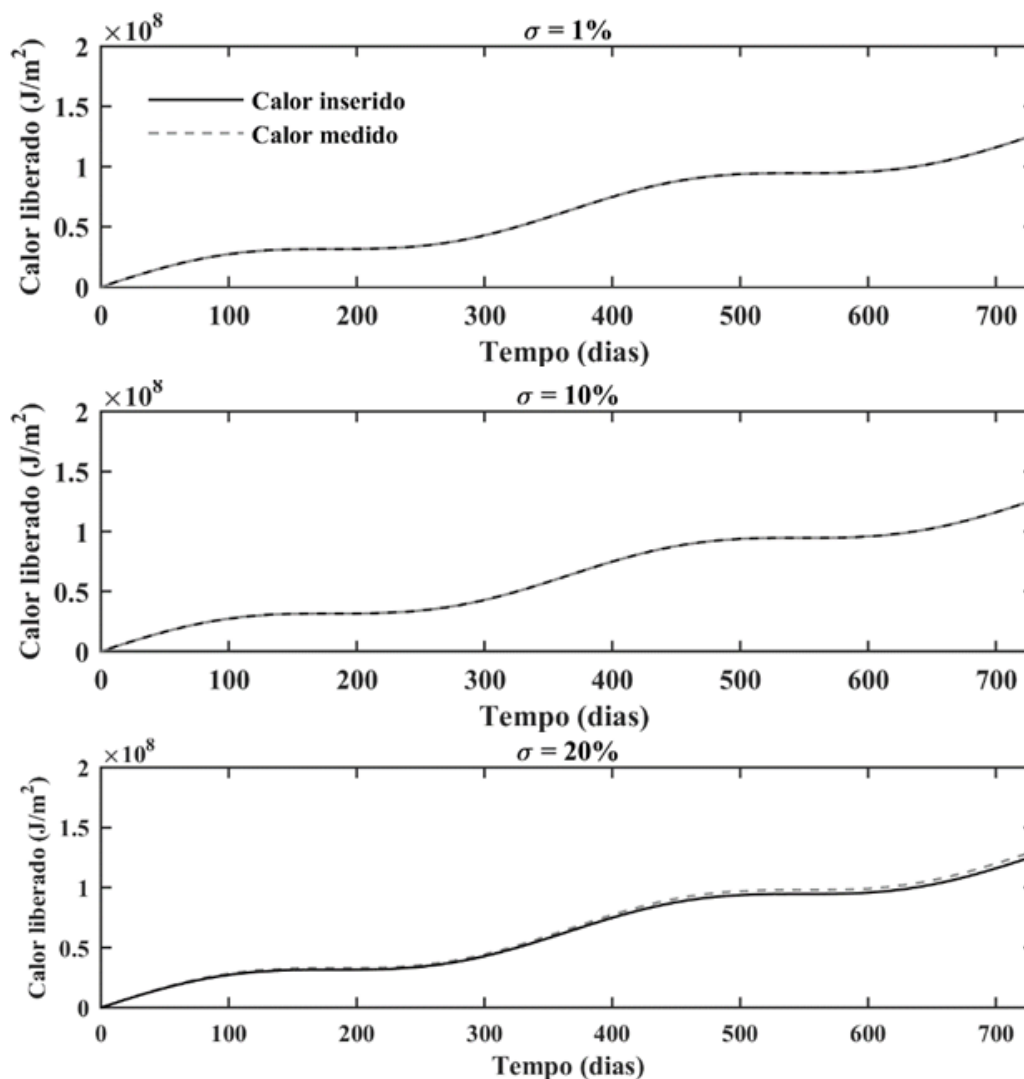
Desvio padrão na temperatura	0,01 °C	0,1 °C	0,5 °C
Desvio dos erros de medição do fluxo de calor (J.m ⁻² .s ⁻¹)	0,185	18,2	462
Erro percentual de medição do fluxo total de calor (%)	0,06	0,34	1,84

Fonte: elaborado pelo autor.

Em seguida, foram verificados os efeitos de erros na medição da umidade sobre a quantificação do fluxo de calor, igualmente representados por desvios randômicos de distribuição normal com média zero. Conforme pode ser observado na Figura 5.11, erros normalizados de até 20% na mensuração da umidade tiveram um efeito muito baixo na precisão e acurácia do modelo. De forma geral, o algoritmo

mensurou um calor total liberado de aproximadamente 130 MJ/m^2 , cerca de 3% superior ao calor inserido como entrada do modelo.

Figura 5.11. Erros na quantificação do calor liberado devido às incertezas na medição da umidade.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.3. Efeito das incertezas da medição da umidade nos erros de medição de fluxo de calor

Desvio padrão na temperatura	1 %	10 %	20 %
Desvio dos erros de medição do fluxo de calor ($\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	0,002	0,171	0,71
Erro percentual de medição do fluxo de calor após o tempo de medição (%)	0,07	0,10	3,31

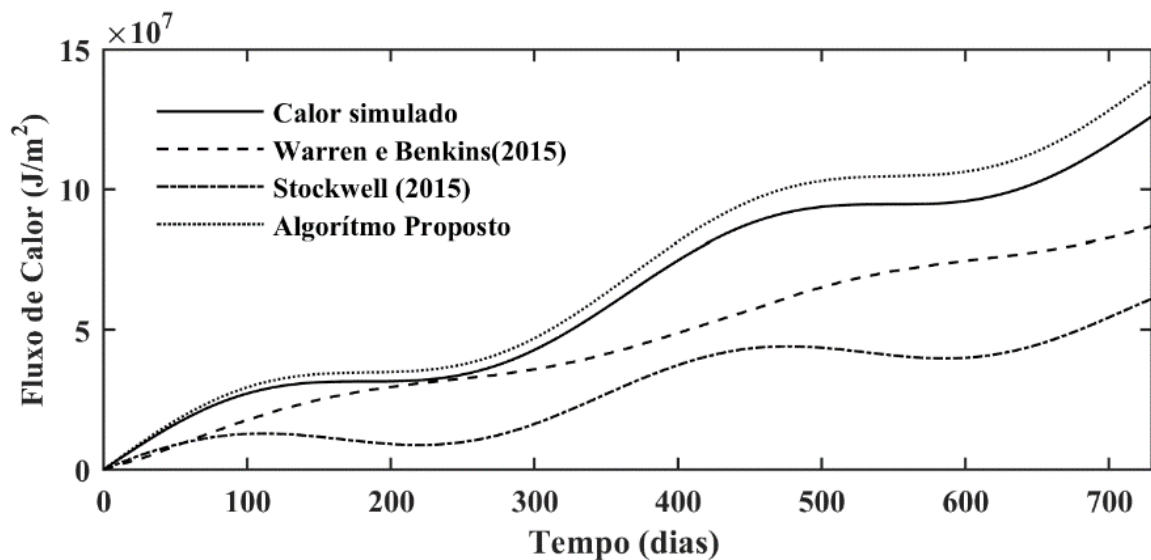
Fonte: elaborado pelo autor.

5.3.1. Comparação com outros modelos da bibliografia

Comparando o algoritmo desenvolvido com os algoritmos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015), foi observado que, de maneira geral, o algoritmo aqui

desenvolvido foi capaz de medir o calor liberado com maior precisão, subestimando em cerca de 10% o calor inserido. Já os algoritmos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015) captaram apenas 30 e 51% do calor inserido, respectivamente. Observa-se que mesmo sem considerar o termo armazenamento o algoritmo de Warren e Bekins (2015) se aproximou mais do calor inserido do que o de Stockwell (2015). Ressalta-se que deve se ter cautela na presente comparação, tendo em vista que o modelo proposto e o modelo de geração de temperaturas sintéticas partem da mesma equação e mesma metodologia de resolução numérica. Ainda assim, fica nítida a importância do algoritmo considerar a variação vertical das propriedades térmicas no solo para a quantificação correta do calor liberado (Figura 5.12).

Figura 5.12. Variação no calor acumulado real e calor medido pelos 03 algoritmos analisados.



Fonte: elaborado pelo autor.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A depleção natural na zona da fonte (NSZD – *Natural Source Zone Depletion*) em muitos casos pode ser mais eficiente, sustentável e econômica que métodos tradicionais de remediação ativa do LNAPL, principalmente em áreas de baixo risco, como vem sendo demonstrado nos EUA. A ampla aplicação da NSZD está diretamente relacionada com a eficiência dos processos naturais de atenuação do LNAPL. O desenvolvimento de novas técnicas de baixo custo para demonstrar a eficiência da NSZD é de fundamental importância para fornecer maior credibilidade à metodologia, viabilizando sua aplicação.

Nesse trabalho foi apresentado o desenvolvimento de um novo algoritmo para a quantificação da NSZD por meio do calor gerado nos processos de biodegradação, ou seja, por meio do monitoramento contínuo da temperatura na zona da fonte de contaminação. O principal diferencial deste algoritmo foi a inclusão da variabilidade vertical dos parâmetros térmicos do meio, favorecendo a medição do fluxo de calor e fornecendo maior confiabilidade à formulação desenvolvida.

O algoritmo teve bom desempenho em medir o fluxo de calor simulado no modelo sintético analítico, com propriedades físicas homogêneas e constantes, o que comprova que possui capacidade de medir o fluxo condutivo de calor de forma adequada. Quando realizada a intracomparação, aumentando o estresse com concepções de sistemas com espaçamentos entre sondas de até 2,00 metros, e inseridos erros de medição de temperatura e umidade de até 0,5°C e 20%, respectivamente, observou-se que os resíduos de medição de calor nos 2 anos se limitaram a superestimativa em cerca de 10% do calor liberado.

Observou-se que mesmo com a inserção de erros de medição normalizados de temperatura e umidades significativos (0,5°C e 20%, respectivamente), a precisão do algoritmo foi pouco afetada. Dos fatores avaliados, aquele que mais afetou a precisão do algoritmo foi o espaçamento entre sensores. Isso se deveu por causa do formato das curvas de temperatura e condutividade térmica, principalmente dos seus gradientes. Esses resíduos se deram principalmente na quantificação do 2º termo da condução $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial U_C}{\partial z}\right)$. Uma vez que essa curva apresenta picos e descidas abruptas, o algoritmo superestima o calor liberado nesse termo.

A análise comparativa do algoritmo proposto com os algoritmos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015) revelou que estes mediram apenas 30 e 50% do

calor liberado, respectivamente. Desta forma, esses modelos subestimaram o calor produzido pela biodegradação, subestimando a cinética de atenuação natural da fonte por não levarem em consideração as variações verticais da condutividade térmica. Já o novo algoritmo desenvolvido foi mais eficiente, superestimando em 10% o calor liberado no solo.

Os resultados deste trabalho indicam que o algoritmo desenvolvido pode ser aplicado de forma integrada com estações de monitoramento compostas por uma rede de sensores de temperatura e umidade ao longo da profundidade e, pelo menos, uma estação adicional similar instalada em área representativa. A precisão do processo de determinação da NSZD e, conseqüentemente, a melhora na eficiência do algoritmo, pode ser obtida por meio da avaliação da variação vertical da condutividade térmica na quantificação do calor no solo.

Também foi avaliada, com base no modelo numérico desenvolvido, a importância da medição vertical da condutividade térmica no solo. Os modelos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015), utilizados como referência no presente trabalho, não consideravam a variação da condutividade térmica, e, dessa forma, suprimiam o 2º termo da condução $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial U_c}{\partial z}\right)$. No modelo desenvolvido, fez-se evidente a importância deste termo, responsável por 67% do calor liberado na simulação efetuada. Ressalta-se que deve se ter cautela na presente comparação, tendo em vista que o modelo proposto e o modelo de geração de temperaturas sintéticas partem da mesma equação e mesma metodologia de resolução numérica. De qualquer forma, os resultados aqui indicam a importância da variabilidade desses parâmetros na medição do fluxo de calor no solo.

A aplicação do algoritmo envolve uma série de incertezas que foram apresentadas no presente trabalho. Nesse trabalho foram avaliadas as sensibilidades das variáveis temperatura e umidade na precisão da medição do calor. Buscou-se também entender os principais fatores que devem ser levados em consideração na sua aplicação. No entanto, o solo é um meio complexo, heterogêneo e sujeito a uma série de efeitos externos. Com base nas conclusões obtidas neste trabalho recomendam-se os seguintes desenvolvimentos para os trabalhos futuros:

- a) Elaborar experimentos em colunas, para obtenção das taxas de NSZD associadas a variáveis tais quais: produto derramado, taxas de recarga, temperatura do solo, entre outros.

- b) Elaborar experimentos controlados para identificação das frações de carbono mais suscetíveis à NSZD e suas respectivas cinéticas de biodegradação.
- c) Aplicar o algoritmo a casos reais de contaminação em áreas operacionais de derivados de petróleo.

Os resultados desse trabalho sugerem que o modelo desenvolvido pode ser aplicado de forma integrada com estações de monitoramento compostas por uma rede de sensores de temperatura e umidade ao longo da profundidade e, pelo menos, uma estação adicional similar instalada em área de background representativa. A precisão do processo de determinação da NSZD e, conseqüentemente, a melhoria da eficiência do modelo, pode ser obtida por meio da avaliação da variação vertical da condutividade térmica na quantificação do calor no solo.

Como trabalhos futuros, as próximas etapas do desenvolvimento deste estudo buscarão validar o modelo desenvolvido com dados de campo adquiridos a partir da instrumentação que está sendo desenvolvida para o monitoramento contínuo do fluxo de calor, com o objetivo de quantificar as taxas de NSZD em unidades operacionais terrestres da indústria do petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMOS, R. T.; BEKINS, B. A.; DELIN, G. N.; COZZARELLI, I. M.; BLOWES, D. W.; KIRSHTEIN, J. D. Methane oxidation in a crude oil contaminated aquifer: Delineation of aerobic reactions at the plume fringes. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 125, n. 1–4, p. 13–25, 2011.
- AMOS, R. T.; MAYER, K. U. Investigating Ebullition in a Sand Column Using Dissolved Gas Analysis and Reactive Transport Modeling. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 17, p. 5361–5367, 2006.
- ANDERSON, M.; WOESSNER, W. W.; HUNT, R. **Applied Groundwater Modeling, Second Edition: Simulation of Flow and Advective Transport**.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D-6025-96 - Standard Guide for Developing and Evaluating Ground-Water Modeling Codes** West Conshohocken, PA, 2002.
- BAEDECKER, M. J.; EGANHOUSE, R. P.; BEKINS, B. A.; DELIN, G. N. Loss of volatile hydrocarbons from an LNAPL oil source. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 126, n. 3–4, p. 140–152, 2011.
- BEAR, J.; CHENG, A. H.-D. **Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010. v. 10
- BEKINS, B. A.; HOSTETTLER, F. D.; HERKELRATH, W. N.; DELIN, G. N.; WARREN, E.; ESSAID, H. I. Progression of methanogenic degradation of crude oil in the subsurface. **Environmental Geosciences**, v. 12, n. 2, p. 139–152, jun. 2005.
- BRUSSEAU, M. L.; HATTON, J.; DIGUISEPPI, W. Assessing the impact of source-zone remediation efforts at the contaminant-plume scale through analysis of contaminant mass discharge. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 126, n. 3–4, p. 130–139, 2011.
- BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. **Numerical Analysis**. 9. ed. Boston, MA: Brooks/Cole, 2011.
- CHAPRA, S. C. **Numerical methods for engineers**. 7. ed. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2015.
- CHUNG, S.; HORTON, R. Soil Heat and Water Flow With a Partial Surface Mulch. v. 23, n. 12, p. 2175–2186, 1987.
- CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; DO ROSARIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 8, p. 3422–3429, 15 abr. 2011.
- DE VRIES, D. A. Simultaneous transfer of heat and moisture in porous media. **Transactions, American Geophysical Union**, v. 39, n. 5, p. 909–916, 1958.

ESSAID, H. I.; COZZARELLI, I. M.; EGANHOUSE, R. P.; HERKELRATH, W. N.; BEKINS, B. A.; DELIN, G. N. **Inverse modeling of BTEX dissolution and biodegradation at the Bemidji, MN crude-oil spill site.** v. 67

ESSAID, H. I.; BEKINS, B. A.; HERKELRATH, W. N.; DELIN, G. N. Crude oil at the Bemidji site: 25 years of monitoring, modeling, and understanding. **Ground Water**, v. 49, n. 5, p. 706–726, 2011.

GARG, S.; NEWELL, C. J.; KULKARNI, P. R.; KING, D. C.; ADAMSON, D. T.; RENNO, M. I.; SALE, T. Overview of Natural Source Zone Depletion: Processes, Controlling Factors, and Composition Change. **Groundwater Monitoring and Remediation**, v. 37, n. 3, p. 62–81, 2017.

HILLEL, D. Soil Temperature and Heat Flow. In: **Fundamentals of Soil Physics.** Amherst, Massachusetts: Academic Press, 1980.

HORTON, R.; WIERENGA, P. J.; NIELSEN, D. R. Evaluation of Methods for Determining the Apparent Thermal Diffusivity of Soil Near the Surface. **Soil Science Society of America Journal**, v. 47, n. 1, p. 25, 1983.

HUA, F.; WANG, H. Q. Uptake and trans-membrane transport of petroleum hydrocarbons by microorganisms. **Biotechnology and Biotechnological Equipment**, v. 28, n. 2, p. 165–175, 2014.

IRIANNI-RENNO, M.; AKHBARI, D.; OLSON, M. R.; BYRNE, A. P.; LEFÈVRE, E.; ZIMBRON, J.; LYVERSE, M.; SALE, T. C.; DE LONG, S. K. Comparison of bacterial and archaeal communities in depth-resolved zones in an LNAPL body. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n. 7, p. 3347–3360, 2016.

ITRC. **Evaluating Natural Source Zone Depletion at Sites with LNAPLITRC Technology Overview.**]. Disponível em: <papers2://publication/uuid/2AD4AB04-27B1-4EFC-BEBB-87B4DC0F8127%5Cpapers2://publication/uuid/464D2843-F4BF-4886-8C8E-F5CAB389D67C>.

JOHNSON, P.; LUNDEGARD, P.; LIU, Z. Source zone natural attenuation at petroleum hydrocarbon spill sites - I: Site-specific assessment approach. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 26, n. 4, p. 82–92, 2006.

KULKARNI, P. R.; KING, D. C.; MCHUGH, T. E.; ADAMSON, D. T.; NEWELL, C. J. Impact of Temperature on Groundwater Source Attenuation Rates at Hydrocarbon Sites. **Groundwater Monitoring and Remediation**, v. 37, n. 3, p. 82–93, 2017.

LUNDEGARD, P. D.; JOHNSON, P. C. Source Zone Natural Attenuation at Petroleum Hydrocarbon Spill Sites—II: Application to a Former Oil Field. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v. 26, n. 4, p. 93–106, 2006.

MACKAY, D. M.; CHERRY, J. A. Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 6, p. 630–636, 1989.

MCCOY, K.; ZIMBRON, J.; SALE, T.; LYVERSE, M. Measurement of Natural Losses of LNAPL Using CO₂ Traps. **Groundwater**, v. 53, n. 4, p. 658–667, 2015.

NEWELL, C. J.; ACREE, D. A.; RANDALL, R. R.; HULING, S. G. Light Nonaqueous Phase Liquids. **Ground Water Issue**, p. 1–28, 1995.

NG, G.-H. C.; BEKINS, B. A.; COZZARELLI, I. M.; BAEDECKER, M. J.; BENNETT, P. C.; AMOS, R. T.; HERKELRATH, W. N. Reactive transport modeling of geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN. **Water Resources Research**, v. 51, p. 4156–4183, 2015.

NG, G. H. C.; BEKINS, B. A.; COZZARELLI, I. M.; BAEDECKER, M. J.; BENNETT, P. C.; AMOS, R. T. A mass balance approach to investigating geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 164, p. 1–15, 2014.

NRC - NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Natural Attenuation for Groundwater Remediation**. Washington, D.C.

NRC - NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Alternatives for Managing the Nation's Complex Contaminated Groundwater Sites**. Washington, D.C.: The National Academies Press, 2013.

NÚCLEO RESSACADA DE PESQUISAS EM MEIO AMBIENTE - REMA;
LABORATÓRIO DE INSTRUMENTAÇÃO E AUTOMAÇÃO DE ENSAIOS - LIAE.
Ferramentas de Monitoramento e Quantificação da Depleção da Massa de Hidrocarbonetos de Petróleo em Fontes de Contaminação para o Apoio no Encerramento de Casos de Contaminação Florianópolis Laboratório de Instrumentação e Automação de Ensaio, , 2017.

REN, T.; OCHSNER, T. E.; HORTON, R. Development of Thermo-Time Domain Reflectometry for Vadose Zone Measurements. **Vadose Zone Journal**, v. 2, n. 4, p. 544–551, 2003.

SAITO, H.; ŠIMŮNEK, J.; MOHANTY, B. P. Numerical Analysis of Coupled Water, Vapor, and Heat Transport in the Vadose Zone. **Vadose Zone Journal**, v. 5, n. 2, p. 784, 2006.

SHIOZAWA, S.; CAMPBELL, G. S. Soil thermal conductivity. **Remote Sensing Reviews**, v. 5, n. 1, p. 301–310, 1990.

SIHOTA, N. J. **Novel approaches for quantifying Source Zone Natural Attenuation of fossil and alternative fuels**. The University of British Columbia, 2014.

SIHOTA, N. J.; SINGURINDY, O.; MAYER, K. U. CO₂ -Efflux Measurements for Evaluating Source Zone Natural Attenuation Rates in a Petroleum Hydrocarbon Contaminated Aquifer. v. 45, n. 2, p. 482–488, 2011.

SOGA, K.; PAGE, J. W. E.; ILLANGASEKARE, T. H. A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 110, n. 1–3, p. 13–27, 2004.

STOCKWELL, E. B. **Continuous NAPL loss rates using subsurface temperatures**. [s.l.] Colorado State University, 2015.

SUTHERSAN, S.; KOONS, B.; SCHNOBRICH, M. Contemporary management of sites with petroleum LNAPL presence. **Groundwater Monitoring and Remediation**, v. 35, n. 1, p. 23–29, 2015.

SWEENEY, R. E.; RIRIE, G. T. Temperature as a tool to evaluate aerobic biodegradation in hydrocarbon contaminated soil. **Groundwater Monitoring and Remediation**, v. 34, n. 3, p. 41–50, 2014.

THOMAS, J. W. **Numerical Partial Differential Equations: Finite Difference Methods**. [s.l.: s.n.].

TRACY, M. K. **Method Comparison for Analysis of LNAPL Natural Source Zone Depletion Using CO₂ Fluxes**. [s.l.] Colorado State University, 2015.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS. **National Water Information System**.

VAN GENUCHTEN, M. T. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils¹. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 5, p. 892, 1980.

WARREN, E.; BEKINS, B. A. Relating subsurface temperature changes to microbial activity at a crude oil-contaminated site. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 182, p. 183–193, 2015.

WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. **Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface**. New York, NY: John Wiley & Sons, 1999.

Apêndice I – Descrição do algoritmo proposto para o cálculo do calor liberado

```

function [q_calc,q_armz,q_cond1,q_cond2,q_conv, sigma_calc] =...
    algoritmo_completo(U,z,t,C_v,C_w,Cond_T,v)
% algoritmo_completo: algoritmo proposto no presente trabalho

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% INPUTS
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% U - Matriz de temperatura (i x k)
% z - Vetor profundidade (i x 1)
% t - Vetor tempo (1 x k)
% C_v - Calor específico do solo (i x k)
% C_w - Calor específico da água (1 x 1)
% C_v - Condutividade térmica do solo (i x k)
% v - Velocidade vertical da água (i x k)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% OUTPUTS
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% q_calc – gradiente do fluxo de calor para todas as profundidades e intervalos temporais (i
x k-1) - unidade kJ.m-3.s-1
% q_arm - densidade de calor armazenado para todas as profundidades e intervalos
temporais (i x k-1) - unidade kJ.m-3.s-1
% q_cond1 - gradiente do fluxo de calor transmitido pelo 1º termo da condução para todas
as profundidades e intervalos temporais (i x k-1) - unidade kJ.m-3.s-1
% q_cond2 - gradiente do fluxo de calor transmitido pelo 2º termo da condução para todas
as profundidades e intervalos temporais (i x k-1) - unidade kJ.m-3.s-1
% q_conv - gradiente do fluxo de calor transmitido pela convecção para todas as
profundidades e intervalos temporais (i x k-1) - unidade kJ.m-3.s-1
% sigma_calc – fluxo de calor medido na estação - unidade kJ.m-2.s-1
% Variáveis auxiliares
% Calcula a variacao espacial delta z
dz_3_1 = round((z(3:end)-z(1:end-2))*100)/100; % entre nó k-1 e k+1
dz_3_2 = round((z(3:end)-z(2:end-1))*100)/100; % entre nó k e k+1
dz_2_1 = round((z(2:end-1)-z(1:end-2))*100)/100; % entre nó k-1 e k
dt = t(2)-t(1); % Variacao temporal
n_z = length(z); % Numero de nós
n_t = length(t); % Número de espaços temporais

% Rotina para o cálculo de U_t
U_t = (U(2:end-1,2:end)-U(2:end-1,1:end-1))/dt;
% Rotina para o cálculo de U_z
U_z = bsxfun(@rdivide,U(3:end,2:end)-U(1:end-2,2:end)+U(3:end,1:end-1)-U(1:end-2,1:end-
1),dz_3_1);
% Rotina para o cálculo de lbd_z
Cond_T_z = bsxfun(@rdivide,Cond_T(3:end,2:end)-Cond_T(1:end-2,2:end)+...
    Cond_T(3:end,1:end-1)-Cond_T(1:end-2,1:end-1),dz_3_1);
% Rotina para o cálculo de lambda
Cond_T_i_k = (Cond_T(2:end-1,2:end)+Cond_T(2:end-1,1:end-1))/2;
% Rotina para o calculo de U_zz
% U_zz no passo de tempo atual
U_zz_1 = bsxfun(@rdivide,U(3:end,2:end)-U(2:end-1,2:end),dz_3_2.*dz_3_1)-...
    bsxfun(@rdivide,U(2:end-1,2:end)-U(1:end-2,2:end),dz_2_1.*dz_3_1);
% U_zz no passo de tempo posterior
U_zz_2 = bsxfun(@rdivide,U(3:end,1:end-1)-U(2:end-1,1:end-1),dz_3_2.*dz_3_1)...
```

```
-bsxfun(@rdivide,U(2:end-1,1:end-1)-U(1:end-2,1:end-1),dz_2_1.*dz_3_1);  
% U_zz no passo atual  
U_zz = U_zz_1+U_zz_2;  
% Calcula os valores de calor  
q_armz = C_v(2:end-1,2:end).*U_t;  
q_cond1 = -Cond_T_i_k.*U_zz;  
q_cond2 = -Cond_T_z.*U_z;  
q_conv = -C_w*v(2:end-1,:).*U_z;  
% Calculo do calor  
q_calc = q_armz+ q_cond1 + q_cond2 + q_conv;  
  
% Adiciona zero nas extremidades  
q_calc = [zeros(1,n_t-1);q_calc;zeros(1,n_t-1)];  
q_armz = [zeros(1,n_t-1);q_armz;zeros(1,n_t-1)];  
q_cond1 = [zeros(1,n_t-1);q_cond1;zeros(1,n_t-1)];  
q_cond2 = [zeros(1,n_t-1);q_cond2;zeros(1,n_t-1)];  
q_conv = [zeros(1,n_t-1);q_conv;zeros(1,n_t-1)];  
  
% Calcula sigma_calc pelo método trapezoidal  
sigma_calc = trapz(z,q_calc);  
end
```


Apêndice II – Algoritmo utilizado para o modelo analítico

```

function U = modelo_analitico(z,t_calc,alpha,Cond_T)
% modelo_analitico: Modelo analítico de geração de dados de temperatura
% sintético

%%%%%%%%%%%%% INPUTS
%%%%%%%%%%%%%
% z - Vetor profundidade (i x 1)
% t_calc - Vetor tempo (1 x k)
% alpha - Difusividade térmica (i x k)
% Cond_T - Condutividade térmica do solo (i x k)

%%%%%%%%%%%%% OUTPUTS
%%%%%%%%%%%%%
% U - Matriz de temperatura (i x k)

% Acessorios
it_max = 120; % Número máximo de iterações
zf = z(end); % Profundidade final
n_z = length(z); % Numero de nós no grid
n_t = length(t_calc); % Número de espaços temporais
U = zeros(n_z,n_t); % Matriz da temperatura no solo (z,t)
norm_U = zeros(1,it_max); % Matriz do módulo da temperatura no solo (t)

% Calcula a temperatura do solo com base na equação 5.1
% Loop por todas as iterações
for n = 1:it_max,
    % Calcula Lambda_k
    lbd_n = (n*pi()/zf)^2;

    % Calcula oartes da equação 5.1
    f_n1 = exp(-lbd_n*t_calc*alpha);
    f_n2 = sin(sqrt(lbd_n)*z);
    f_n3 = sin(3*sqrt(lbd_n))*(sin(sqrt(lbd_n))-sqrt(lbd_n)...
        *cos(sqrt(lbd_n)))/(sqrt(lbd_n)^3);

    % Calcula o U dessa iteração
    U_prel = bsxfun(@times,9./(10*Cond_T).*f_n2.*f_n3,(1-f_n1)/lbd_n);
    norm_U(n) = norm(U_prel,2);
    % Soma ao U total
    U = U + U_prel;
end

```

Apêndice III – Algoritmo utilizado para o modelo numérico

```

function U = modelo_numerico(z,t,Q_z,C_w,C_v,Cond_T,v,U_0)
% modelo_numerico: modelo de geração dos dados sintéticos

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% INPUTS
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% z - Vetor profundidade (i x 1)
% t - Vetor tempo (1 x k)
% Q_z - Matriz calor de entrada (i x k-1)
% C_w - Calor específico da água (1 x 1)
% C_v - Calor específico do solo (i x k)
% v - Velocidade vertical da água (i x k)
% U_0 - Matriz de temperatura inicial (i-2 x 1)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% OUTPUTS
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% U_0 - Matriz de temperatura para todas as profundidades e intervalos
% temporais (i x k)

% Acessórios de cálculos
dt = t(2)-t(1); % intervalo temporal
dz = z(2)-z(1); % intervalo espacial
n_z = length(z); % número de pontos de profundidade
n_t = length(t); % número de itens de tempo
% Prealoca a matriz U de temperatura
U = zeros(n_z,n_t);
% Para o primeiro tempo, U igual a U_0
U(2:end-1,1) = U_0;
for tt=1:n_t-1,
    % Cria os vetores a1, a2 e a3
    a1 = (C_v(2:end-1,tt)+C_v(2:end-1,tt+1))/(2*dt);

    a2a = Cond_T(3:end,tt)-Cond_T(1:end-2,tt)+Cond_T(3:end,tt+1)-Cond_T(1:end-2,tt+1);
    a2b = v(2:end-1,tt).*C_w;
    a2 = a2a./(4*(dz^2))+ a2b./(2*dz);

    a3 = (Cond_T(2:end-1,tt)+Cond_T(2:end-1,tt+1))/(4*(dz^2));

    % Cria as matrizes M1 e M2
    M1 = zeros(n_z-2,n_z-2); M2 = M1;
    M1(1,1:2) = [-a1(1)+2*a3(1),-a2(1)- a3(1)];
    M1(end,end-1:end) = [a2(end)-a3(end), -a1(end)+2*a3(end)];

    M2(1,1:2) = [a1(1)+2*a3(1), -a2(1)- a3(1)];
    M2(end,end-1:end) = [a2(end)-a3(end), a1(end)+2*a3(end)];

    for kk=2:n_z-3
        M1(kk,kk-1:kk+1) = [a2(kk)-a3(kk), -a1(kk)+2*a3(kk), -a2(kk)-a3(kk)];
        M2(kk,kk-1:kk+1) = [a2(kk)-a3(kk), a1(kk)+2*a3(kk), -a2(kk)-a3(kk)];
    end
end
% Calcula a matriz Y
Y = Q_z(2:end-1,tt)-M1*U_0;
% Calcula U_1, vetor temperatura para o próximo passo temporal
U_1 = M2*Y;

```

```
U(2:end-1,tt+1)= U_1; % Adiciona U_1 na matriz U
% U_1 torna-se a temperatura inicial para o próximo passo temporal
U_0 = U_1;
end
```