

Natural source zone depletion (NSZD)

Leandro Gomes de Freitas

Palestra on-line, apresentada no ENCONTROS TÉCNICOS DE GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS, LNAPL, 04 de mar., 2022, Campinas. 48 slides

*A série “Comunicação Técnica” compreende trabalhos elaborados por técnicos do IPT, apresentados em eventos, publicados em revistas especializadas ou quando seu conteúdo apresentar relevância pública. **PROIBIDO REPRODUÇÃO. APENAS CONSULTA***

ENCONTROS TÉCNICOS

Gerenciamento de Áreas Contaminadas por LNAPL

Natural Source Zone Depletion (NSZD)

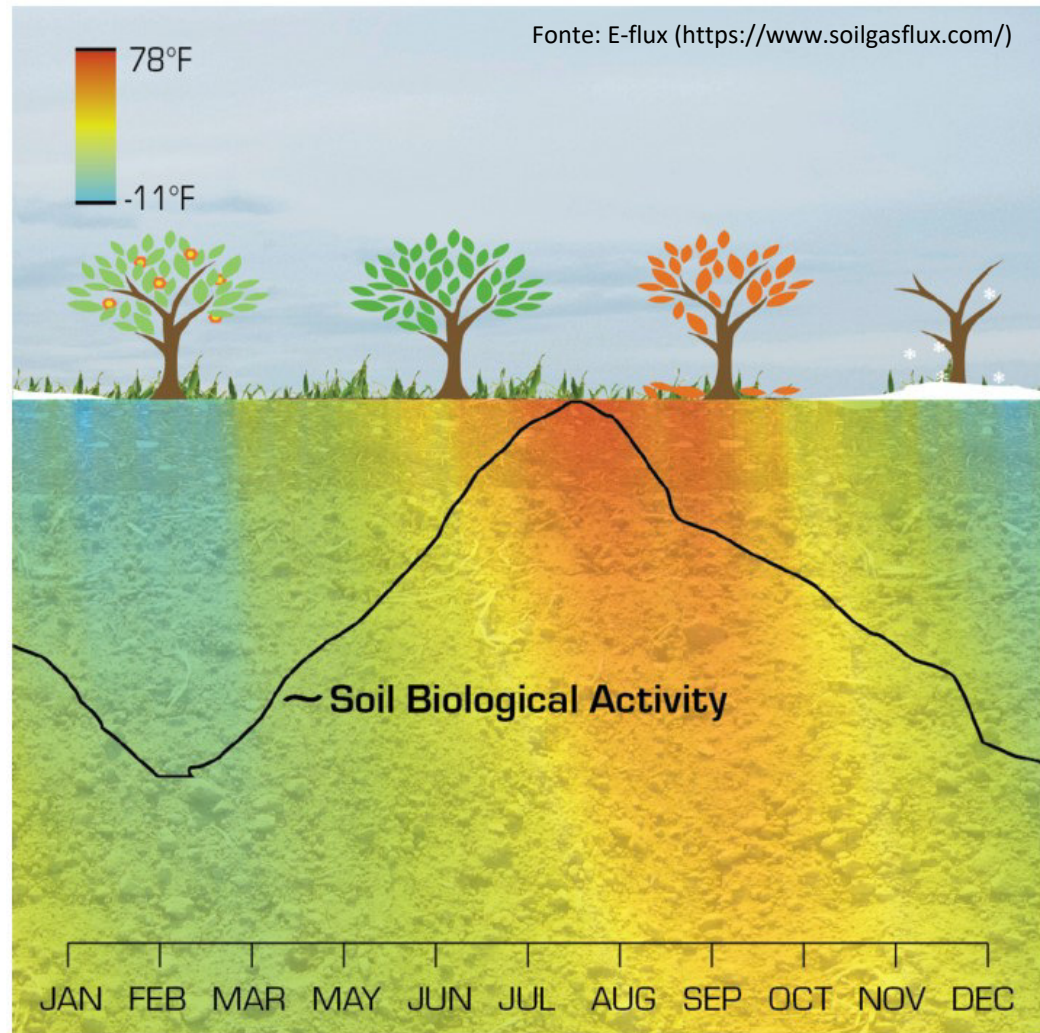
Eng. Leandro Gomes de Freitas, MSc.

SENAC/2022

lfreitas@ipt.br

Sumário

- Fundamentação da NSZD
- Caracterização e quantificação da NSZD
- Considerações para o GAC
- Considerações Finais

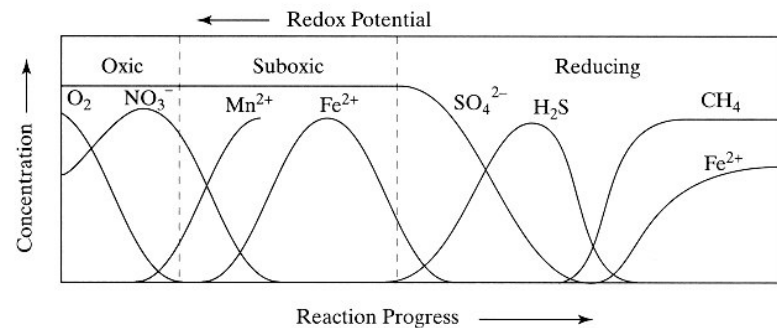
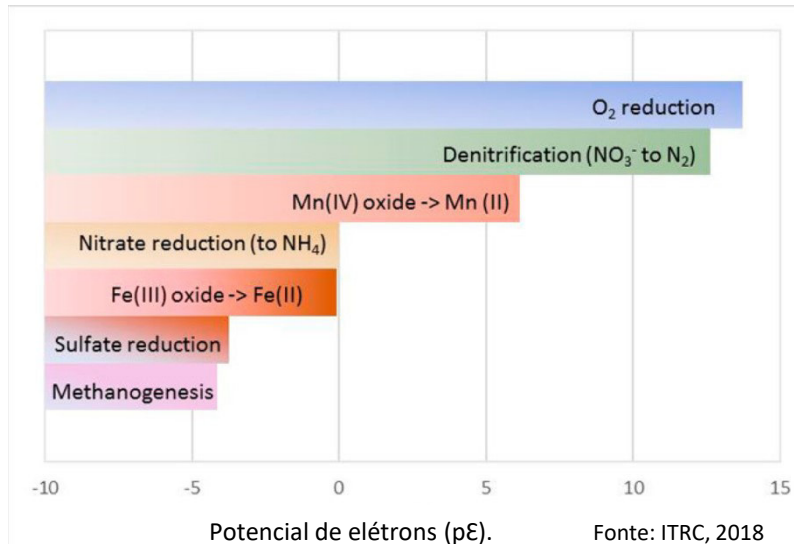


Natural Source Zone Depletion (NSZD)

Fundamentação

- Degradação natural dos hidrocarbonetos de petróleo nas áreas fonte de LNAPL, por meio de processos de dissolução, volatilização e biodegradação, que resultam em perdas de massa quantificáveis de seus constituintes e subprodutos;
- Reconhecimento como um fator determinante na tomada de decisão para remediação de ACs com LNAPL em função das altas taxas de remoção de massa em comparação aos MCAs anteriores;
- Quantificação baseada no fluxo de massa (kg-HC/ano ou L-HC/ha/ano);
- Processo centrados na biodegradação dos hidrocarbonetos;
- Alternativa prática para reabilitação de ACs nos estágios finais do ciclo de vida dos processos de remediação;
- Depleção de massa, reduzindo a saturação e mobilidade do LNAPL ao longo do tempo.

- Biodegradação de hidrocarbonetos são reações de oxirredução catalisadas por microorganismos (bactérias e fungos);
- Consumo de hidrocarbonetos é um processo de oxidação (libera e^-);
- Metabolismo microbiano usa aceptores de elétrons para gerar energia, com uma sequencia termodinâmica que se inicia pelo consumo do O_2 (aeróbica);
- Rápida evolução para condições anaeróbicas;
- Metanogênese passa a ser o processo dominante.



Evolução do conhecimento e do LCSM

- Até a década de 2000, a atenuação natural monitorada (MNA) era vista como desempenhando um papel fundamental na estabilidade das plumas dissolvidas (modelos de balanço de massa pelos aceptores de elétrons);
- Processos considerados (ITRC, 2009):
 - Dissolução na águas subterrâneas e biodegradação na zona saturada;
 - Volatilização e Biodegradação na Zona Vadosa;
 - Biodegradação direta do LNAPL ainda era pouco estudada;
- Evolução do conhecimento na última década → mudança de paradigma para a **NSZD**
 - Reconhecimento da metanogênese como o principal mecanismo de biodegradação;
 - Combinação de processos com trocas gasosas na zona vadosa – mecanismos primários de remoção de massa de LNAPL;
 - Obtenção de taxas de remoção de massa por volta de 2 ordens de grandeza maiores;

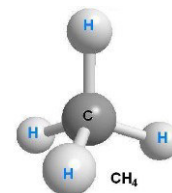
Paradigm Shift from Monitored Natural Attenuation to Natural Source Zone Depletion

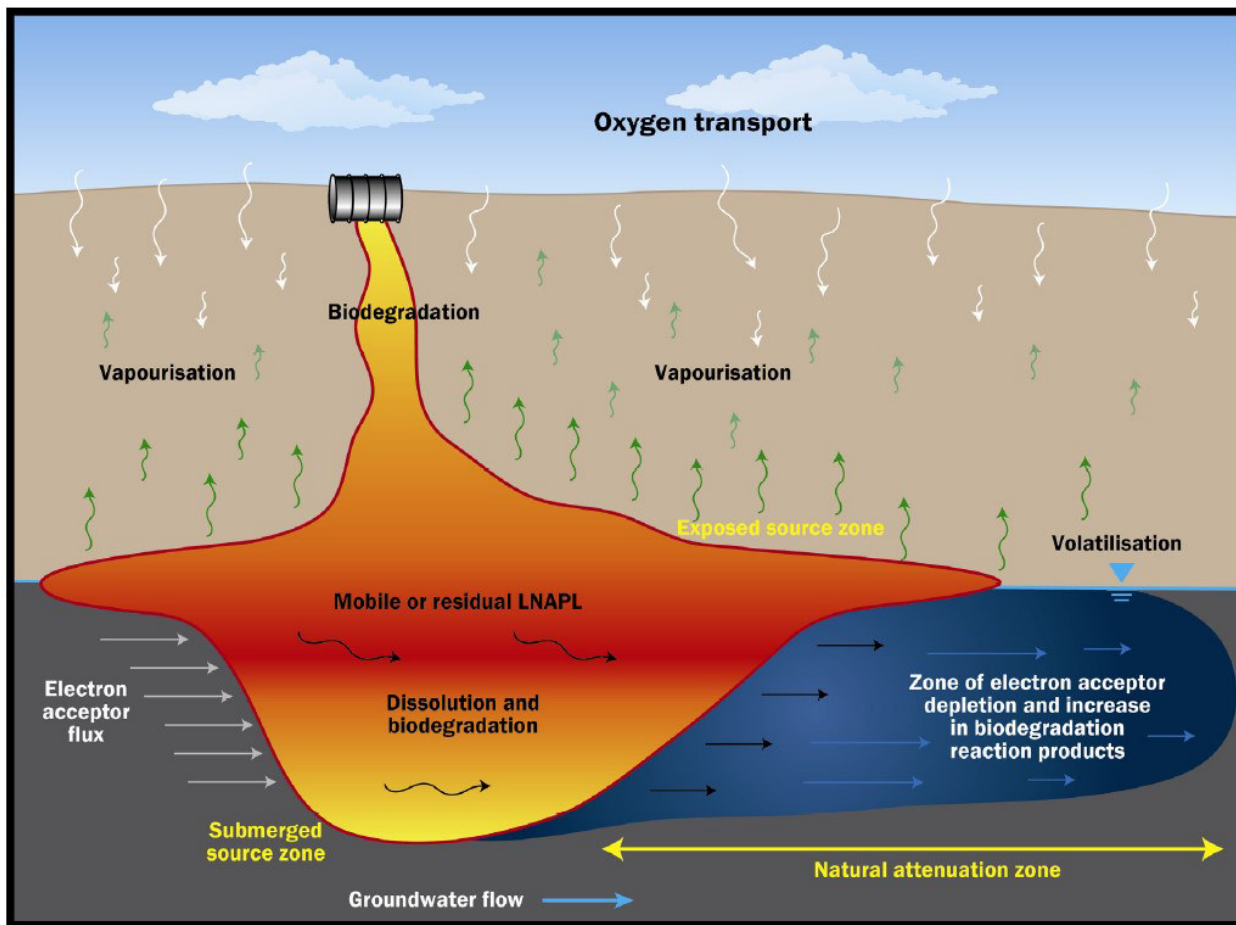
	Hydrocarbon Attenuation in the 1990s–2000s	Hydrocarbon Attenuation Now
Nomenclature	Monitored natural attenuation (MNA) of dissolved plume	Natural source zone depletion (NSZD) of LNAPL body
Management focus	How far plume will migrate	How long will sources last
Key constituents	Dissolved BTEX ¹	All LNAPL constituents
Key biodegradation process	Electron acceptor mediated biodegradation	Methanogenesis
Key unsaturated zone biodegradation process	Volatilization of LNAPL followed by aerobic biodegradation of hydrocarbon vapors	Anaerobic biodegradation (methanogenesis) of LNAPL followed by aerobic methane oxidation
Key saturated zone biodegradation process	Anaerobic biodegradation of dissolved BTEX	Anaerobic biodegradation of LNAPL by methanogenesis with off-gassing and ebullition

Paradigm Shift from Monitored Natural Attenuation to Natural Source Zone Depletion

	Hydrocarbon Attenuation in the 1990s–2000s	Hydrocarbon Attenuation Now
Key metric	“Biodegradation capacity” (BIOSCREEN mass balance)	“NSZD rate”
Key measurement	Upgradient vs. downgradient electron acceptors and byproducts	Carbon dioxide efflux; gradient of oxygen consumption in unsaturated zone; thermal flux
Representative attenuation rates	BTEX half-life of 2 to 4 years	NSZD rate of 100s to 1000s gallons/acre/ year

Fonte: Garg et al, 2017





Modelo conceitual da NSZD de sites com LNAPL (Adaptado de ITRC, 2009). Fonte: CL:AIRE, 2014

Principais processos da NSZD

- Transporte lateral na água subterrânea
 - Dissolução
 - Biodegradação: aceptores de elétrons dissolvidos
 - Biodegradação: metanogênese
- Transporte vertical de gases
 - Volatilização
 - Biodegradação aeróbia de vapores
 - Metanogênese nas porções anaeróbias e transporte vertical de biogás ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$)
 - Oxidação aeróbica do CH_4 , resultando no consumo de O_2 e geração de CO_2
 - Transporte de gases por difusão, advecção e ebulição na zona saturada
- Degradação direta do LNAPL
 - Desgaseificação direta

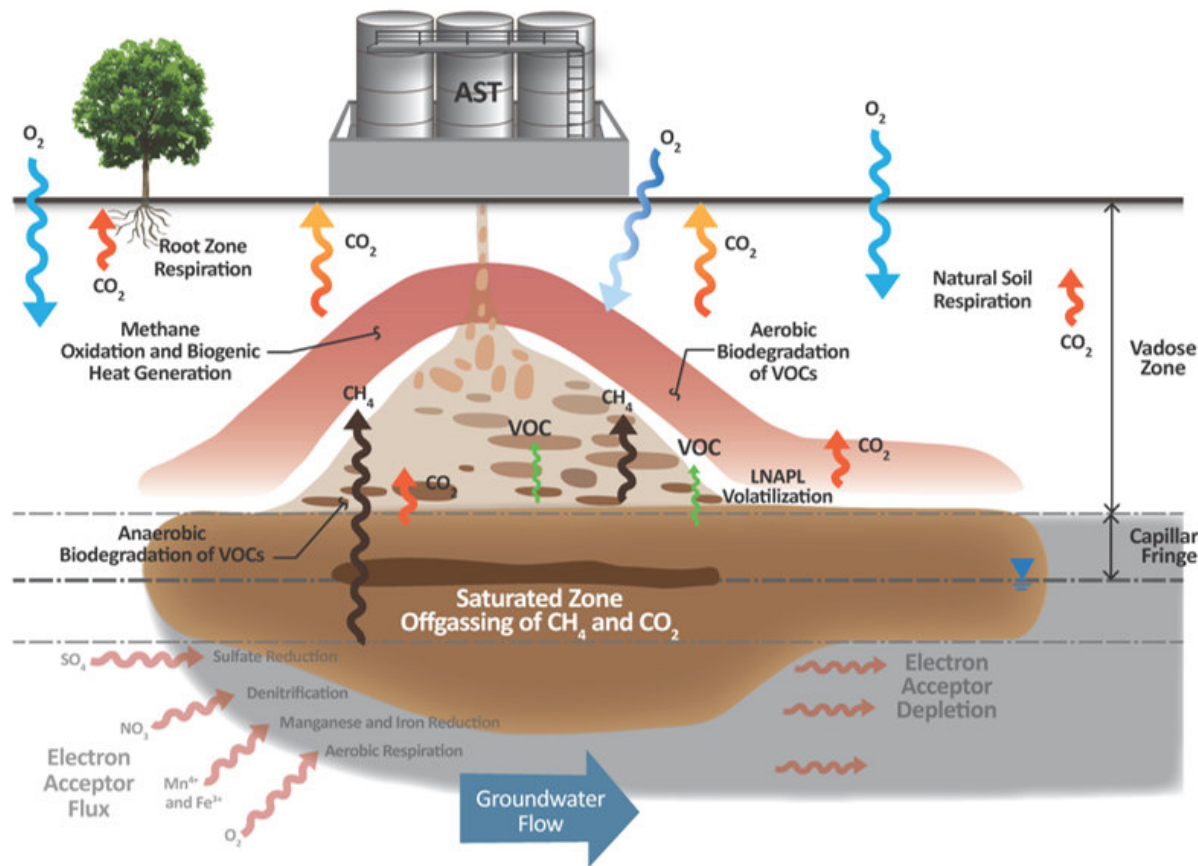


Figure 1. Conceptualization of Vapor Transport-related NSZD Processes at a Petroleum Release Site (with permission from an ongoing American Petroleum Institute NSZD guidance project, pending publication late-2016). CO₂: Carbon Dioxide. CH₄: Methane. O₂: Oxygen. VOC: Volatile Organic Compound. LNAPL: Light Non-Aqueous Phase Liquid; AST: Aboveground Storage Tank.

Avaliação qualitativa da ocorrência de NSZD

- Modelo conceitual do site com LNAPL;
- Avaliação das linhas de evidência (indicadores na zona vadosa e zona saturada);
- Avaliação das características químicas e físico-químicas do produto.

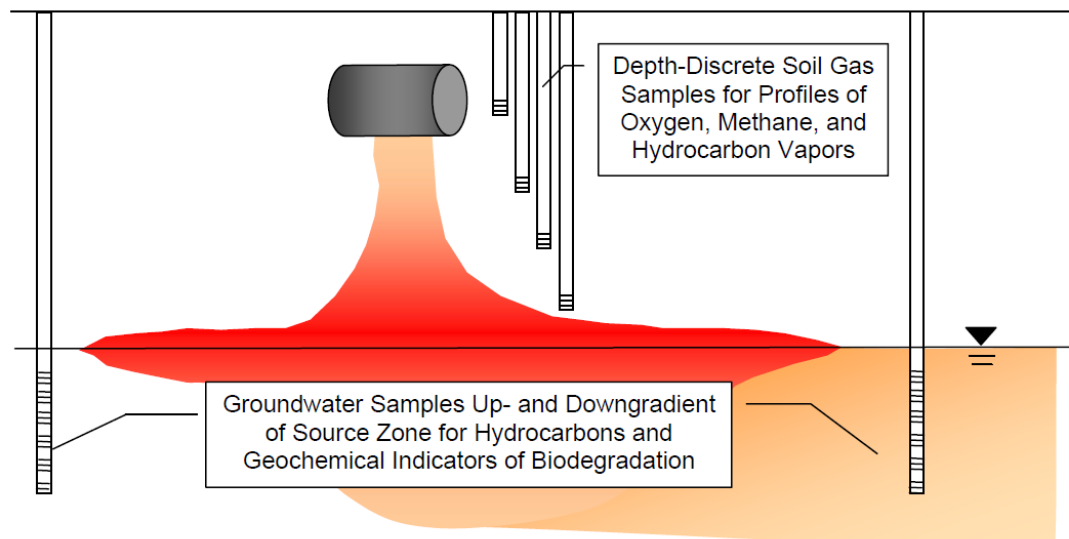


Figure 3-1. Data for qualitative assessment of NSZD.

Avaliação qualitativa – screening

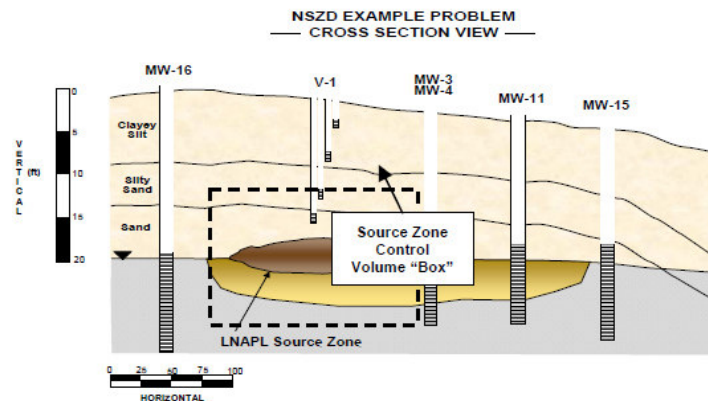
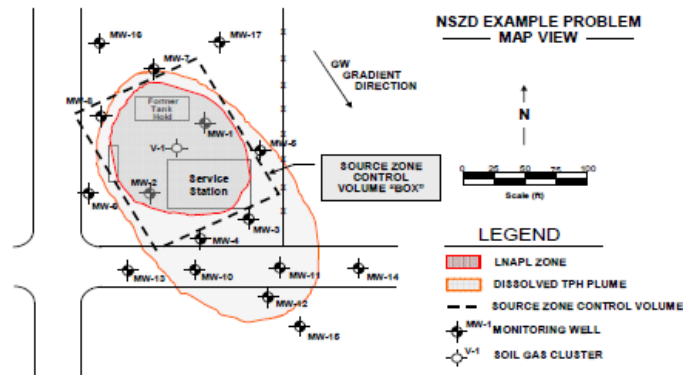
- Avaliação das linhas de evidência - exemplo

TABLE A
Dissolved Groundwater Concentrations

	Well Number	TPH-GRO (C ₁₀)	Electron Acceptors (Median)			Biodegradation Transformation Products		
			Oxygen (mg/L O ₂)	Nitrate (mg/L NO ₃ ⁻)	Sulfate (mg/L SO ₄ ²⁻)	Iron (mg/L Fe ²⁺)	Manganese (mg/L Mn ²⁺)	Methane (mg/L CH ₄)
Downgradient Wells	MW-3	3.000 mg/L	0.5 mg/L	0.0 mg/L	10.0 mg/L	16.0 mg/L	1.0 mg/L	4.5 mg/L
	MW-4	4.000 mg/L						
Upgradient Wells (Median)	MW-16	ND	5.0 mg/L	4.2 mg/L	40.0 mg/L	0.00 mg/L	0.0 mg/L	0.000 mg/L
	MW-17	ND						

TABLE B
Soil Vapor Concentrations

Soil Probe (V-1) Depth		Time-Average O ₂ Soil Vapor Concentration			Time-Average CH ₄ Soil Vapor Concentration		
(ft)	(m)	(%)	(ppm)	(kg O ₂ /m ³)	(%)	(ppm)	(kg CH ₄ /m ³)
0.0 ft	0.0 m	20.9%	209470	0.274	0.00017%	1.70	1.11E-06
3.0 ft	0.9 m	15.3%	153300	0.201	0.00027%	2.67	1.75E-06
7.0 ft	2.1 m	16.7%	166700	0.218	0.00030%	3.00	1.96E-06
11.0 ft	3.4 m	12.0%	120000	0.157	0.00025%	2.50	1.64E-06
15.0 ft	4.6 m	4.2%	42300	0.055	0.00443%	44.30	2.90E-05



- Fluxos de massa baseados no balanço estequiométrico dos processos de oxirredução dos aceptores de elétrons;
- Adoção do diagrama da “caixa” de volume controlado para o cálculo da taxa de perda de massa do LNAPL.

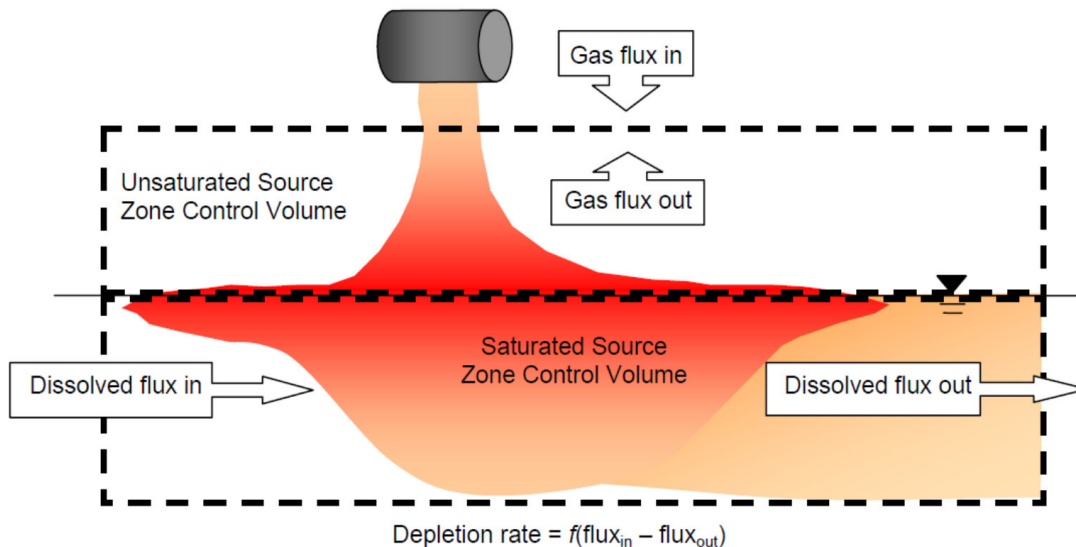


Figure 3-2. Example control volume “box” for quantitative assessment of NSZD.

Transporte lateral na água subterrânea

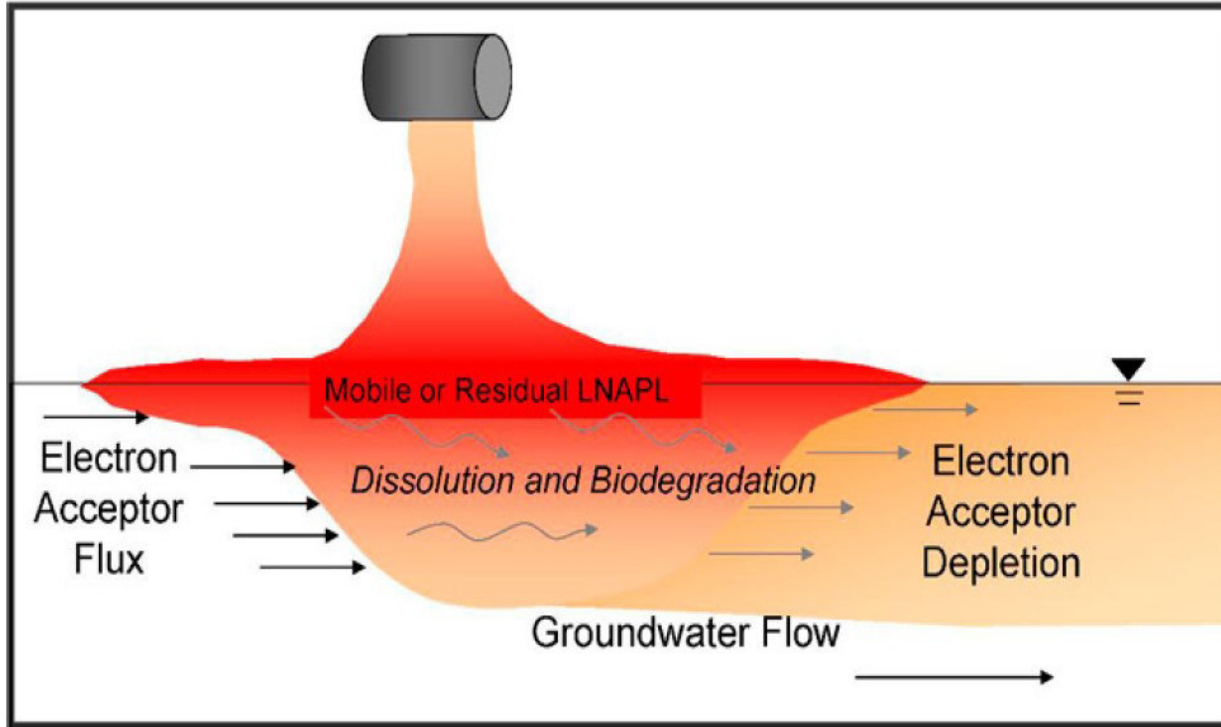
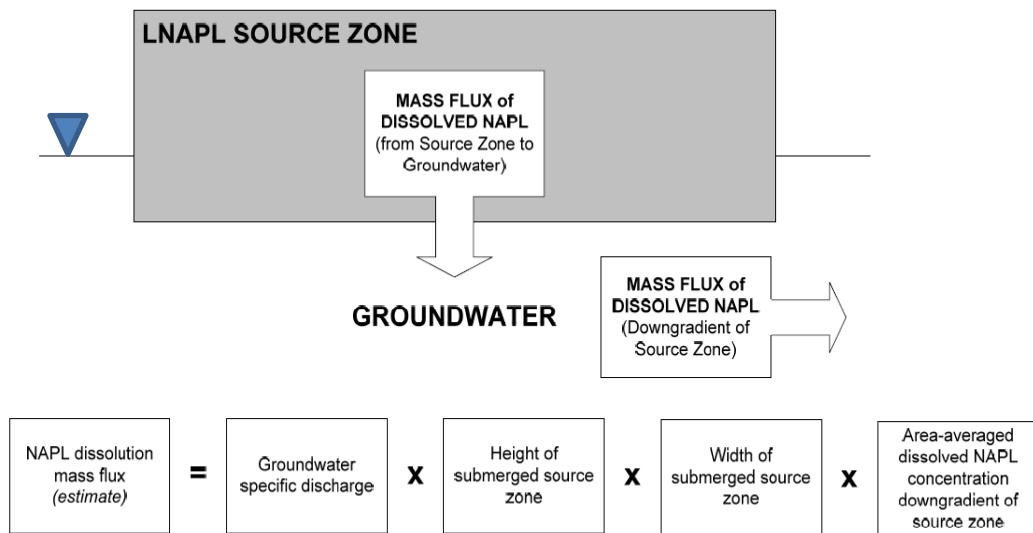


Figure NSZD-4. Groundwater transport-related NSZD processes.

- Dissolução:** A solubilidade efetiva (S_i^e) de um constituinte individual do NAPL é um produto de sua fração molar no produto (X_i) e sua solubilidade em sua fase pura (S_i): $S_i^e = X_i S_i$

VADOSE ZONE

Calculo do fluxo de massa da fase dissolvida



$$R_{Dissoln} \approx q_d h w \langle C_d \rangle$$

where

$$q_d = \text{groundwater specific discharge} \left(\frac{\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}}{\text{m}^2 \cdot \text{sec}} \right),$$

$$h = \text{thickness of submerged source zone (m),}$$

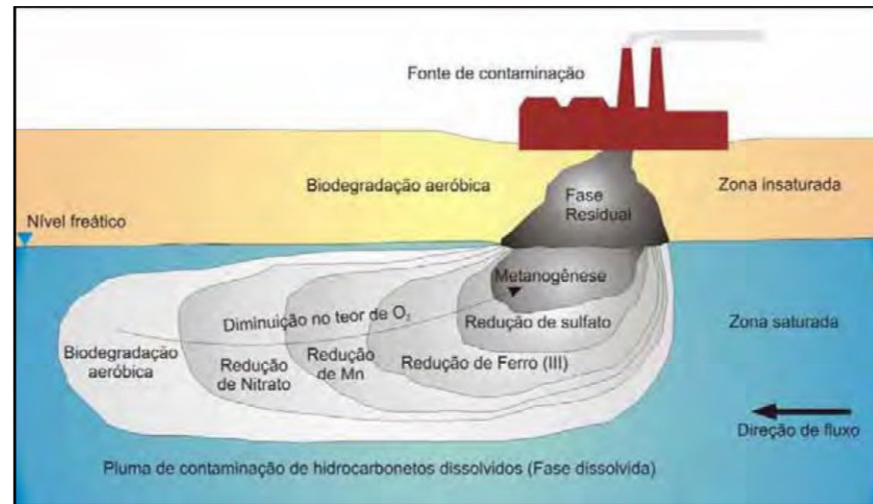
$$w = \text{width of submerged source zone (m),}$$

$$C_d = \text{area-averaged groundwater concentration} \left(\frac{\text{kg } i}{\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}} \right).$$

Figure 3-4. Simplified mass balance/mass flux for dissolved LNAPL constituents.

- **Biodegradação: aceptores de elétrons dissolvidos**

- Determinada por meio do monitoramento de mudanças na hidrogeoquímica das águas subterrâneas;
- Deve-se proceder com estudos hidrogeoquímicos apropriados. Atualmente há vasta literatura sobre o assunto (ex. Protocolos de Atenuação Natural Monitorada - MNA) (NRC, 2000).



Zonas de biodegradação de hidrocarbonetos (SUTHERSAN, 2001 apud. SORIANO JR., 2009)

- **Biodegradação anaeróbica: metanogênese**

- Geração de biogás ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$): $\text{C}_8\text{H}_{18} + 3.5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1.75 \text{CO}_2 (\text{g}) + 6.25 \text{CH}_4 (\text{g})$ (Equação da metanogênese a partir do octano)
- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ são transportados pela água subterrânea, mas a maior parte particiona para a fase gasosa e migra para a zona vadosa (processo conhecido como ebulição);
- Solubilidade do CH_4 em água (25 °C - 1 atm): 23 mg/L
- Controlada por fatores como a disponibilidade de nutrientes, temperatura e acúmulo de acetato e hidrogênio (Wilson et al, 2016);

Transporte lateral na água subterrânea

Estimativa da taxa de depleção de massa da fase dissolvida por biodegradação

**NSZD
Biodegradation
Mass Loss Rate in
Submerged Source
Zone
(R_{BioSat})**

=

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \text{Electron Acceptor Delivery Rate} \\ \text{from Upgradient into Dissolved} \\ \text{Source Zone Groundwater} \\ \text{Plume} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Biodegradation Transformation} \\ \text{Products Removal Rate from} \\ \text{Upgradient into Dissolved} \\ \text{Source Zone Groundwater} \\ \text{Plume} \end{array} \right] \\
 & + \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{Electron Acceptor Delivery Rate} \\ \text{from Recharge Water into} \\ \text{Dissolved Source Zone} \\ \text{Groundwater Plume} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Biodegradation Transformation} \\ \text{Products Removal Rate from} \\ \text{Recharge Water into Dissolved} \\ \text{Source Zone Groundwater} \\ \text{Plume} \end{array} \right] \\
 & - \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{Electron Acceptors Dissolved} \\ \text{in Groundwater Plume} \\ \text{Downgradient Source Zone} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Biodegradation Transformation} \\ \text{Products Dissolved in} \\ \text{Groundwater Plume} \\ \text{Downgradient of Source Zone} \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_{Bio-Sat} \approx & \\
 & + WLq_R \left[S_{O_2} \langle C_{O_2,R} \rangle + S_{NO_3^-} \langle C_{NO_3^-,R} \rangle + S_{SO_4^{2-}} \langle C_{SO_4^{2-},R} \rangle - S_{Fe^{2+}} \langle C_{Fe^{2+},R} \rangle - S_{Mn^{2+}} \langle C_{Mn^{2+},R} \rangle - S_{CH_4} \langle C_{CH_4,R} \rangle \right] \\
 & - WHq_d \left[S_{O_2} \langle C_{O_2,d} \rangle + S_{NO_3^-} \langle C_{NO_3^-,d} \rangle + S_{SO_4^{2-}} \langle C_{SO_4^{2-},d} \rangle - S_{Fe^{2+}} \langle C_{Fe^{2+},d} \rangle - S_{Mn^{2+}} \langle C_{Mn^{2+},d} \rangle - S_{CH_4} \langle C_{CH_4,d} \rangle \right]
 \end{aligned}$$

where

Electron acceptors:	Biodegradation transform products:
O ₂	Fe ²⁺
NO ₃ ⁻	Mn ²⁺
SO ₄ ²⁻	CH ₄

Stoichiometric coefficient of species i : $S_i = \frac{\text{kg HC}}{\text{kg } i}$ [Eq. 3-3]

Figure 3-5. Mass balance relation for biodegradation of dissolved LNAPL constituents.

Estimate of area-averaged dissolved concentration of species i :

$$\langle C_i \rangle = \frac{\text{kg } i}{\text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}}$$

Table 3-2. Representative stoichiometric coefficients (S_i) for biodegradation of a reference hydrocarbon constituent (C₁₀H₂₂)

Biodegradation process	Biodegradation component	Stoichiometric coefficient (S_i)
Aerobic biodegradation	O ₂	0.29 kg-HC/kg-O ₂
Nitrate reduction	NO ₃ ⁻	0.19 kg-HC/kg-NO ₃ ⁻
Iron reduction	Fe ²⁺	0.041 kg-HC/kg-Fe ²⁺
Sulfate reduction	SO ₄ ²⁻	0.19 kg-HC/kg-SO ₄ ²⁻
Manganese reduction	Mn ²⁺	0.083 kg-HC/kg-Mn ²⁺
Methanogenesis	CH ₄	1.1 kg-HC/kg-CH ₄

Source: Adapted from Johnson, Lundegard, and Liu 2006.

Avaliação quantitativa da NSZD

Transporte vertical dos gases

Modelo antigo baseado em aceptores de elétrons

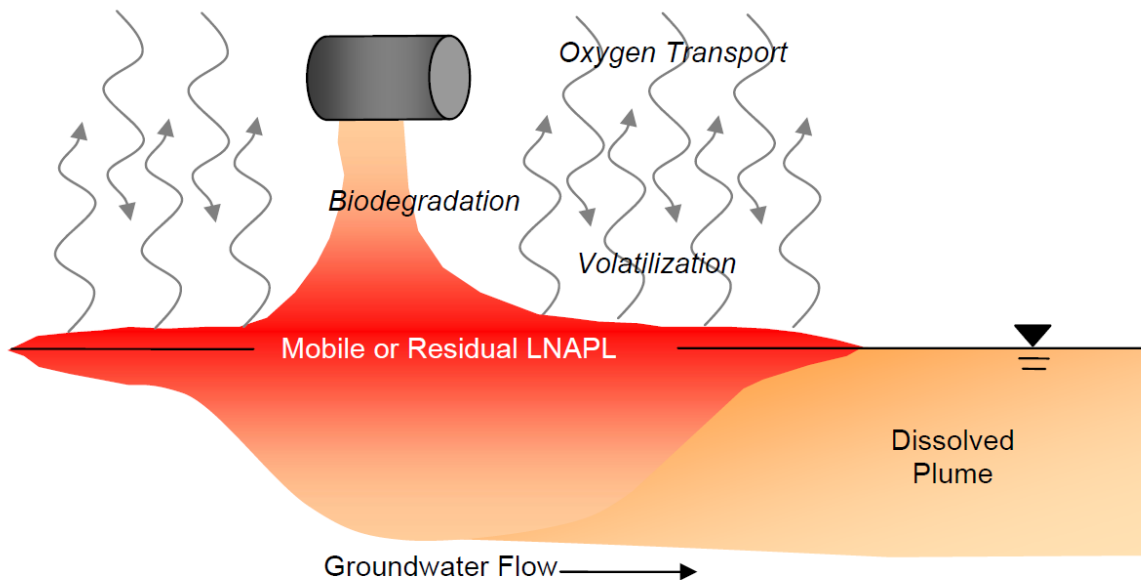


Figure 2-2. Vapor transport-related NSZD processes.

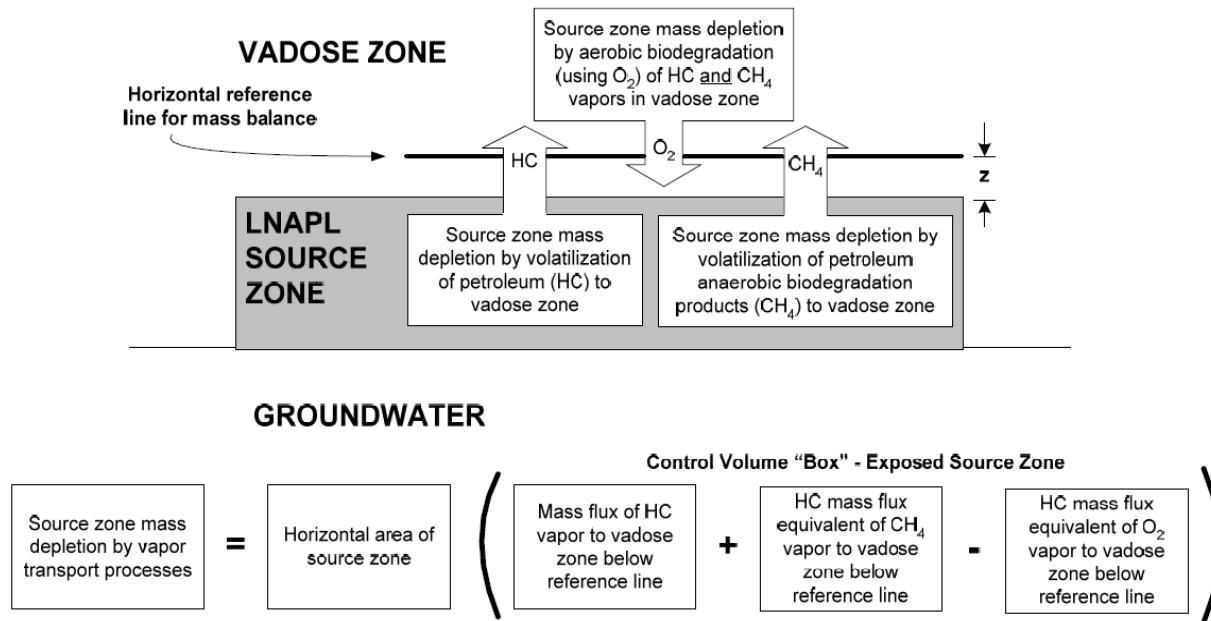


Figure 3-6. Reference diagram for NSZD mass depletion volatilization processes.

R_{vapor} = Taxa de degradação da fonte por volatilização e biodegradação da fase vapor (kg/s)

$W \cdot L$ = área horizontal da fonte (m^2)

$$R_{\text{vapor}} \approx WL \left\{ -D_{HC}(C_{HC})_z - S_{CH_4} D_{CH_4}(C_{CH_4})_z + S_{O_2} D_{O_2}(C_{O_2})_z \right\}$$

$-D_{HC}$ = Coeficiente de difusão efetiva da fase vapor para hidrocarbonetos (m^2/s)

$-D_{CH_4}$ = Coeficiente de difusão efetiva da fase vapor para CH_4 (m^2/s)

D_{O_2} = Coeficiente de difusão efetiva da fase vapor para O_2 (m^2/s)

C_{HC} = Concentração da fase vapor para hidrocarbonetos (kg-hydrocarbon/ m^3 -vapor)

C_{CH_4} = Concentração da fase vapor para CH_4 (kg-hydrocarbon/ m^3 -vapor)

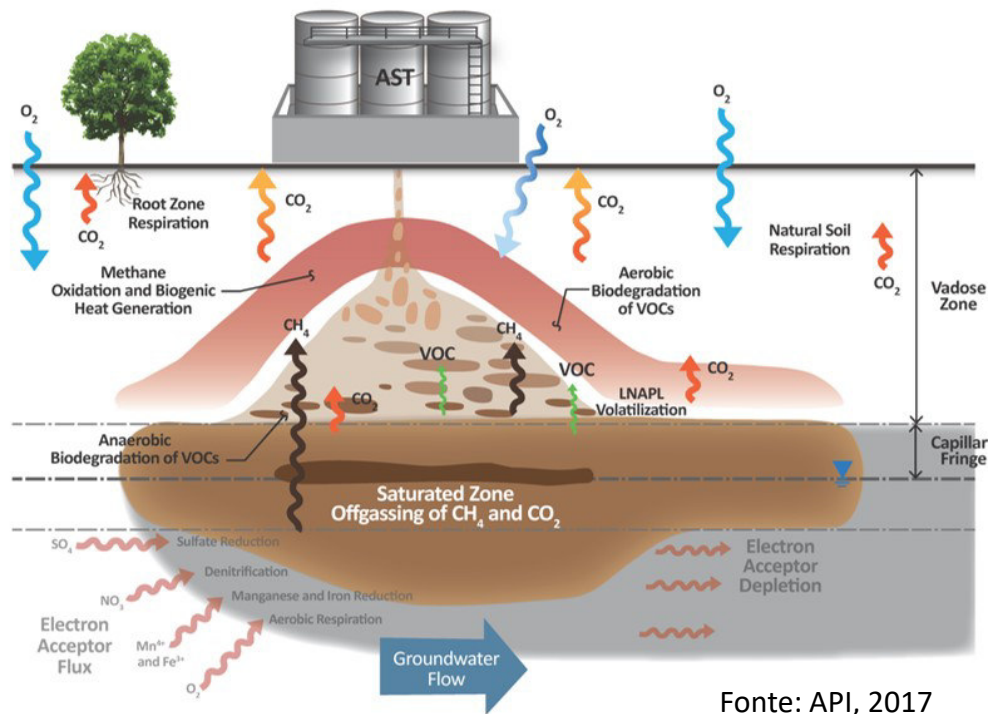
C_{O_2} = Concentração da fase vapor para O_2 (kg-hydrocarbon/ m^3 -vapor)

S_{CH_4} = Coeficiente estequiométrico para metanogênese (kg-HC/kg- O_2)

S_{O_2} = Coeficiente estequiométrico para biodegradação aeróbica (kg-HC/kg- CH_4)

Avaliação quantitativa da NSZD

Modelo atual baseado no fluxo vertical dos gases



Fonte: API, 2017

Principais métodos atualmente utilizados para quantificar a NSZD

- Método do gradiente dos gases
- Câmara de fluxo dinâmica
- Armadilhas de fluxo passivo de CO₂
- Monitoramento do calor biogênico

Transporte vertical dos gases

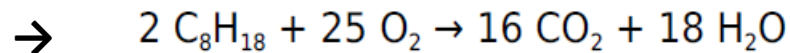
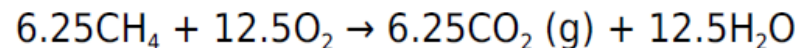
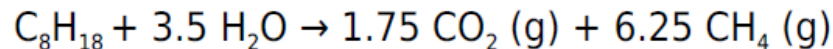
Considerações sobre o modelo de transporte de gases

- Migração dos gases no subsolo por processos de difusão, advecção e ebulição;
- A difusão é o processo predominante na zona vadosa, promovida por gradientes de concentração. A difusão é função do coeficiente de difusão do composto e da porosidade do meio, sendo mais rápida em solos mais porosos (como areia), e com baixo teor de umidade.
- A biodegradação de vapores na zona vadosa gera demanda por oxigênio, resultando na difusão de O_2 atmosférico no subsolo, em direção à fonte. No entanto, sua oferta no solo é limitada e a biodegradação pode ficar limitada às camadas mais rasas ou às bordas da área fonte;
- A volatilização de hidrocarbonetos é mais importante para faixas de baixo peso molecular (ex.: gasolina ou frações de petróleo mais leves e nas fases iniciais após o vazamento), e se tornam processos menos significativo à medida que o LNAPL envelhece e a massa das frações mais voláteis diminuem.
- Advecção ocorre por gradientes de pressão, e pode se tornar um processo importante quando as taxas de geração metanogênicas forem altas. Pode ser monitorada pela medição dos gradientes de pressão no solo;
- Ebulição são processos advectivos de transporte de gases da zona saturada para a zona vadosa e podem ser ocasionadas em eventos periódicos, ao longo de caminhos preferenciais no solo.
- Em solos heterogêneos, os gases podem se acumular em lentes mais permeáveis, gerando bolsões e acumulando pressão;

Avaliação quantitativa da NSZD

Considerações gerais – balanço estequiométrico e unidades de medida

- Balanço estequiométrico de massa em função das medições de CO₂:



Conceito: cada mol de hidrocarboneto mineralizado por NSZD resulta em um número estequiometricamente proporcional de moles de CO₂ produzidos. Ou seja, o efluxo de CO₂ atribuído à degradação do LNAPL pode ser convertido em taxa de NSZD;

- Taxas expressas em base molar (μmols-HC/ m²/ s); base de massa (kg-HC/ m²/ ano) ou base volumétrica considerando a densidade do produto (m³/ ha/ ano);
- Em função das incertezas, as taxas de NSZD são reportadas de forma aproximada (ordem de grandeza);

Método do Gradiente

- avaliação do perfil de distribuição vertical dos gases;
- estimativas ou medições do coeficiente de difusão efetiva dos gases (D_v^{eff});
- Balanco estequiométrico com base na difusão 1ª Lei de Fick (gradientes de concentração):

$$J = D_v^{eff} \frac{dC}{dz}$$

- D_v^{eff} é um parâmetro crítico que pode variar temporalmente e espacialmente com mudanças do teor de umidade do solo;
- Utilização de nomogramas para screening das taxas de NSZD pode ser alternativa prática;

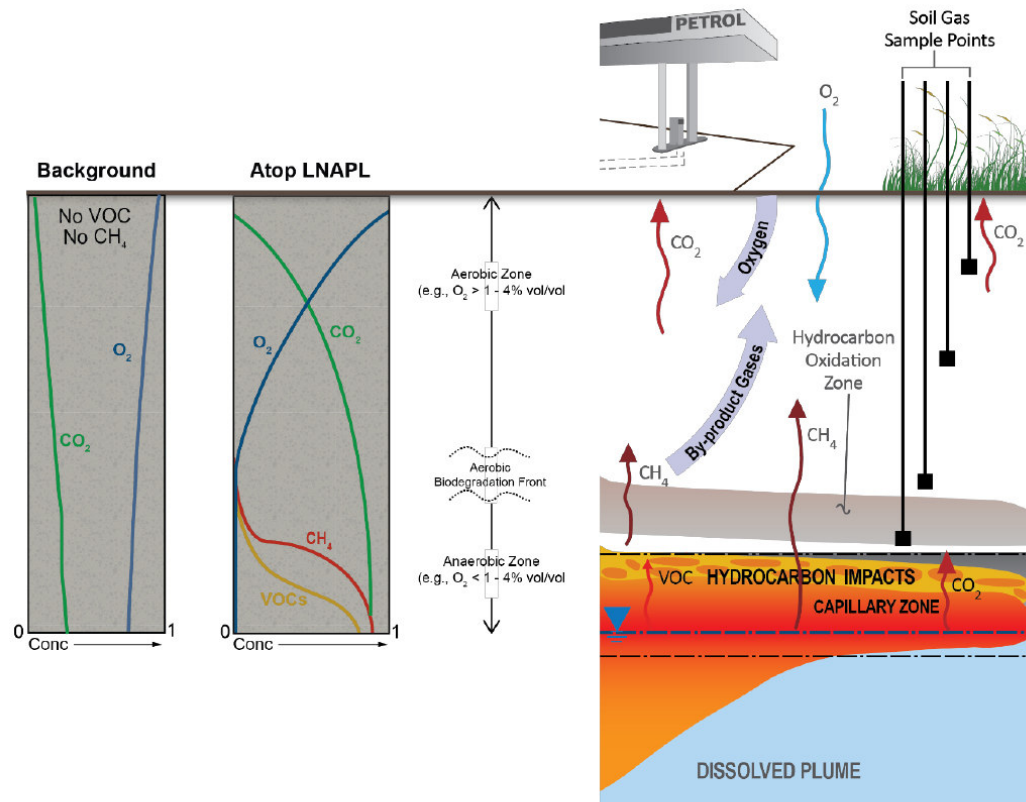
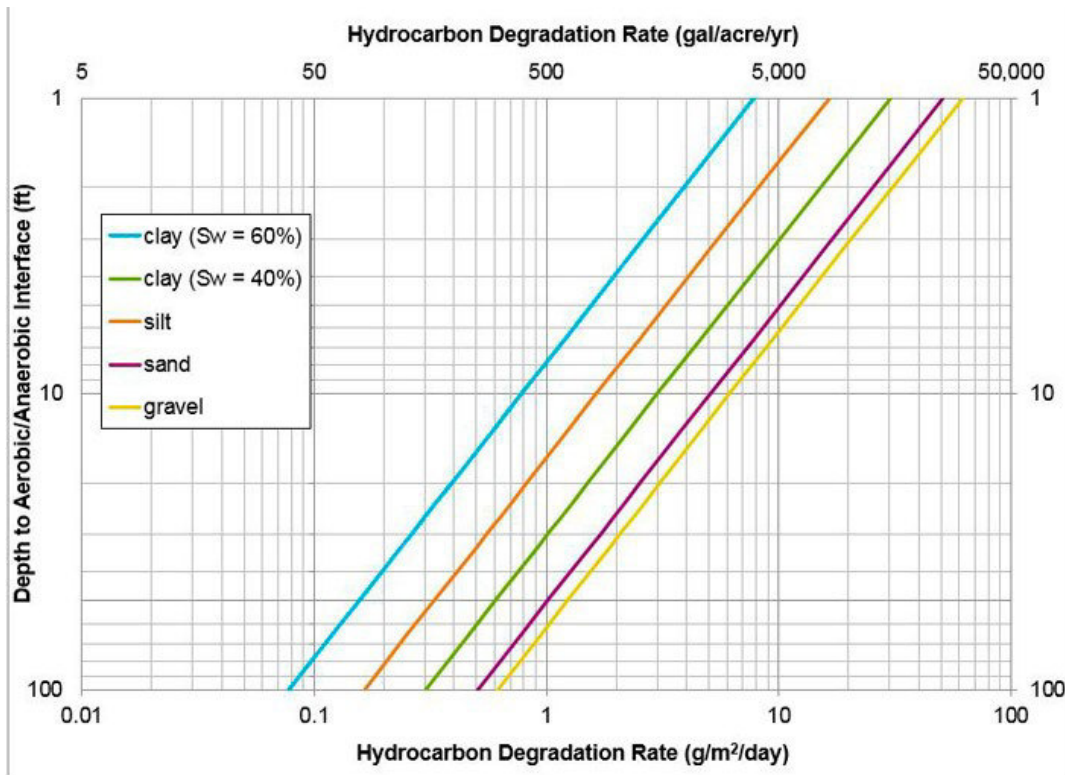


Figure 13. Schematic of gradient method soil gas monitoring setup.



Entradas de porosidade e conteúdo de água e estimativas do coeficiente de difusão de Millington-Quirk (1961)

Soil type	Porosity	Soil moisture content (percent)	Effective O ₂ diffusion coefficient (cm ² /sec)
Clay	0.5	60	0.003
Clay	0.5	40	0.013
Silt	0.5	50	0.007
Sand	0.36	20	0.021
Gravel	0.31	10	0.026

$$D_{eff} = D_o S_g^{10/3} \phi^{4/3}$$

D_{eff} = coeficiente de difusão efetivo (cm²/s)

D_o = difusividade molecular do gás no ar (cm²/s)

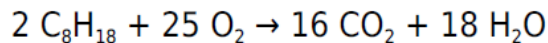
S_g = saturação na fase gasosa

ϕ = porosidade total

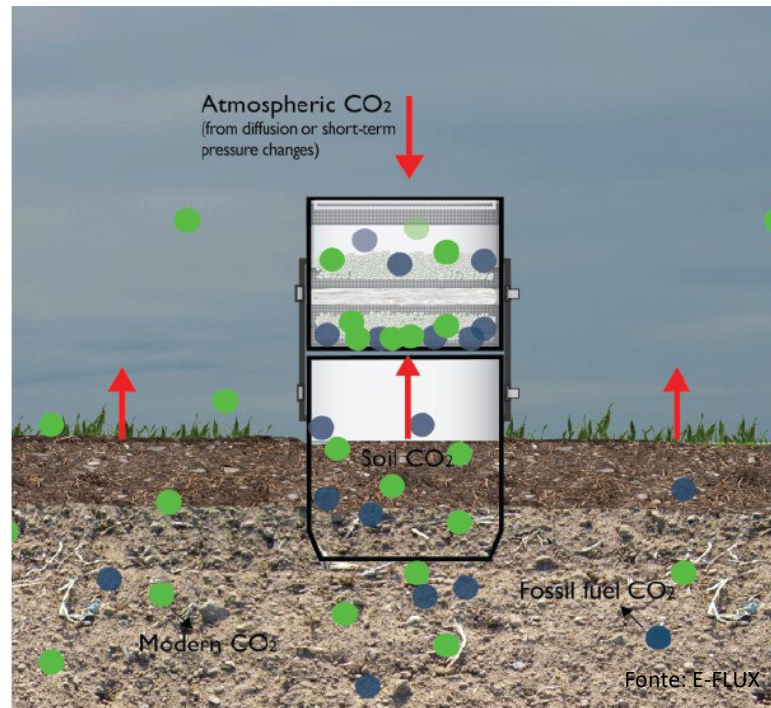
Example de nomogram para estimar as taxas de NSZD.

Método do Passive CO₂ Flux Trap

- “armadilha” química (material sorvente básico) que captura o CO₂ que emana do solo;
- Sabendo a área da seção de captura e o período de aplicação a massa de CO₂ capturada é utilizada para o cálculo do fluxo;



- Tempo médio de aplicação de 2 semanas – controlado para não saturar o sorvente;
- Análise do C_{Total} e ¹⁴C para diferenciar as contribuições de background (CO₂ “moderno”) da biodegradação do LNAPL (CO₂ fóssil);
- Não necessita de amostras de background;

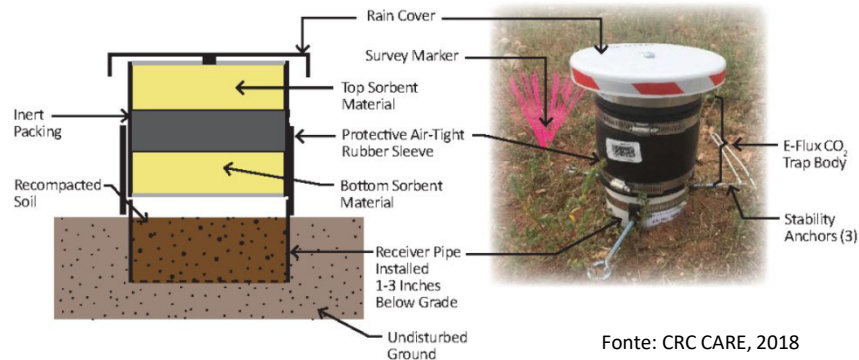


Esquema da Passive Flux Trap e a captura separada de CO₂ saindo do solo (associada ao efluxo de gás do solo) e a interferência de CO₂ do ambiente

Métodos de Quantificação da NSZD

Método do Passive CO₂ Flux Trap

- Design com 2 camadas (superior e inferior) para diferenciar o efluxo do solo do CO₂ atmosférico que adentra o solo devido a mudanças na P_{atm} ;
- O bom funcionamento depende da instalação em solo que permitam o transporte dos gases, ou seja, não pode ser instalado em pavimentos, asfalto ou solos duros e compactados;
- Ventos fortes tendenciam os resultados para cima;
- Chuvas intensas e persistentes podem saturar o solo ao redor, induzindo o fluxo no dispositivo (tendenciando os resultados para cima);
- Solo tropicais podem representar um desafio devido à elevada atividade microbiana e altas taxas de produção de CO₂;

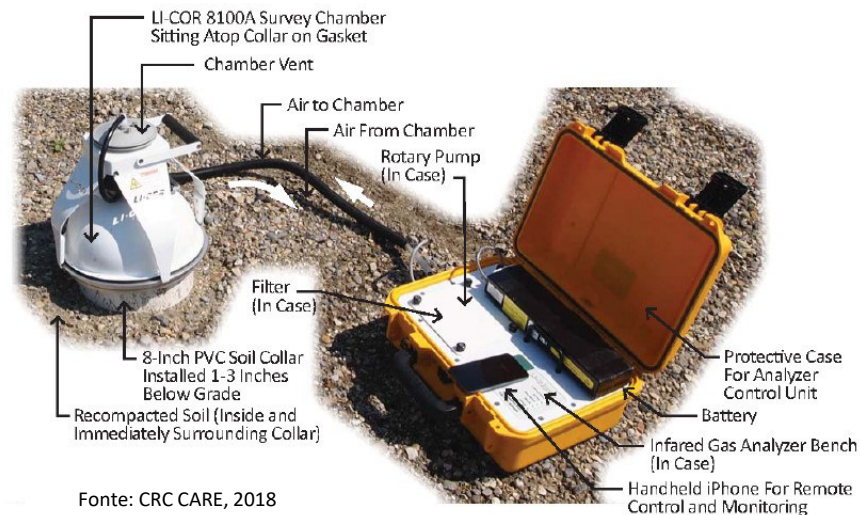


<https://youtu.be/kq9l6lcAg2s>

<https://www.soilgasflux.com/fossil-fuel-trap>

Método da Câmara de fluxo dinâmica (Dynamic Closed Chamber)

- Medição direta e de curto prazo (minutos) do efluxo de CO_2 do solo;
- Equipado com uma bomba de circulação e um analisador de gases em tempo real (IRGA);
- Utiliza a taxa de aumento da concentração de CO_2 para calcular o efluxo;
- Para a representatividade das estimativas, há a equalização da temperatura e pressão interna e externa;
- Deve-se remover materiais grosseiros da superfície antes da instalação;
- Demanda correção com medições de background ou correção por datação de ^{14}C ;
- Possui os mesmos limitantes e fatores de influência dos demais métodos (heterogeneidades, climáticos, etc.).
Necessidade de múltiplas medições p/ representatividade.



Fonte: CRC CARE, 2018

Sistema automatizado de câmara de fluxo com analisador de infravermelho (direita) (LI-8100A analyzer). Fonte: LI-COR Biosciences.

Métodos de Quantificação da NSZD

Método de monitoramento do calor biogênico

- Assinaturas termais dos processos de oxidação dos hidrocarbonetos na zona vadosa (zona metanotrófica);
- Temperaturas do subsolo em locais com LNAPL de 2 a 2,5 °C acima das temperaturas de background;
- Avaliação do balanço termodinâmico com os dados de temperatura permite calcular as taxas de NSZD;
- Lei de Fourier pode ser simplificada para um fluxo de calor unidimensional na direção vertical:

$$q_h = -K_T (\Delta T / \Delta z)$$

onde q_h é o fluxo de calor ($J/m^2/s$), K_T é a condutividade térmica do solo ($J/s/m/°C$), ΔT é a mudança de Temp. corrigida ($°C$) e Δz (m) é o intervalo de profundidade através do qual o fluxo de calor é calculado.

K_T depende da textura e da umidade do solo (aplica-se uma média ponderada).

- Necessita de correção com um ponto de background com geologia representativa e pavimento similar.**

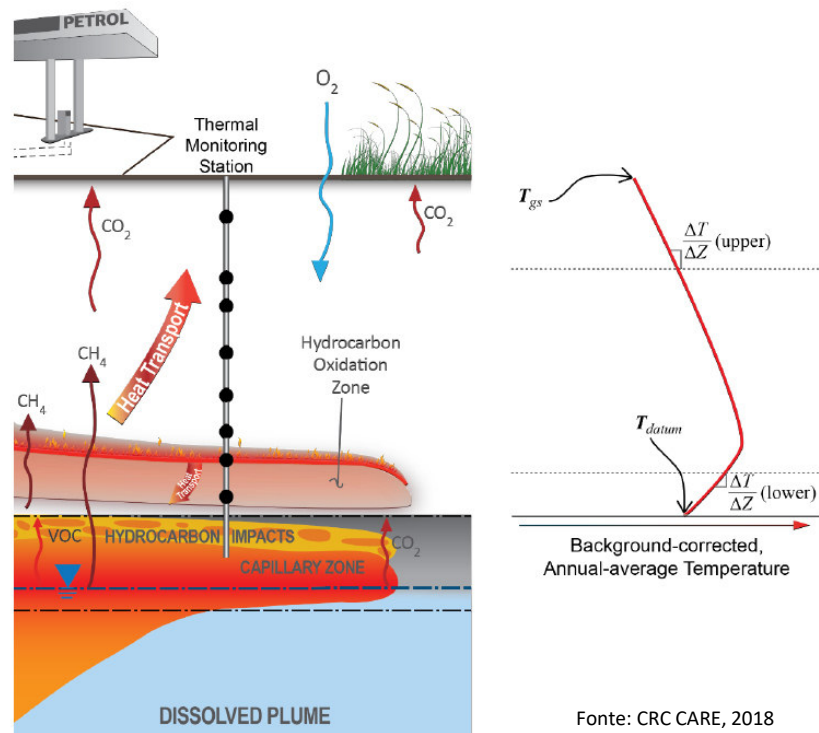


Figure 17. Schematic of a biogenic heat method monitoring setup and a typical background-corrected NSZD temperature profile.

Fonte: CRC CARE, 2018

- O fluxo de calor total inclui a soma do fluxo de calor ascendente (para a superfície), bem como o fluxo de calor para baixo (para a zona saturada):

$$q_T = -K_T (\Delta T / \Delta z)_{\text{upward}} - K_T (\Delta T / \Delta z)_{\text{downward}}$$

- A taxa de NSZD (R_{NSZD}) é obtida do fluxo total de calor (q_T) e o calor liberado pela biodegradação:

$$R_{\text{NSZD}} = q_T / \Delta H_{\text{rxn}}$$

- Um rede de sensores em múltiplas profundidades pode fornecer:
 - Monitoramento contínuo, minimizando variações temporais;
 - Monitoramento de longo prazo da performance em sites onde a NSZD é aplicada

Biodegradation Reaction (Decane as Model Petroleum Hydrocarbon Constituent)	Approximate Change in Enthalpy*	
	kJ/mole	kJ/g
Aerobic Respiration $C_{10}H_{22} + 15.5 O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 11 H_2O$	-6790	-48
Denitrification $C_{10}H_{22} + 12.4 NO_3^- + 12.4 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 17 H_2O + 12.4 N_2$	-6320	-44
Manganese Reduction $C_{10}H_{22} + 31 MnO_2 + 62 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 31 Mn^{2+} + 42 H_2O$	-6560	-46
Iron Reduction $C_{10}H_{22} + 62 Fe(OH)_3 + 124 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 62 Fe^{2+} + 166 H_2O$	-5160	-36
Sulfate Reduction $C_{10}H_{22} + 7.75 SO_4^{2-} + 15.5 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 7.75 H_2S + 11 H_2O$	-230	-2
Methanogenesis $C_{10}H_{22} + 4.5 H_2O \rightarrow 2.25 CO_2 + 7.75 CH_4$	-25	-0.2
Methane Oxidation (methane from 1 mole decane) $7.75 CH_4 + 15.5 O_2 \rightarrow 7.75 CO_2 + 15.5 H_2O$	-6770**	-48**

Biodegradation reactions based on (Wiedemeier et al. 1998). Reactant and product enthalpies (input parameters for calculation change in enthalpy for the complete reaction) from compilation in (Stockwell 2015).

* Negative value signifies release of heat in the reaction.

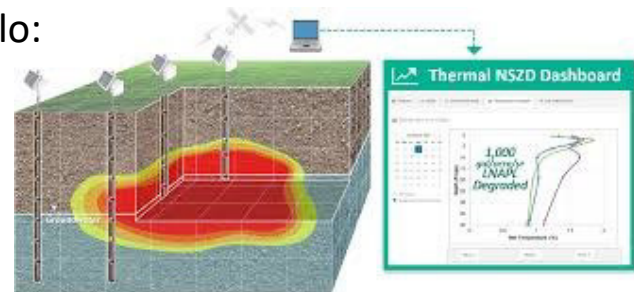
** Enthalpy denominator is on decane basis.

Calor de reação (mudança na entalpia) para biodegradação de componente de hidrocarboneto modelo

Método de monitoramento do calor biogênico

- Diferentes métodos para obtenção das temperaturas do subsolo:

- Sondas para medição direta da superfície;
- Dataloggers em poços de monitoramento de água subterrânea;
- Hastes instrumentadas com termopares instaladas por sondagens



<https://www.thermalnszd.com/>

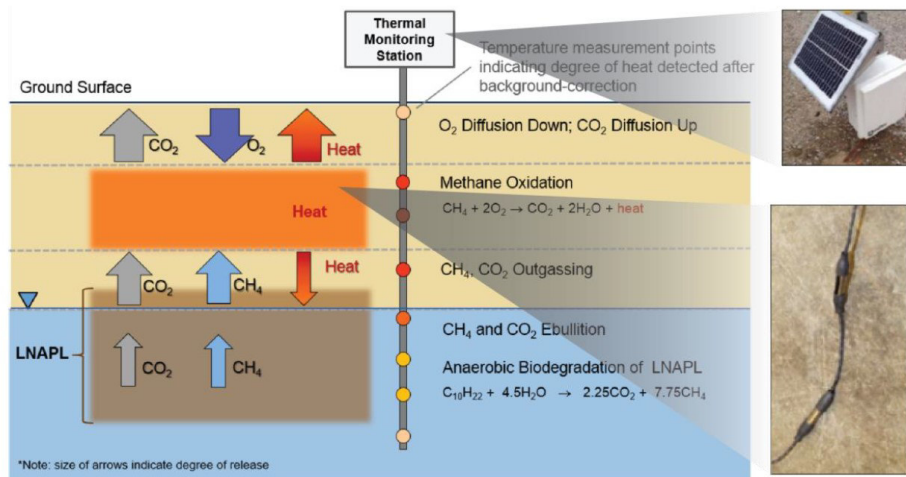
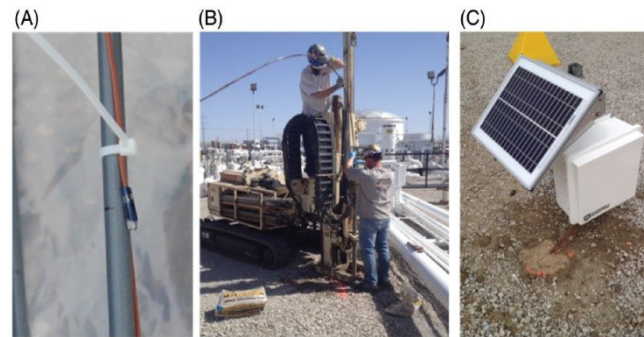


Figure G.2-1. Dedicated nested thermistor string for soil temperature profiling. Courtesy of ThermalNSZD 2017, www.thermalnszd.com

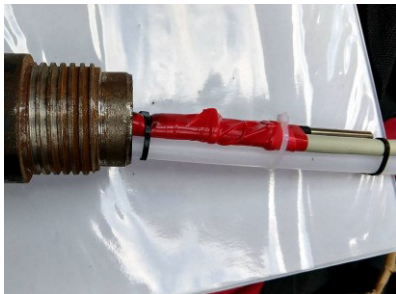


1. Thermal monitoring system: (A) thermocouple, (B) installation using direct-push drilling methods, (C) solar power supply therproof box containing data-logging and communications software.

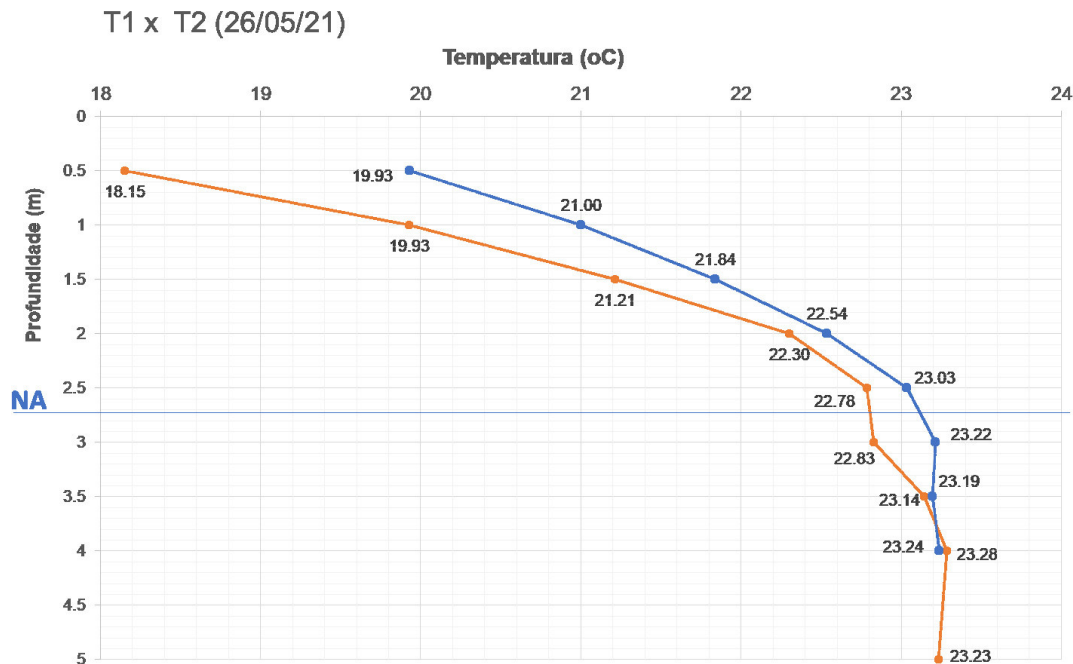
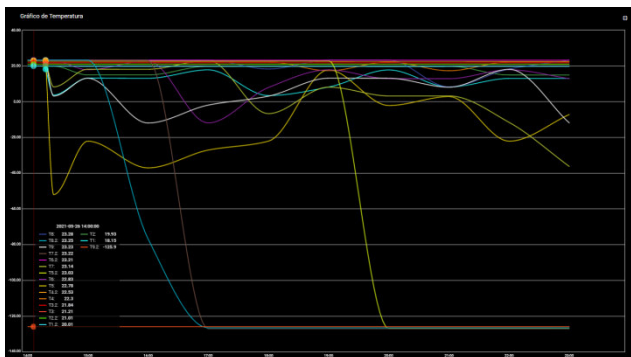
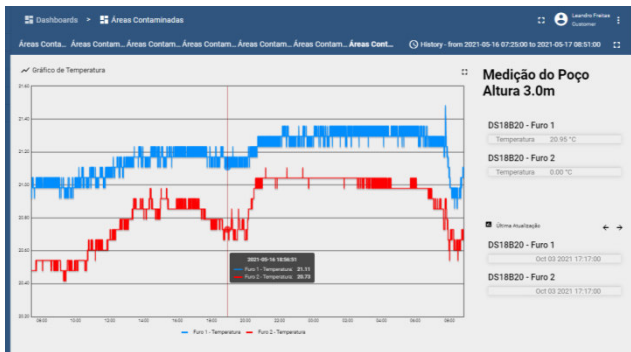
Fonte: Askarani et al, 2018

Método de monitoramento do calor biogênico

Desenvolvimento de protótipo para o monitoramento termal da NSZD



Desenvolvimento de protótipo para o monitoramento termal da NSZD



Avaliação quantitativa da NSZD

Considerações gerais – variações e interferências

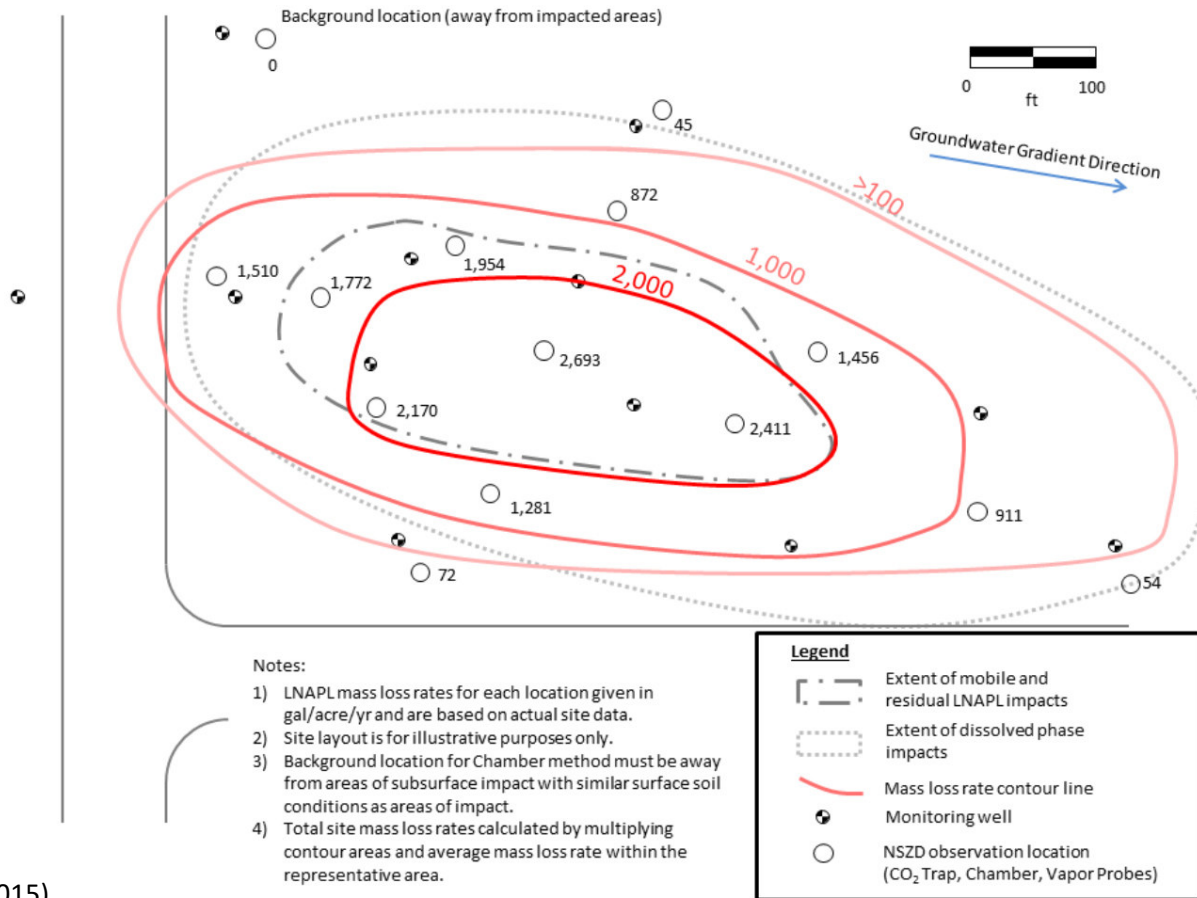
- Diversos fatores de variabilidade podem impactar nas medições da taxa NSZD ao longo do tempo. Ex. temperatura, umidade do solo, ebulições episódicas de metano, variação do NA, etc.;
- Medições rasas de gases de solo podem estar sujeitas a oscilações de hora em hora devido a flutuações diurnas da temperatura ambiente e pressão barométrica. Em profundidade este efeito se atenua;
- Superfícies pavimentadas podem criar complicações adicionais no monitoramento da NSZD, pois influenciam no transporte vertical dos gases;
- Heterogeneidade do site pode requerer muitos pontos de medição para se ter representatividade. Recomendada uma estratégia interativa (ex. Triad Approach);
- Interferências de background: fluxo natural de CO_2 do solo na zona de raízes; correções das variações naturais de temperatura do solo; anomalias de calor no subsolo (recarga de águas pluviais, pavimentação, obras na superfície, fundações, etc);

Comparação de métodos de quantificação da NSZD

Consideration	Gradient	Passive Flux Trap	Dynamic Closed Chamber	Biogenic Heat Monitoring ¹
Best for sites with:	Vadose zones >5 feet with existing vapor probes or wells screened across water table	Variable effects of soil respiration on O ₂ and CO ₂ flux	- Geospatially uniform background gas flux² - Need for high resolution assessment of spatial variability	- Deep LNAPL impacts - Impervious ground covers - Need for thorough accounting of temporal variations
Invasiveness – physical	High, for new probes	Low, shallow installation	Low, shallow installation	Low, in well measurements High, buried probe installation
Field labor intensity	High	Low	Moderate	- High for installation - Low for routine data acquisition
Instantaneous or time-averaged measurement?	Instantaneous	Time-averaged (short-term)	Both (if sampling over long term)	Both
Method of background correction	Background flux monitoring or estimate from empirical relationship	¹⁴ C correction	Background CO ₂ efflux or ¹⁴ C correction ²	Temperature measurements at a background location
Spatial coverage/data density	Low	Moderate	High	Low
Real-time data	Yes, using field gas analyzer	No	Yes	Yes
Laboratory analysis	Optional	Yes	No	No
Relative one-time implementation cost	\$\$\$ (\$-\$\$ with existing probes & field analyzer)	\$\$	\$	\$-\$\$, in well measurements \$\$\$, buried probe method (which becomes more cost-effective when used for long-term monitoring)

¹ Biogenic heat monitoring methods are varied and continue to evolve. Users interested in biogenic heat monitoring methods are encouraged to assess the latest developments.

² The uniform background gas flux is not a requirement when a ¹⁴C correction is applied. The ¹⁴C correction method, when used in combination with DCC, is considered a method in development (API 2017).



Quantificação da NSZD

Table 3

Examples of Site-Wide Average NSZD Rate Measurements at Field Sites

NSZD Study	Number of Sites	Site-Wide NSZD Rate (All Sites)	Site-Wide NSZD Rate (Middle 50%)		Reference
		(Gallons/Acre/Year)		Média (m ³ / ha/ ano)	
Refinery terminal sites	6	2100–7700	2400–3700	~40	McCoy 2012
1979 crude oil spill	1	1600	—	~15	Sihota et al. 2011
Seasonal range		310–1100	—	~8	Sihota et al. 2016
Refinery/terminal sites	2	1100–1700	1250–1550	~19	Workgroup, L.A. LNAPL 2015
Fuel/diesel/gasoline	5	300–3100	1050–2700	17,6	Piontek et al. 2014
Diverse petroleum sites	11	300–5600	600–800	6,6	Palaia 2016
All studies	25	300–7700	700–2800	16,4	
Saturated zone electron acceptor biodegradation capacity	9	0.4–53	1.7–19	0,2	This paper (see Appendix S1)

Notes: Middle 50% column shows the 25th and 75th percentile values. To demonstrate the significance of methanogenesis, NSZD rates calculated from the biodegradation capacity of electron acceptors in the saturated zone, ignoring methanogenesis, are shown in the last row.

Representative Degradation Rates from Different Methanogenic Systems

Methanogenic System	Equivalent LNAPL Degradation Rate (Gal/Acre/Year)	Original Measurement	Reference
Anaerobic digesters	500,000	Methane generation ¹	Gerardi 2003
Ethanol release sites	20,000	Carbon dioxide, methane efflux ¹	Sihota et al. 2013
Landfills	10,000	Methane generation ^{1,2}	Spokas et al. 2006
NSZD at LNAPL sites	2000 ³	Carbon dioxide efflux	Table 3 ³
Wetlands	200	Methane flux to atmosphere ¹	Le Mer and Roger 2001
Peat	4	Methane ebullition ¹	Stamp et al. 2013

(m³/ ha/ ano)

4700

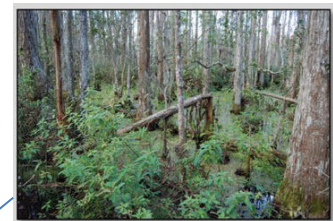
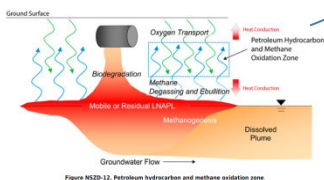
188

94

18,8

1,8

0,04



Note: All values rounded to one significant figure.

¹Adjusted to account for CO₂ production (see Appendix S1).

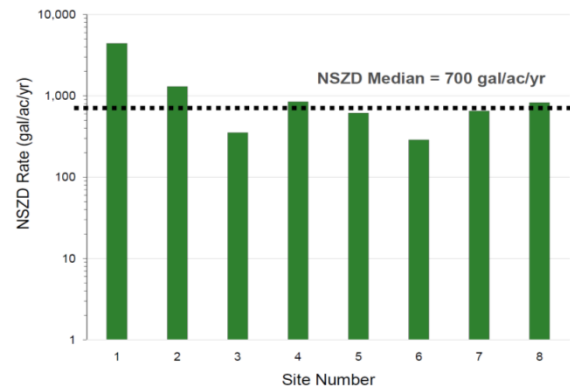
²Adjusted to account for oxidized methane in landfill covers (see Appendix S1).

³Representative median NSZD rate of about 1700 gallons/acre/year rounded to one significant figure.

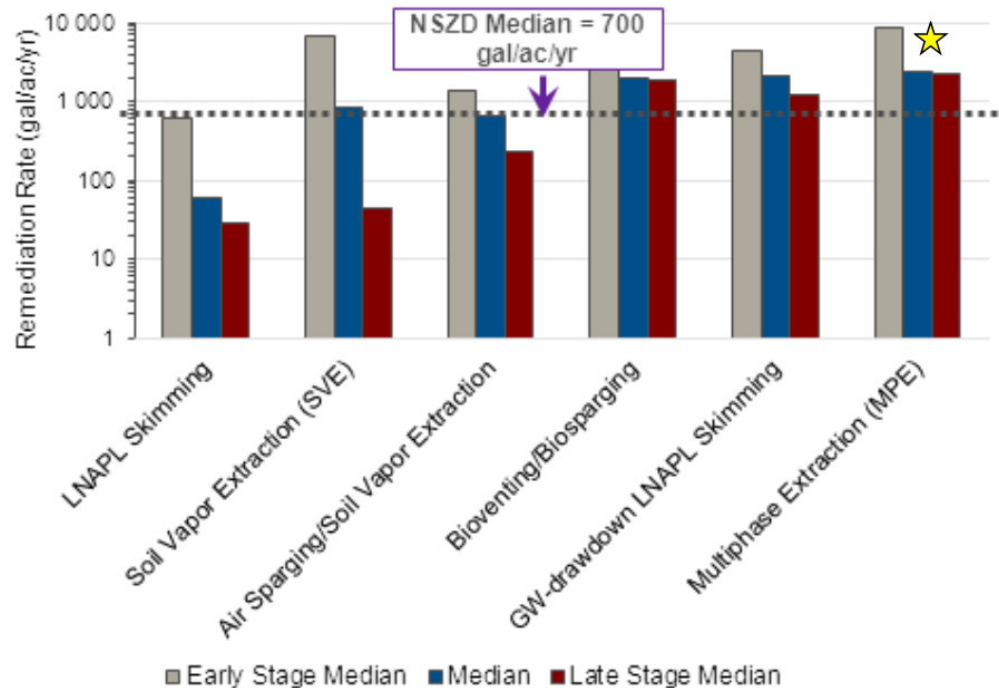
- Mahler et al (2015) compilaram dados reais de monitoramento de 43 sistemas de remediação:
- Sites avaliados incluíam diversas variáveis:
 - Produtos de petróleo diversos;
 - Dimensões da área fonte;
 - Designs de remediação;
 - Rotinas de manutenção e operação (i.e., zonas, pulsos, etc.)
- Dados de NSZD compilados de 8 sites:
 - Total of 86 E-Flux CO₂ traps;
 - 290 LI-COR® 8100A soil flux system locations.

LNAPL Skimming	6
Groundwater drawdown-enhanced Skimming	5
Bioventing/Biosparging	4
Soil Vapor Extraction	5
Air Sparging/Soil Vapor Extraction	10
Multiphase Extraction	13
Total Number of Active Systems in Survey =	43

	Median	Range
Treatment Area Size (acres)	2.0	0.1 - 108
Total Volume Removed (gallons)	4,500	18 - 6,000,000
Mass Removal Rate (pounds/year)	7,339	4 - 5,000,000
Years of Operation (years)	5.0	0.6 - 24
Remediation Rates (gallons/acre/year)	1,057	0.1 - 11,790



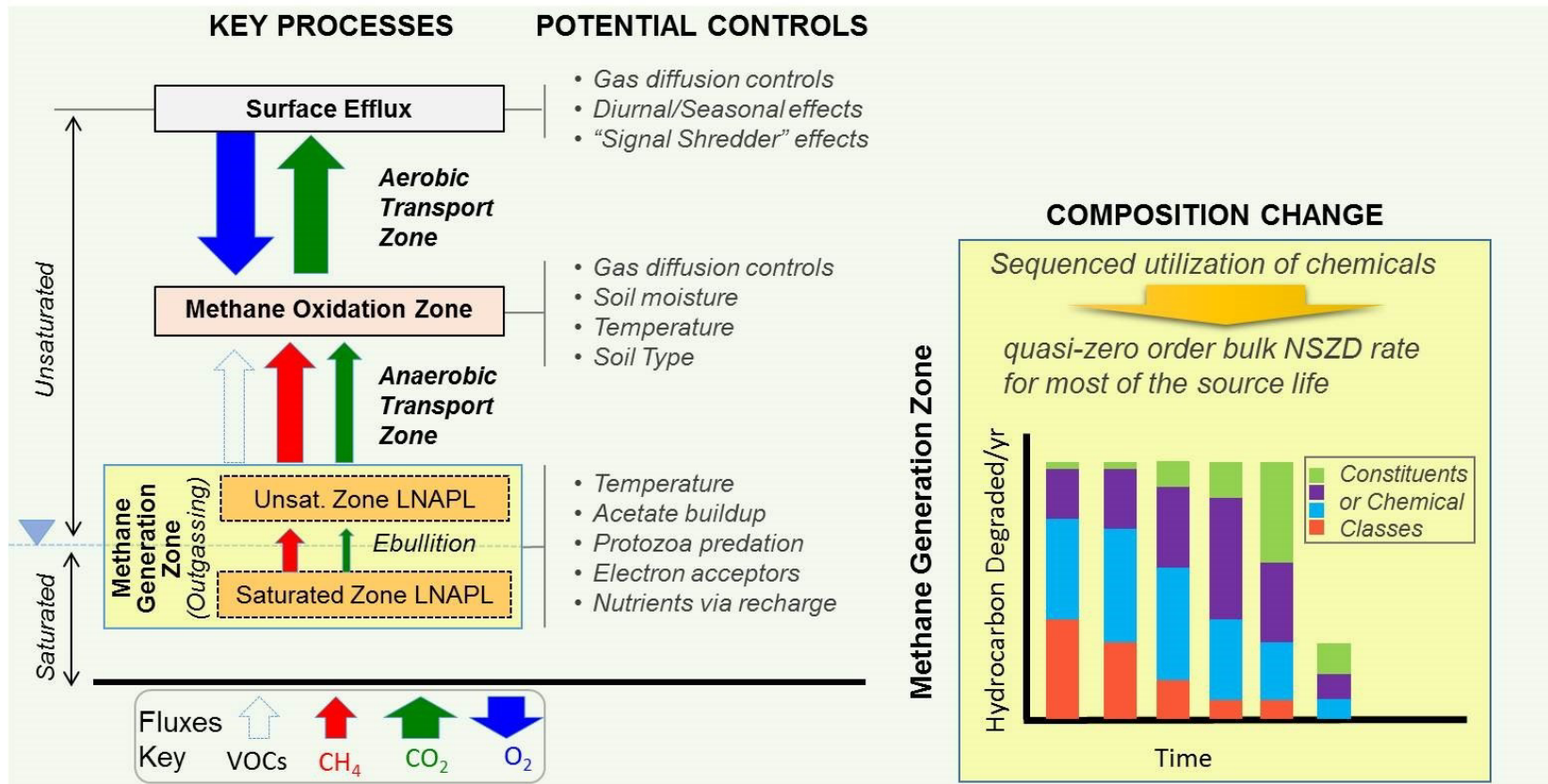
Estudo comparativo com técnicas de remediação



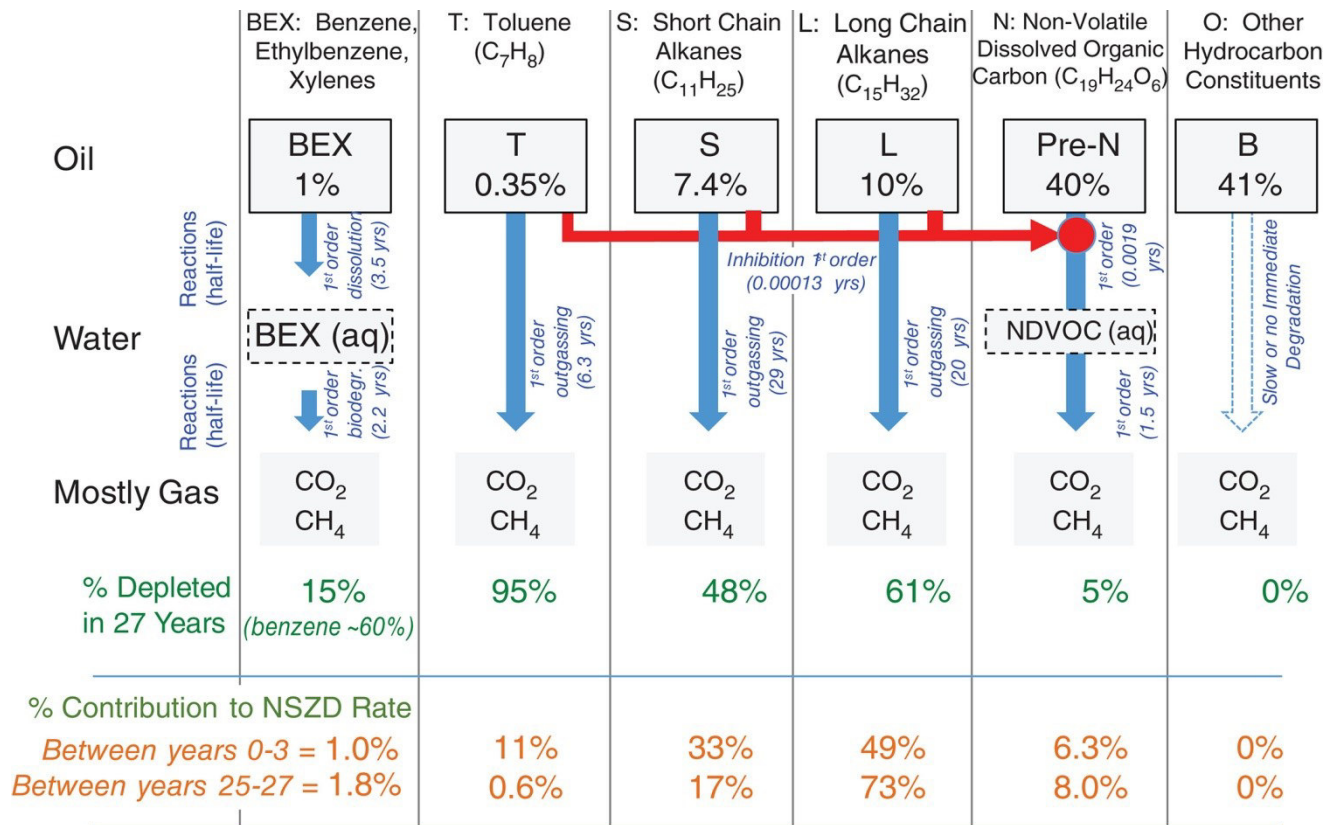
- Após certo tempo de remediação, a NSZD pode se tornar mais eficiente do que alguns sistemas.

★ Nota: 10 dos 13 sistemas MPE não tiveram diferença nas taxas de correção antecipada e tardia, portanto, foram excluídos dessa análise.

Modelo Conceitual da NSZD



Mudanças de composição - Modelo reativo de Ng (2015)



Site: Bemidji (MN) - vazamento de oleoduto de petróleo bruto (cerca de 1.700.000 L, em 1979).

Estudos e pesquisas conduzidas pelo USGS desde 1983.

Considerações sobre o cálculo da NSZD

- A quantificação não é uma tarefa simples, pois exige o estabelecimento de diversas premissas que devem ser embasadas num modelo conceitual consistente, assim como na modelagem de fenômenos complexos e dinâmicos, variáveis no tempo e no espaço;
- Métodos diferentes geram resultados diferentes, porém devem ser comparáveis (mesma ordem de grandeza). Incertezas levam a valores aproximados;
- Incertezas sobre a evolução das taxas de eficiência da NSZD em longo prazo (tendência de decaimento). Pesquisas sobre a previsão quantitativa das mudanças de composição e particionamento no longo prazo estão em evolução;

Relação entre o LCSM e a NSZD

Project Phase

Initial LCSM
Screening-Level NSZD
Assessment
See Section 4.

**Remedy Selection
LCSM**
NSZD Evaluation for
Remedy Selection
See Section 4

**Design and
Performance LCSM**
Long-term Monitoring
See Section 6

Questões do LCSM relacionadas à NSZD

LCSM inicial

- Há evidências para afirmar a ocorrência qualitativa da NSZD?
- Qual a taxa de NSZD?
- Quais processos naturais estão agindo no LNAPL?
- NSZD é suficiente para resolver as questões associadas ao LNAPL?

LCSM para seleção da remediação

- Como a NSZD se encaixa no processo de seleção da remediação?
- Como as taxas de NSZD se comparam com outras tecnologias?
- NSZD pode ser adotada isoladamente?
- O comboio de remediação deve fazer a transição para a NSZD, e se sim, quando?

LCSM de design e performance do plano de intervenção

- Como as taxas de NSZD podem ser incorporadas nas metas de performance da remediação?
 - Transição
 - Encerramento
- Qual monitoramento de longo prazo é necessário para garantir que a performance da NSZD cumpra os requisitos legais?

Considerações para a remediação

- O entendimento da NSZD pode contribuir significativamente para o LCSM e na compreensão de fatores críticos para a remediação, tais como a mobilidade, o transporte e a longevidade do LNAPL;
- A estimativa das taxas de NSZD podem servir de base para a avaliação das alternativas de remediação e servir como base para avaliação da eficiência das demais técnicas;
- NSZD + ANM podem ser incorporadas na etapa final de um comboio de tratamento ou como estratégia principal para sites com risco controlado, LNAPL “estabilizado” e estabilização ou redução das plumas dos contaminantes;
- Se for definida como estratégia de remediação, é necessário o estabelecimento de métricas de performance SMART;

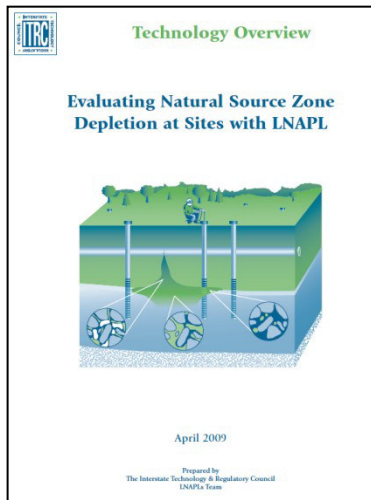
Considerações para a remediação

- Em sites que já estejam em remediação, a transição para NSZD pode ser justificada por múltiplas linhas de evidência. NCR (2013) propõem considerar a redução do risco, custos ao longo do ciclo de vida e a viabilidade técnica para que a transição se faça transparente e atinja os objetivos do GAC a longo prazo;
- Como NSZD é uma abordagem em evolução, é importante que se mantenha um contato próximo com os órgãos reguladores desde os estágios iniciais do projeto para obter aceitação da abordagem e, durante a implementação, garantir que as informações geradas sejam robustas, defensáveis e úteis para tomar decisões;
- NSZD pode se mostrar uma estratégia chave para tornar os projetos de remediação mais sustentáveis;

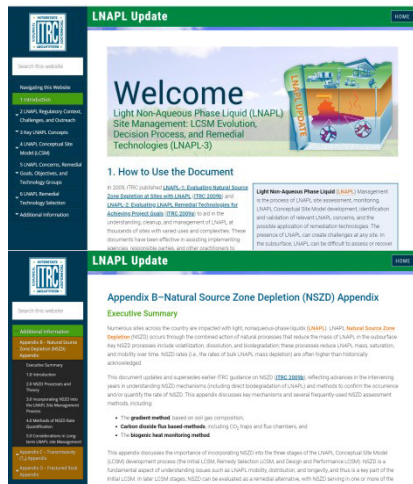
Considerações finais

- NSZD é uma opção emergente que pode desempenhar um papel fundamental na reabilitação de locais impactados por LNAPL, uma vez que os objetivos primários do GAC tenham sido atendidos;
- A metanogênese vem sendo aceita como o processo dominante na NSZD de áreas com LNAPL;
- Os métodos de quantificação centrados no modelo de transporte vertical dos gases vem demonstrando a ocorrência de taxas de remoção de massa de hidrocarbonetos muito superiores às que eram consideradas anteriormente;
- NSZD pode ser aplicada na otimização das estratégias de remediação, tanto para servir como um balizador de eficiência para as demais técnicas, como para ser incorporada como a etapa final do ciclo de vida dos projetos de remediação;
- Trata-se de uma ciência em desenvolvimento, com muitas lacunas a serem estudadas e discutidas.
- Os estudos de NSZD no Brasil ainda são incipiente mas indicam um grande potencial para solos tropicais.

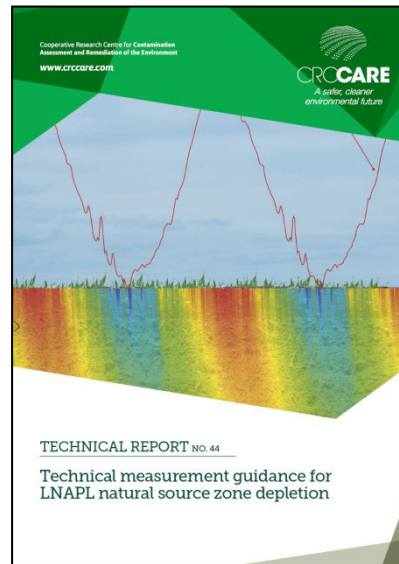
Principais Referências



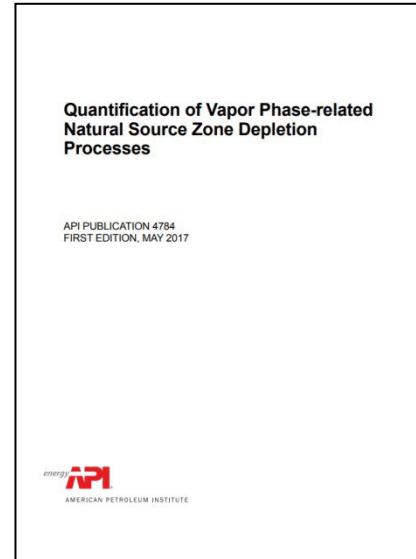
<https://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/LNAPL-1.pdf>



https://lnapl-3.itrcweb.org/appendix-b-natural-source-zone-depletion-nszd-appendix/#exec_sum



https://www.crccare.com/files/dmfile/CRCCARETechnicalreport44_TechnicalmeasurementguidanceforLNAPLnaturalsourcezonedepletion.pdf



https://www.techstreet.com/standards/api-publ-4784?product_id=1984357

- API. 2006. API Interactive LNAPL Guide Version 2.0.4. edited by Soil and Groundwater Technical Task Force: American Petroleum Institute.
- API. 2017. Quantification of Vapor Phase- Related Natural Source Zone Depletion Processes. American Petroleum Institute.
- Askarani, K., Stockwell, E. B., Piontek, K. R., & Sale, T. C. (2018). Thermal Monitoring of Natural Source Zone Depletion. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 38(3), 43–52.
- Courcy-Bower, D. de, Zimbron, J., & Stone, C. D. (2015). Measurement of Natural Losses of LNAPL Using CO₂ Traps. *Applied NAPL Science Review (ANSR)*, 5(2). Available at: <http://naplansr.com/wp-content/uploads/2015/07/v5i2.pdf>
- CRC-CARE. 2018. *Technical Measurement Guidance for LNAPL Natural Source Zone Depletion, CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment*. Newcastle, Australia: CRC-CARE.
- Garg, S., C.J. Newell, P.R. Kulkarni, D.C. King, D.T. Adamson, M.I. Renno, and T. Sale. 2017. "Overview of Natural Source Zone Depletion: Processes, Controlling Factors, and Composition Change." *Groundwater Monitoring & Remediation* Wiley Online Library Version of Record.
- ITRC, 2009b. Evaluating natural source zone depletion at sites with LNAPL. Interstate Technology and Regulatory Council. <http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/LNAPL-1.pdf>
- ITRC. 2018. LNAPL Site Management: LCSM Evolution, Decision Process, and Remedial Technologies. Appendix B – Natural Source Zone Depletion (NSZD). Washington, D.C.: Interstate Technology Regulatory Council.
- Sookhak Lari, K., Davis, G. B., Rayner, J. L., Bastow, T. P., & Puzon, G. J. (2019). Natural source zone depletion of LNAPL: A critical review supporting modelling approaches. *Water Research*, 157(5), 630–646.
- Mahler, N., Palaia, T., Rewey, R. 2015. An Evaluation of Natural Source Zone Depletion Versus Active Remediation Rates. CH2M HILL. IPEC-22. November, 2015. Available at: <https://cese.utulsa.edu/ipec-2015-lnapl-characterization-recovery/>
- Ng, G.-H. C., Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., Baedecker, M. J., Bennett, P. C., Amos, R. T., & Herkelrath, W. N. (2015). Reactive transport modeling of geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN. *Water Resources Research*, 51(6), 4156–4183.
- NRC. 2000. Natural Attenuation for Groundwater Remediation. In Committee on Intrinsic Remediation, Water Science and Technology Board, Board on Radioactive Waste Management, Commission on Geosciences, Environment, and Resources. Washington, D.C.: National Research Council.
- NRC. 2013. Alternatives for Managing the Nation's Complex Contaminated Groundwater Sites. In *Division on Earth and Life Studies. National Academy of Sciences*, edited by Water Science and Technology Board Committee on Future Options for Management in the Nation's Subsurface Remediation Effort. Washington, D.C.: National Research Council.
- Sihota, N.J., and K.U. Mayer. 2012. Characterizing vadose zone hydrocarbon biodegradation using carbon dioxide effluxes, isotopes, and reactive transport modeling. *Vadose Zone - Journal* 11.
- Smith, J. J., Benede, E., Beuthe, B., Marti, M., Lopez, A. S., Koons, B. W., Kirkman, A. J., Barreales, L. A., Grosjean, T., & Hjort, M. (2021). A comparison of three methods to assess natural source zone depletion at paved fuel retail sites. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 54(4), 2021-005.

Obrigado!

Eng. Leandro Gomes de Freitas, MSc.

lfreitas@ipt.br

(11) 98312-3933