

Artigos

Modelo matemático para estimativa da depleção natural de hidrocarbonetos de petróleo a partir de perfis verticais de temperatura

Mathematical model to predict the natural attenuation of petroleum hydrocarbons from vertical soil temperature profiles

Caio Brito Peres¹; Marcio Roberto Schneider¹; Admir José Giachini¹; André Moreira Souza²✉

¹ Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ

✉ caio.bperes@gmail.com, mrs2007@hotmail.com, admir.giachini@gmail.com, andre.moreira@ppe.ufrj.br

Palavras-chave:

NSZD.
LNAPL.
Modelagem numérica.

Keywords:

NSZD.
LNAPL.
Numeric modelling.

Revisado por pares.
Recebido em: 25/02/2019.
Aprovado em: 16/08/2019.

Resumo

Em áreas contaminadas os hidrocarbonetos de petróleo são encontrados na forma de líquido imiscível menos denso que a água (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). Para sua aplicação, é necessária a medição das taxas de NSZD, de forma a demonstrar que a eficácia da 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 e a ocorrência da NSZD. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é apresentar um novo modelo para estimar a depleção da massa de LNAPL em função da variação de temperatura na fonte de contaminação. Com base na geração de dados sintéticos de temperatura do solo, foram comparados os resultados do modelo desenvolvido com os resultados dos modelos propostos por Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015). A análise comparativa revelou que os modelos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015) mediram apenas 30 e 51% do calor na zona da fonte de contaminação, respectivamente. Os resultados da comparação apontam para a importância em se considerar a variação vertical dos parâmetros térmicos do meio poroso na zona da fonte, em particular a condutividade térmica, no cálculo do transporte do calor do solo.

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 demonstrated that soil temperature can be used for measuring NSZD. In this paper, the theoretical data on soil heat transport, related to LNAPL biodegradation rates, is presented. Under this theoretical background, we present a new model. This model accounts for differences on soil thermal properties, with little increments on computational cost. Based on synthetic data generated on a numerical model, we compared the model with those proposed by Warren and Bekins (2015) and Stockwell (2015). A comparative analysis of the Warren and Bekins (2015) and Stockwell (2015) models measured only 30 and 51% of the heat at the source of the contamination, respectively. Results indicate that thermal conductivity vertical variation is an important parameter to consider when measuring NSZD from soil temperature.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v33i3.29505>

1. INTRODUÇÃO

Derramamentos acidentais de petróleo e derivados em solo representam riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Ao ser liberado, parte do produto derramado infiltra no solo e permanece na forma de uma fase imiscível denominada líquido imiscível menos denso que a água (*Liquid Non-Aqueous Phase Liquids - LNAPL*). Em função das características químicas e do volume liberado, o LNAPL pode atuar como uma fonte de contaminação secundária de longo prazo para o solo, água

subterrânea e para o ar atmosférico, considerando a liberação gradual de seus compostos tóxicos (NEWELL *et al.*, 1995; NRC, 2013). O conjunto de processos naturais responsáveis por atuar na remoção das substâncias químicas constituintes do LNAPL incluem, principalmente, a dissolução, biodegradação e volatilização. Em conjunto, esses processos são denominados depleção natural na zona da fonte (*Natural Source Zone Depletion - NSZD*) (ITRC, 2009). Estudos recentes demonstraram que a perda de massa de contaminantes do LNAPL devido à biodegradação superou em duas ordens de

grandeza a perda de massa por dissolução (GARG et al., 2017), sendo a metanogênese o processo dominante de atenuação do LNAPL (NG et al., 2015).

É fato que a eficiência dos processos naturais de atenuação pode superar a eficiência global de sistemas convencionais de remediação do LNAPL baseados em processos físicos de remoção (ITRC, 2009). Desta forma, a NSZD vem sendo aplicada nos EUA como estratégia para encerramento de áreas contaminadas de baixo risco, como pode ser observado nos protocolos elaborados por ITRC (2009) e Farhat et al. (2012). Neste sentido, a mensuração das taxas de NSZD consiste em um procedimento fundamental para demonstrar a eficiência da técnica. Os métodos comumente empregados na quantificação da NSZD utilizam-se da medição do fluxo de gases CO_2 e CH_4 na zona da fonte, principais produtos da biodegradação do LNAPL (WARREN et al., 2014). Recentemente, estudos demonstraram que a oxidação do gás metano produzido na metanogênese causa efeito mensurável sobre a temperatura da zona da fonte (SWEENEY; RIRIE, 2014; WARREN; BEKINS, 2015). Os acréscimos de temperatura poderiam ser inclusive utilizados para o cálculo da NSZD, como os métodos apresentados por Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015). Apesar de se tratarem de esforços iniciais, a avaliação da temperatura apresentou resultados próximos dos obtidos por meio dos métodos tradicionais de medição do fluxo de gases.

Mesmo as evidências científicas indicando que o acréscimo da temperatura na região da fonte está associado com a perda de massa devido aos processos de biodegradação do LNAPL, as formulações matemáticas que relacionam a temperatura com a NSZD ainda necessitam ser mais bem exploradas e desenvolvidas. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo apresentar um novo modelo matemático para a estimativa da NSZD a partir da mensuração da temperatura originada dos processos naturais de biodegradação. Esse desenvolvimento parte de uma revisão bibliográfica sobre os principais fatores físicos de geração, transporte e transformação dos gases produzidos na biodegradação do LNAPL, da física do transporte de calor no solo e das

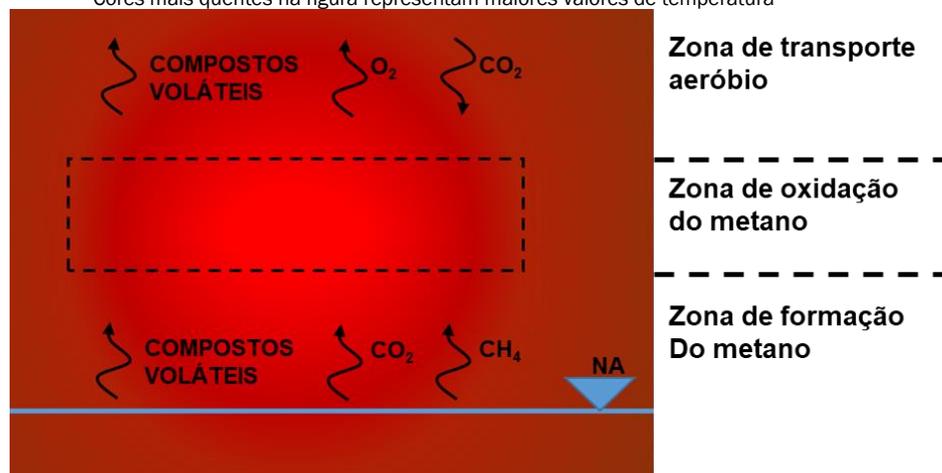
conclusões obtidas nos trabalhos supracitados. O desempenho do modelo proposto será comparado aos demais modelos disponíveis com base em dados sintéticos de temperatura, gerados com base em um modelo do transporte do calor no solo. A finalidade deste artigo é contribuir para o desenvolvimento de ferramentas mais eficientes, econômicas e sustentáveis para o gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Processos de Geração de Calor na Zona da Fonte

Nos processos de NSZD a metanogênese é o principal mecanismo responsável pela biodegradação do LNAPL (GARG et al., 2017; NG et al., 2015). Os processos metanogênicos têm como produto os gases CH_4 e CO_2 . Os gases são transportados através do solo em direção à atmosfera, principalmente por meio de transporte difusivo, em função do gradiente de concentração no perfil vertical da zona vadosa (JOHNSON; LUNDEGARD; LIU, 2006; SIHOTA; SINGURINDY; MAYER, 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 faixas conforme a natureza dos fenômenos de transporte e degradação dos gases (GARG et al., 2017; IRIANNI-RENNO et al., 2016). A faixa inferior, nas imediações do lençol freático até o limite da franja capilar, local que apresenta maior saturação de LNAPL, é denominada zona de formação de metano. Essa zona é caracterizada pela formação de CO_2 e CH_4 devido à ocorrência da metanogênese direta do LNAPL nos poros ou dos compostos dissolvidos na água subterrânea. O CH_4 e CO_2 gerados migram para a atmosfera através da 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 completa do CH_4 a CO_2 . Acima dessa zona está localizada a zona de transporte aeróbio, caracterizada pelo fluxo de CO_2 em sentido à atmosfera e pelo fluxo contrário de O_2 . A Figura 1 apresenta as zonas e os fluxos de gases relacionados à NSZD.

Figura 1 - Modelo conceitual do fluxo vertical de gases e distribuição de temperatura na zona da fonte. Cores mais quentes na figura representam maiores valores de temperatura

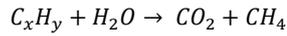


Fonte: Elaborado pelo autor

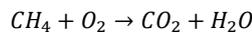
A oxidação do gás metano na zona de oxidação de metano causa um efeito mensurável na temperatura da zona da fonte

de até 4°C (GARG et al., 2017), o que motivou o uso da temperatura para quantificar a NSZD. Esse método se baseia

na estimativa do fluxo de calor resultante da oxidação de metano, a partir do gradiente de temperatura, e é relacionado ao volume de produto liberado por meio de relações termodinâmicas (SWEENEY; RIRIE, 2014). Desta forma, o método permite a quantificação da taxa de biodegradação a um baixo custo. Para a obtenção do calor liberado devido à biodegradação utiliza-se a diferença entre as entalpias de formação (ΔH_0) do reagente e do produto. Em geral, hidrocarbonetos presentes no LNAPL são biodegradados via metanogênese conforme a seguinte reação não balanceada (SWEENEY; RIRIE, 2014):



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



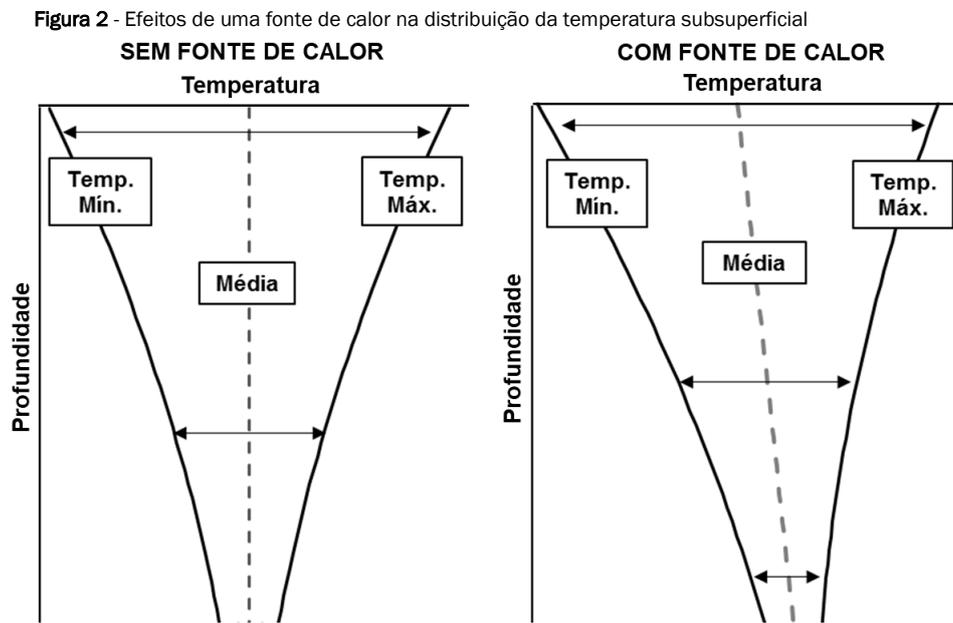
Com base na simplificação de que a população de microrganismos está em estado estacionário, isto é, a taxa de crescimento dos microrganismos é igual a sua taxa de decaimento, a taxa de NSZD pode ser definida por meio da relação direta com a taxa do calor liberado na biodegradação (SWEENEY; RIRIE, 2014), conforme a equação 1:

$$\frac{\partial M_{LNAPL}}{\partial t} = \frac{A_i}{\Delta H_0} \cdot \frac{\partial \sigma_{biod}}{\partial t} \quad (1)$$

Neste caso o M_{LNAPL} é a massa de LNAPL degradada em g, t é o tempo em s, A_i é a área de influência em m^2 , σ_{biod} é o fluxo vertical de calor no solo, em J/m^2 , e ΔH_0 é a variação da entalpia padrão para a oxidação do LNAPL, em J/g . A ΔH_0 é geralmente estimada a partir de um padrão representativo dos constituintes do LNAPL. Nos trabalhos usados como norteadores, Warren e Bekins (2015) utilizaram como base a variação da entalpia do benzeno e octano ($\Delta H_0 = 48 \text{ kJ/g}$) para representar um caso de derramamento de óleo cru, enquanto Stockwell (2015) utilizou o decano ($\Delta H_0 = 47,6 \text{ g/mol}$) para fazer as mesmas inferências. Dessa forma, as taxas de NSZD são calculadas diretamente a partir da taxa do fluxo vertical do calor no solo.

2.2 Fluxo de calor no solo e Propriedades Térmicas no solo

Os fenômenos de troca de calor entre o solo e a atmosfera são geralmente estudados por meio de modelos unidimensionais, capazes de avaliar as variações 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. A presença de uma fonte de calor pode atuar no deslocamento dessa curva (DE VRIES, 1958; SWEENEY; RIRIE, 2014), como pode ser observado na Figura 2.



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

O modelo termodinâmico apresentado a seguir é baseado no modelo de fluxo de calor unidimensional proposto por Saito, Šimůnek e Mohanty (2006). De forma geral, o modelo considera que, para um determinado ponto no solo, as variações de armazenamento de calor são iguais à diferença entre a variação do fluxo de calor e as fontes ou sumidouros de calor, conforme representado pela equação 2:

$$\frac{\partial S_h}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} + q_s \quad (2)$$

onde S_h é o armazenamento térmico no solo (J/m^3), q é a densidade do fluxo de calor ($J/m^3.s$), q_s é a densidade de fonte/sumidouro de calor (J/m^3), t representa o tempo (s). O armazenamento é calculado pela equação 3:

$$\frac{\partial S_h}{\partial t} = C_s \frac{\partial U}{\partial t} + L_w \cdot \rho_w \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3)$$

O primeiro termo à direita da equação representa o armazenamento do calor sensível e o segundo o armazenamento do calor latente. C_s é a capacidade volumétrica térmica ($J/m^3 \cdot ^\circ C$), U é a temperatura em ($^\circ C$), L_w é o calor latente de vaporização da água (J/kg), ρ_w é a densidade de água (kg/m^3), e θ é a fração volumétrica de vapor (-). Quanto ao fluxo de calor, os principais fatores que atuam no solo são a condução térmica (q_{cond}), o transporte convectivo devido ao fluxo de água subterrânea ($q_{conv,w}$), e de vapor ($q_{conv,v}$) e o calor latente do fluxo de vapor (q_L), apresentados respectivamente à direita da equação 4 a seguir:

$$\frac{\partial q}{\partial z} = -\frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial U}{\partial z} + C_w \frac{\partial(U \cdot v_w)}{\partial z} + C_v \cdot \left(\frac{\partial U \cdot v_v}{\partial z} \right) + L_w \cdot \rho_w \cdot v_v \quad (4)$$

onde λ é a condutividade térmica ($J/m \cdot s \cdot K$), v_w é a velocidade de água subterrânea e v_v é a velocidade da fase de vapor. Juntando os termos da Eq. 2, Eq. 3 e Eq. 4, temos a equação 5.

$$C_s \frac{\partial U}{\partial t} + L \cdot \rho \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial U}{\partial z} + C_w \frac{\partial(U \cdot v_w)}{\partial z} + C_v \cdot \left(\frac{\partial U \cdot v_v}{\partial z} \right) + L_w \cdot \rho_w \cdot v_v + q_s \quad (5)$$

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. A capacidade térmica é definida como a variação de calor em uma unidade de massa de solo para a variação em um $1^\circ C$. 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, conforme a equação 6.

$$C_s = \sum \theta_{si} C_{si} + \theta_w C_w + \theta_a C_a \quad (6)$$

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 condutividade térmica (λ) representa a capacidade dos materiais de transmitir calor. Esse parâmetro varia de acordo com a textura, arranjo e constituintes do solo, e apresenta maior variabilidade do que a capacidade térmica (HILLEL, 1980). 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 valores típicos de umidade da zona vadosa (HILLEL, 1980) sendo, geralmente, estabelecidas relações entre seus valor e valores de umidade, tais como aqueles propostos por Chung e Horton (1987).

3. MODELO PROPOSTO

A definição do modelo proposto para o sistema teve como ponto de partida os dois modelos descritos na literatura por Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015). Esses modelos partem de simplificações da equação 5. O modelo 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, descontando os efeitos da temperatura da atmosfera. Os valores médios anuais de temperatura foram avaliados e uma estimativa da velocidade de biodegradação média anual foi obtida. A concepção do modelo de Stockwell (2015) é, por sua vez, mais ambiciosa. Com base em medições contínuas de temperatura do solo, o modelo calcula perdas instantâneas devido à biodegradação do LNAPL. O modelo foi aplicado em cinco áreas. Em quatro delas, foi aplicada uma versão simplificada que considerava apenas os efeitos da condução vertical e convecção horizontal da água no transporte de calor do solo. Stockwell (2015) também aplicou uma versão que contemplava mais fatores para uma das áreas, 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 ao modelo.

A escolha dos termos da equação 5, a serem utilizados no presente estudo, seguiu as conclusões do trabalho de Stockwell (2015). Dessa forma, foram considerados todos os componentes utilizados, com exceção dos termos relacionados ao vapor e à convecção horizontal. Assim, a equação 5 passa a ter a composição da equação 7.

$$C \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial U}{\partial z} \right) - C_w v_w \frac{\partial U}{\partial z} + q_s \quad (7)$$

em que valores de capacidade térmica e condutividade são funções da umidade e v_w é a velocidade vertical da água subterrânea, admitida como o gradiente temporal de variação do nível do lençol freático. Como outras fontes de calor podem atuar no solo, pode-se explicitar o calor liberado devido à biodegradação do LNAPL (q_{biod}) e à fontes ambientais naturais (q_{amb}).

$$C \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial U}{\partial z} \right) - C_w v_w \frac{\partial U}{\partial z} + q_{biod} + q_{amb} \quad (8)$$

A obtenção do calor especificamente devido à biodegradação do LNAPL é possível caso sejam instalados medidores de temperatura em áreas de referência (*background*). A diferença entre o fluxo de calor na fonte (subscrito F) e no background (subscrito $BKGR$) explicita o q_{biod} , conforme apresentado a seguir.

$$C \frac{\partial U_F}{\partial t} - C \frac{\partial U_{BKGR}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial U_F}{\partial z} \right) - C_w v_w \frac{\partial U_F}{\partial z} + q_{biod} + q_{amb} - \left[-\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial U_{BKGR}}{\partial z} \right) - C_w v_w \frac{\partial U_{BKGR}}{\partial z} - q_{amb} \right] \quad (9)$$

Desenvolvendo:

$$C \frac{\partial U_C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial U_C}{\partial z} \right) - C_W v_w \frac{\partial U_C}{\partial z} + q_{biod} \quad (10)$$

Nesse caso U_C corresponde à temperatura corrigida, isto é, à diferença entre a temperatura na área do LNAPL e na área de background. Que resulta na equação 12.

$$C \frac{\partial U_C}{\partial t} = -\frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial U_C}{\partial z} - \lambda \frac{\partial^2 U_C}{\partial z^2} - C_W v_w \frac{\partial U_C}{\partial z} + q_{biod} \quad (11)$$

Rearranjando, tem-se:

$$q_{biod} = C \frac{\partial U_C}{\partial t} + \frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial U_C}{\partial z} + \lambda \frac{\partial^2 U_C}{\partial z^2} + C_W v_w \frac{\partial U_C}{\partial z} \quad (12)$$

No presente trabalho, resolvemos a equação 12 pelo método das diferenças finitas, utilizando o esquema de Crank Nicolson, o qual 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), apresentadas a seguir para um caso genérico espaçadas não uniformemente.

$$\lambda = \frac{\lambda_j^{k+1} + \lambda_j^k}{2} \quad (13)$$

$$C = \frac{C_j^{k+1} + C_j^k}{2} \quad (14)$$

$$\frac{\partial U_C}{\partial t} = \frac{U_{C_j}^{k+1} - U_{C_j}^k}{\Delta t} \quad (15)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial z} = \frac{\lambda_{j+1}^{k+1} - \lambda_{j-1}^{k+1} + \lambda_{j+1}^k - \lambda_{j-1}^k}{z_{j+1} - z_{j-1}} \quad (16)$$

$$\frac{\partial U_C}{\partial z} = \frac{U_{C_{j+1}}^{k+1} - U_{C_{j-1}}^{k+1} + U_{C_{j+1}}^k - U_{C_{j-1}}^k}{z_{j+1} - z_{j-1}} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 U_C}{\partial z^2} \\ &= \frac{U_{C_{j+1}}^{k+1} - U_{C_j}^{k+1} + U_{C_{j+1}}^k - U_{C_j}^k}{(z_{j+1} - z_{j-1})(z_{j+1} - z_j)} \\ &+ \frac{U_{C_j}^{k+1} - U_{C_{j-1}}^{k+1} + U_{C_j}^k - U_{C_{j-1}}^k}{(z_{j+1} - z_{j-1})(z_j - z_{j-1})} \end{aligned} \quad (18)$$

os índices k e j representam respectivamente o tempo e o espaço avaliado para o determinado nó. Por fim, para a obtenção da densidade de calor equivalente no perfil do solo investigado, durante o intervalo de tempo k , representada no presente trabalho por σ^k , foi utilizado o método de integração trapezoidal, conforme a equação 15.

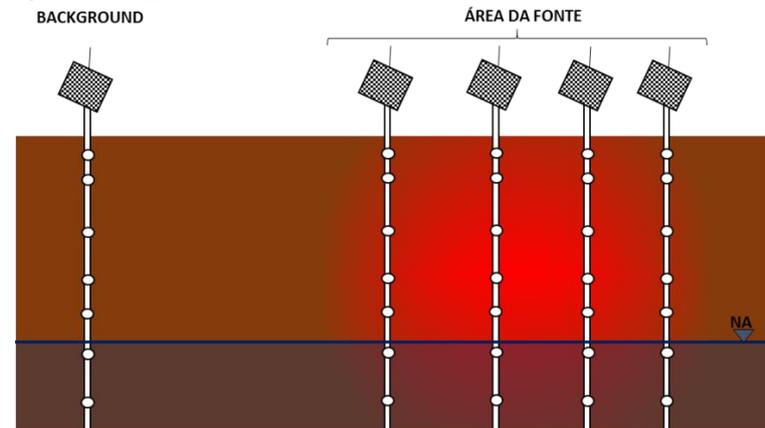
$$\sigma_{biod}^k = \sum_{j=1}^n \frac{q_{biod_{j+1}}^k + q_{biod_j}^k}{2} \cdot \Delta z_{j+1,j} \quad (19)$$

3.1. Premissas e Limitações

As principais premissas utilizadas no desenvolvimento do modelo foram:

- O modelo utiliza dados de um sistema com no mínimo duas estações de monitoramento, sendo uma estação na zona da fonte, com sensores de temperatura e umidade ao longo da profundidade, e uma estação idêntica instalada em área de *background* representativa para permitir a correção da influência da atmosfera sobre a temperatura (Figura 3).

Figura 3 - Configuração conceitual para as estações permitindo o funcionamento do modelo



Fonte: Elaborado pelo autor

- O fluxo de calor observado nas 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 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, foram considerados 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 modelo foram:

- Diferenças em constituição, arranjo e cobertura entre o solo da zona da fonte e da área de *background* podem afetar a acurácia do modelo, bem como áreas contaminações extensas cujo transporte horizontal de calor possa ser significativo.
- A acurácia do modelo pode ser reduzida 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 superiores a temperatura ambiente que podem atuar como fontes de calor. Para contornar essa situação, podem ser instaladas estações de monitoramento de *background* próximas a essas fontes de calor, como utilizado em Warren e Bekins (2015).
- Para os casos em que outros processos distintos da metanogênese atuem na biodegradação do LNAPL, o modelo somente será capaz de calcular adequadamente as velocidades de decaimento caso o carbono seja convertido totalmente a CO₂.

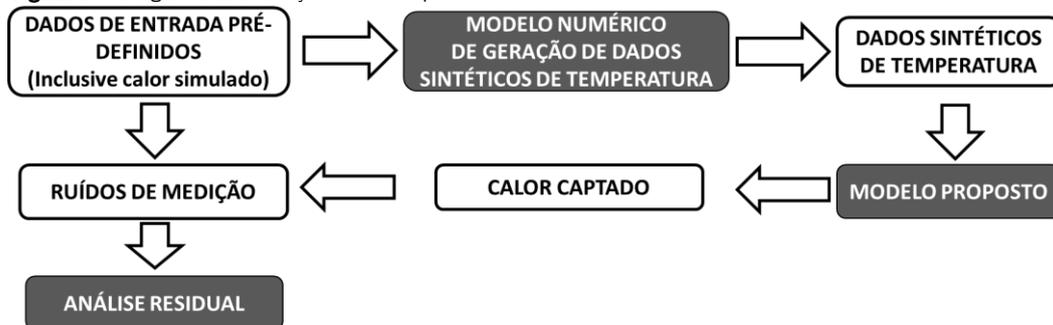
- O modelo avalia a biodegradação a partir das transformações que ocorrem com o metano. Caso haja fuga de metano para a atmosfera, sem ser oxidado na zona de oxidação do metano, o modelo subestimar as velocidades de biodegradação.

4. DESEMPENHO DOS MODELOS DESENVOLVIDOS

4.1. Metodologia

A avaliação do desempenho do modelo desenvolvido foi realizada por meio da comparação com um modelo sintético, numérico, com o objetivo de simular uma estação de monitoramento de temperaturas. Desta forma, com base em condições pré-definidas e nas equações de transporte de calor do solo são geradas temperaturas sintéticas distribuídas espacialmente e verticalmente. Essas temperaturas serão as mesmas utilizadas nos modelos para a avaliação de desempenho, a qual será realizada com base nas diferenças entre o calor simulado - inserido como dado de entrada - e o calor captado pelos modelos (Figura 4). Deve ser observado que a comparação pode apresentar alguma tendência, 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. Dessa forma, nossa análise se limita a compreender os efeitos da ausência de termos da equação 11 no cálculo do calor liberado pela NSZD.

Figura 4 - Fluxograma da avaliação de desempenho do modelo



Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.1. Modelo de Geração de Dados Sintéticos de Temperatura

O modelo sintético utilizado foi baseado na resolução numérica da equação 11 pelo método das diferenças finitas com o esquema de Crank Nicolson (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 modelo proposto 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 *United States Geological Survey - 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 uma malha computacional de dimensões 21x35041, com espaçamento vertical de 0,05 metro, e passo temporal de 30 minutos. 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 da simulação é estabelecida uma temperatura constante de 0 °C em toda a profundidade. No segundo intervalo de tempo é 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 variação transiente de largura e intensidade.

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 6. Os valores de condutividade térmica utilizados foram da relação de Chung e Horton (1987) para solos arenosos. A Tabela 1 resume os valores de entrada para de avaliação do modelo proposto.

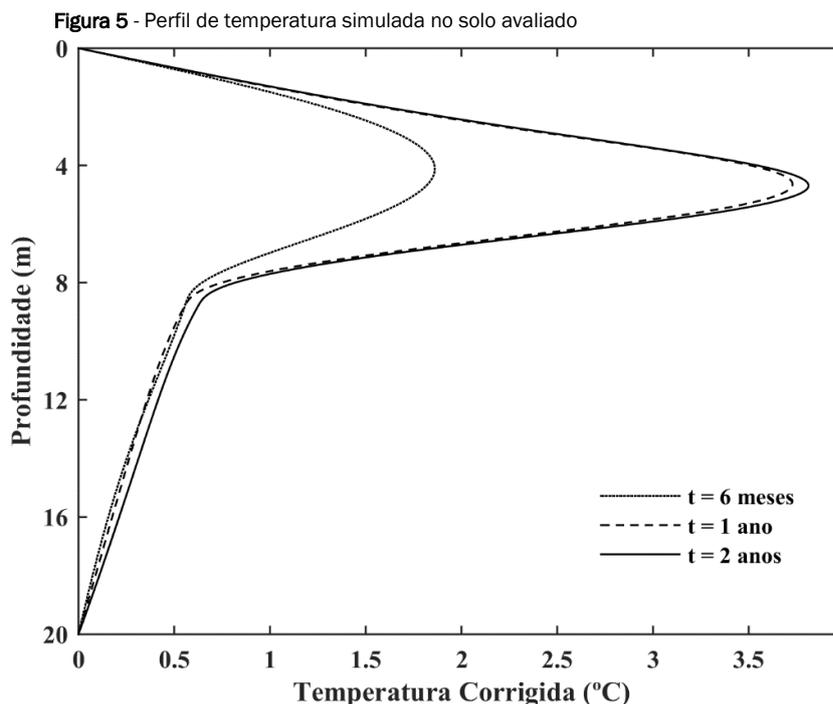
4.1.2. Resultados do Modelo Sintético

O modelo numérico idealizado foi simulado, sendo obtidos valores de temperatura de até 3,6 °C, conforme pode ser observado na Figura 5. Esses valores condizem com a magnitude das anomalias observadas em campo (SWEENEY; RIRIE, 2014).

Tabela 1 - Geometria e valores de entrada para avaliação do modelo proposto.

Tipo	Elemento	Unidade	Fonte
<i>Geometria e características físicas</i>			
Tipo de solo	Arenoso	-	Sihota, Singurindy e Mayer (2011)
Porosidade (μ)	0,36	-	Bear e Cheng (2010, p.74)
Porosidade efetiva (μ_e)	0,32	-	Anderson, Woessner e Hunt (2015, p.228)
Matéria orgânica	0,007	-	Bear e Cheng (2010, p.405)
Umidade (θ_w)	$S_w(h) = S_{wr} + (1 - S_{wr}) \cdot [1 + (\alpha h)^N]^{-m}$ $h = \rho_w \cdot g \cdot (z_{NA} - z) \quad z < z_{NA}$ $h = 0 \quad z > z_{NA}$ $\theta_w = S_w \cdot n_t$	- mca -	(VAN GENUCHTEN, 1980)
Capacidade térmica volumétrica (C_v)	$(1,29 + 4,2\theta_w) \cdot 10^6$	J/m ³ .K	Adaptado da equação 6
Condutividade térmica (λ)	$0,22 - 2,406 \cdot \theta_w + 4,909 \sqrt{\theta_w}$	W/m.K	Chung e Horton (1987)
Profundidade total (z_t)	20	m	Warren e Bekins (2015)
Profundidade do lençol freático (z_{na})	Dados secundários de Bemidji obtidos entre junho de 2014 e junho de 2016	m	USGS (2018)
<i>Biodegradação</i>			
Taxa de biodegradação do LNAPL (Q_{oxi})		W/m ²	Warren e Bekins (2015)
Calor total liberado	126.144.000	J/m ²	
Profundidade da zona de oxidação do metano (z_{oxi})		$z_{na} \cdot 0,55$ m	Warren e Bekins (2015)
Curva de oxidação do metano (Q_{oxi})		$\frac{a}{b \cdot [1 + (z - z_{oxi})^2]}$ W/m ³	-
a		Q_{oxi}	
b		$\text{atan}(z_{oxi}) + \text{atan}(z_t - z_{oxi})$	

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



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

4.1.3. Modelo de Medição da NSZD

Neste item são apresentados os critérios adotados para a simulação dos modelos objetos da comparação. O modelo proposto, apresentado no item 3 será comparado com os modelos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015). Em comum, os três modelos foram simulados com base em um sistema de medição com 12 sondas entre a superfície e uma profundidade de 12,00 metros, com espaçamento entre sondas de 1,00 metro.

O modelo 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 (\bar{U}_C) na zona saturada e insaturada (Equação 19).

$$\sigma_f = \lambda_{insat} \cdot \left(\frac{\partial \bar{U}_C}{\partial z} \right)_{sup} - \lambda_{sat} \cdot \left(\frac{\partial \bar{U}_C}{\partial z} \right)_{inf} \quad (19)$$

O modelo 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 Lei de Fourier, e o calor absorvido/liberado durante o intervalo de tempo (equação 20).

$$\sigma_f = C \frac{\Delta U_C}{\Delta t} \cdot \Delta z + \lambda_{insat} \cdot \left(\frac{\Delta U_C}{\Delta z} \right)_{sup} - \lambda_{sat} \cdot \left(\frac{\Delta U_C}{\Delta z} \right)_{inf} \quad (20)$$

Para a comparação buscou-se utilizar uma metodologia que respeitasse a dos trabalhos supracitados. No modelo de Stockwell (2015), os valores das derivadas foram quantificados apenas nas extremidades superiores e inferiores do sistema simulado, isto é, utilizando os valores do primeiro e segundo e penúltimo e último nó, respectivamente. Já para o modelo de Warren e Bekins (2015) o gradiente foi obtido a partir do coeficiente angular obtido pela regressão linear das temperaturas médias diárias do solo.

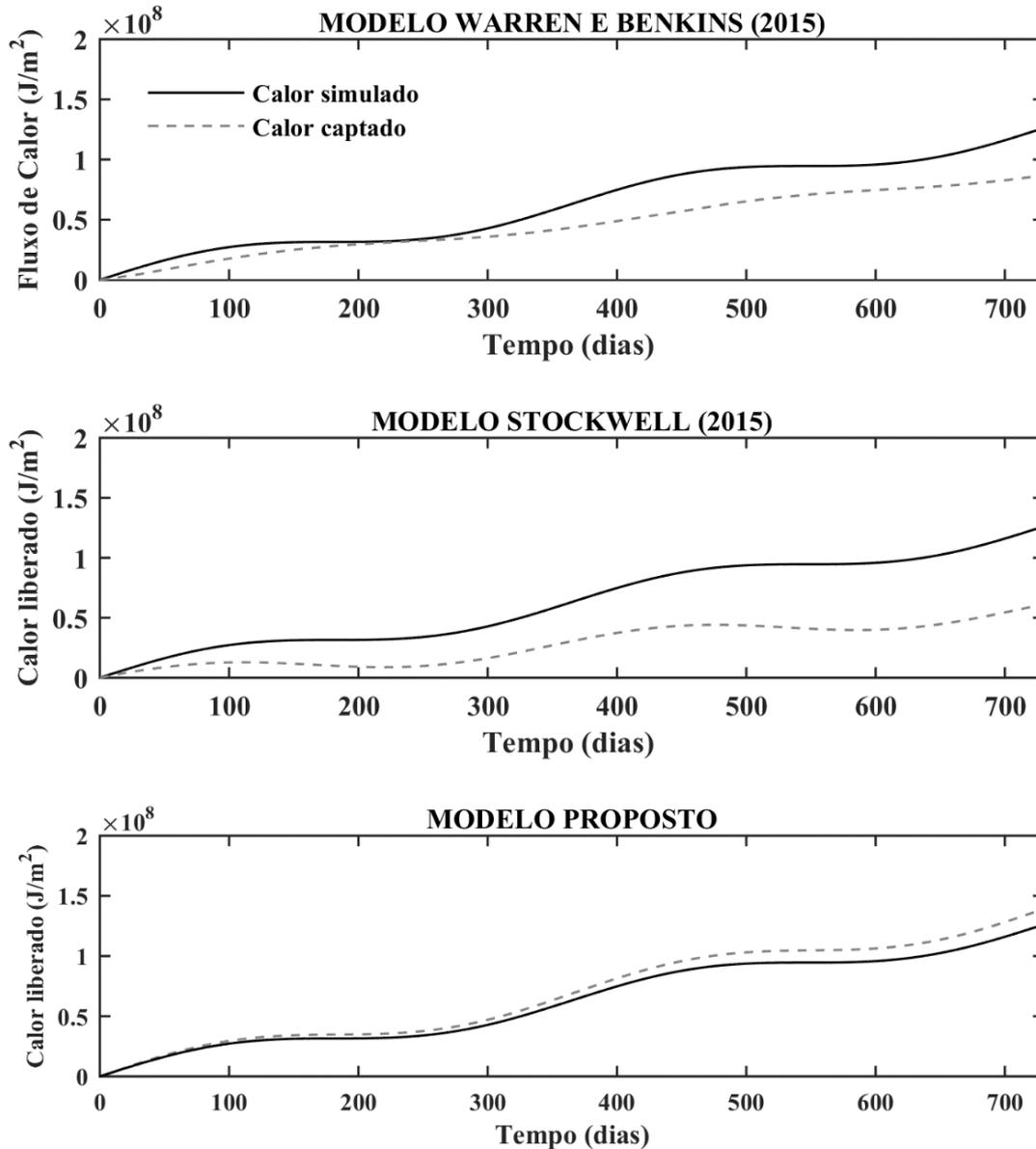
4.2. Resultados da Comparação

Comparando o modelo proposto com os modelos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015), observa-se que, utilizando os mesmos dados de entrada, o modelo aqui desenvolvido foi capaz de medir o calor simulado com maior precisão, superestimando em cerca de 10% o calor simulado. Já os modelos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015) captaram apenas 30 e 51% do calor simulado para o período, respectivamente. Apesar do modelo de Warren e Bekins (2015) se aproximar mais do calor simulado em relação ao modelo de Stockwell (2015), ele não foi capaz de captar as oscilações temporais de calor liberado uma vez que não leva em consideração o armazenamento de calor (Figura 6).

Avaliando a diferença entre o calor medido nos diferentes modelos, foi observado que essa diferença ocorreu porque os modelos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015) não consideram a variabilidade espacial do parâmetro condutividade térmica. A condutividade térmica apresenta uma ampla variação para as faixas de umidade típicas do solo (HILLEL, 1980). Adicionalmente, a faixa de variação de

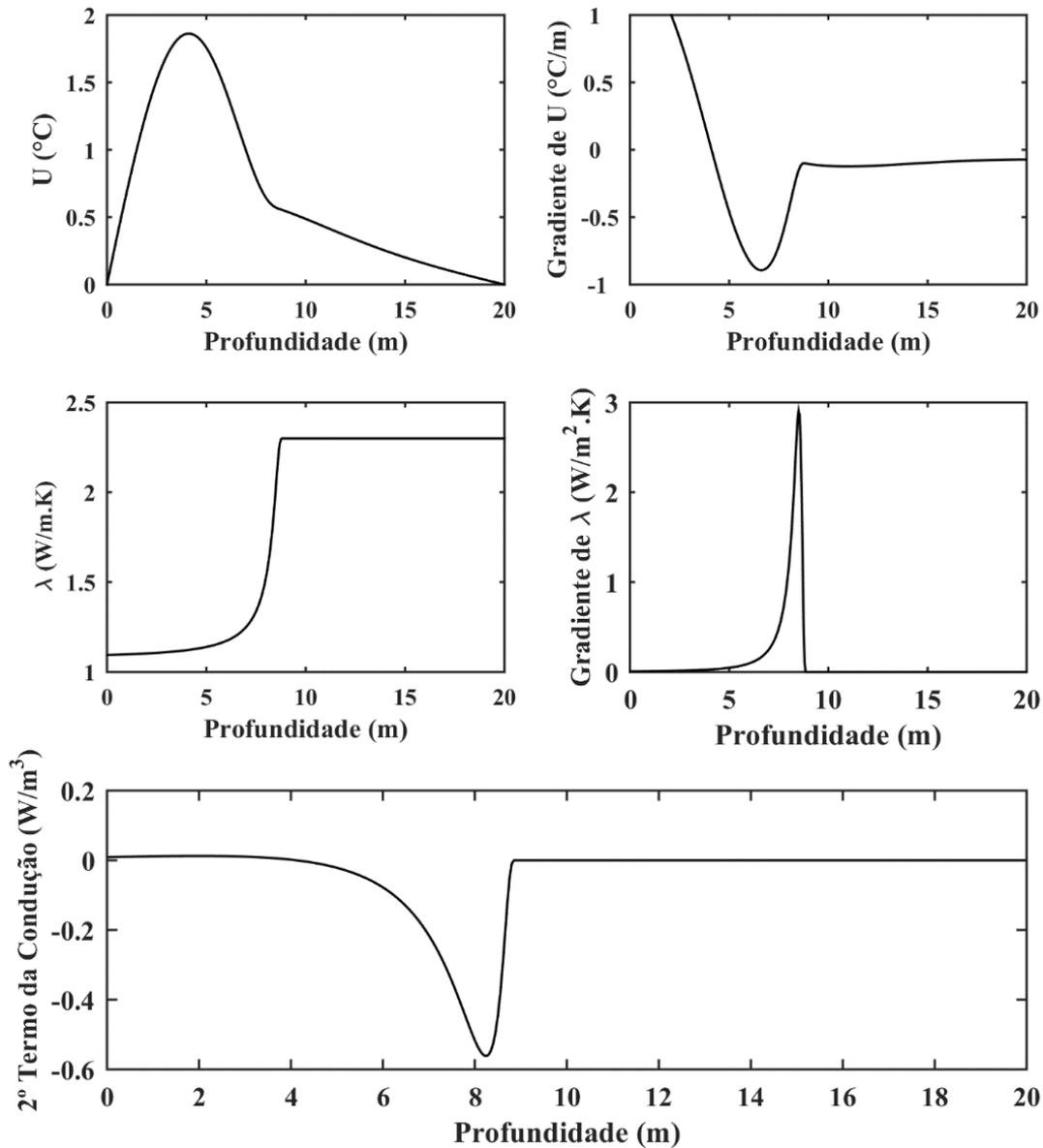
umidade do solo, na zona capilar, coincide com as zonas de maior gradiente de temperatura no modelo considerado (Figura 8).

Figura 6 - Variação no calor acumulado real e calor medido pelos 03 modelos analisados



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 7 - Variação dos valores de temperatura, condutividade térmica, e do 2º termo da condução para t = 0,5 ano



Fonte: Elaborado pelo autor

Essa importância se torna nítida ao ser avaliado o fluxo de calor referente a cada um dos termos da equação 11. Observa-se que o 2º termo da condução, que considera simultaneamente os gradientes de condutividade térmica e temperatura $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial z} \cdot \frac{\partial U_c}{\partial z}\right)$, contabiliza 68% do transporte do calor

no solo (Tabela 2). Já os termos de armazenamento e convecção são desprezíveis para a acurácia da medição. Portanto, a correta aferição desse termo é importante para o bom desempenho do modelo de medição.

Tabela 2 - Importância de cada termo da equação 11 no transporte de calor

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

Fonte: Elaborado pelo autor

5. CONCLUSÕES

A atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em fontes de contaminação secundárias (NSZD – *Natural Source Zone Depletion*) pode ser mais eficiente, sustentável e econômica que métodos tradicionais de recuperação 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, que demonstrem a eficiência da NSZD, é de fundamental importância para fornecer credibilidade à metodologia e para viabilizar a sua aplicação.

Nesse trabalho foi apresentado o desenvolvimento de um novo modelo para a quantificação da taxa de decaimento de massa de LNAPL 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 modelo foi a inclusão da variabilidade vertical dos parâmetros térmicos do meio, favorecendo a medição do fluxo de calor com maior confiabilidade.

A análise comparativa dos modelos, por meio da geração de dados sintéticos de temperatura, revelou que os modelos de Warren e Bekins (2015) e Stockwell (2015) mediram apenas 30 e 50% do calor simulado, respectivamente. Desta forma, esses modelos subestimaram o calor produzido pela biodegradação, conseqüentemente, subestimaram a cinética de atenuação natural da fonte por não levarem em consideração as variações verticais da condutividade térmica. Como era esperado, o novo modelo desenvolvido teve um melhor desempenho, superestimando em 10% o calor simulado no solo. A diferença dos valores captados indicam a importância da correta aferição dos termos da condução relacionados ao gradiente da condutividade térmica no solo $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial z}, \frac{\partial u_c}{\partial z}\right)$. Ademais, os resultados também indicam que o armazenamento de calor é importante para os métodos de avaliação, principalmente na captura de oscilações temporais de calor.

Os resultados desse trabalho sugerem que o novo 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

- AMOS, R. T.; BEKINS, B. A.; DELIN, G. N.; COZZARELLI, I. M.; BLOWES, D. W.; KIRSHTEN, 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.
- ANDERSON, M.; WOESSNER, W. W.; HUNT, R. *Applied Groundwater Modeling*, Second Edition: Simulation of Flow and Advective Transport. [s.l.: s.n.].
- BEAR, J.; CHENG, A. H.-D. *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010. v. 10
- 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.
- 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.; 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.
- FARHAT, S. ; NEWELL, C. J.; VANDERFORD, M.; MCHUGH, T. E.; MAHLER, N. T.; GILLESPIE, J. L.; JURENA, P. N.; BODOUR, A. A. *Low-Risk Site Closure Guidance Manual to Accelerate Closure of Conventional and Performance Based Contract Sites*. Houston, Texas: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.gsi-net.com/en/publications/afcee-low-risk-site-closure-manual/afcee-low-risk-manual/file.html>>.
- 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.
- 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 LNAPL/ITRC Technology Overview*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[papers2://publication/uuid/2AD4AB04-27B1-4EFC-BEBB-87B4DC0F8127%5Cnpapers2://publication/uuid/464D2843-F4BF-4886-8C8E-F5CAB389D67C](https://publication/uuid/2AD4AB04-27B1-4EFC-BEBB-87B4DC0F8127%5Cnpapers2://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.
- 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.
- NRC - NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Alternatives for Managing the Nation's Complex Contaminated Groundwater Sites*. Washington, D.C.: The National Academies Press, 2013.
- 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.
- 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.
- STOCKWELL, E. B. *Continuous NAPL loss rates using subsurface temperatures*. [s.l.] Colorado State University, 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*. 1995.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS. *National Water Information System*. Disponível em: <https://nwis.waterdata.usgs.gov/mn/nwis/uv/?cb_72019=on&format=html&site_no=473425095052302&period=&begin_date=2014-05-24&end_date=2018-12-09>. Acesso em: 15 dez. 2018.
- 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.; SIHOTA, N. J.; HOSTETTLER, F. D.; BEKINS, B. A. Comparison of surficial CO₂ efflux to other measures of subsurface crude oil degradation. *Journal of contaminant hydrology*, v. 164, p. 275–84, 2014.
- 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.