UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESTUDO DA CINÉTICA DE FUSÃO E DE CONGELAMENTO
DA ÁGUA EM UM MEIO POROSO NÃO-SATURADO:
EXPERIMENTAÇÃO E SIMULAÇÃO

Adolfo Nicolás Posadas Durand

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
para a obtenção do título de Mestre
em Física Aplicada.

Orientador:
Dr. Silvio Crestana

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS, 1990

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ADOLFO NICOLAS POSADAS DURAND APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 13 DE julho DE 19890.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Silvio Crestana Orientador

Dr. Roberto Mendonça Faria

Dr. Caetano Traina Junior

Dedico

A minha esposa Jannel.

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Silvio Crestana, pela orientação, dedicação e amizade.

- À Profa. Rosemary Sanches, pela dedicação na gestão para minha vinda do Perú a fazer o mestrado, pelas suas valiosas instruções no início dos estudos e pela sua amizade.

- Ao colega e amigo Clovis Biscegli, por sua acolhida, apoio e amizade brindada desde minha chegada ao Brasil.

- Ao Dr. Paulo Estevão Cruvinel, pela colaboração e amizade.

- Ao Dr. José Alberto Cuminato, pelas instruções na parte matemática deste trabalho.

- Ao Dr. Gerson Antônio Santarine, pela valiosa revisão deste trabalho e sua amizade.

- À Profa. Ana Maria Plepis, pelas facilidades oferecidas no laboratório de calorimetria.

- Ao Prof. Sergio Mascarenhas, pelas facilidades institucionais.

- Ao prof. Victor La Torre, pelo seu incentivo para minha vinda ao Brasil; de quem pude desfrutar de seu exemplo, de sua experiência e amizade, sendo também o maior motivador para meu início no campo da Física Aplicada a Solos e Instrumentação Agropecuária.

- Aos colegas de estudos da Pos-graduação, pelo apoio e amizade.

- Ao colega e amigo Carlos Vaz, pela sua colaboração.

- À minha esposa Jannel Posadas, pela dactilografia, montagem, dedicação e constante apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

- Aos Professores, ao pessoal técnico e administrativo, da Biofísica do IFQSC - USP.

- Aos pesquisadores, aos técnicos e ao pessoal administrativo do NPDIA - EMBRAPA.

- A NPDIA - EMBRAPA, pelas facilidades oferecidas.

- Ao Departamento de Física e Ciência dos Materiais do IFQSC - USP.

- À "Universidad Nacional Agraria La Molina", pela oportunidade oferecida para minha formação em uma nova etapa de carreira profissional.

- À "Organización Internacional de las Migraciones" - OIM - PERU, pelo seu apoio na concessão da passagem aéreo para minha vinda ao Brasil.

- Ao CAPES, pelo apoio financeiro.

- E a todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMARIO

	Página
RESUMO	,
ABSTRAC	,,
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II	
PROCESSOS DE TRANSPORTE DE CALOR EM UM MEIO POROSO.....	8
2.1.- Definições Básicas.....	8
2.2.- Temperatura no solo e fluxo de calor...	11
2.2.1.- Lei de Fourier e equação de transporte de calor.....	12
2.2.2.- Propriedades térmicas do solo.....	15
2.2.3.- Transporte de calor com mudança de fase.....	20
CAPÍTULO III	
SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS NÃO-LINEARES DE TRANSPORTE DE CALOR, COM MUDANÇA DE FASE, PARA UMA COLUNA DE AREIA NÃO-SATURADA, DE DIMENSÕES FINITAS.....	25
3.1.- Origem das equações diferenciais não lineares (E.D.P.).....	25
3.2.- Soluções numéricas das equações diferenciais (E.D.P.) parciais não-lineares.....	26
3.2.1.- Método das diferenças finitas.....	28
3.2.2.- Solução das E.D.Ps. não lineares de transporte de calor, com mudança de fase numa coluna de areia não-saturada de dimensões finitas.....	31
3.2.3.- Balanço de "massa".....	38

CAPÍTULO IV	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1.-	Resultados experimentais da tomografia de imagens por N.M.R.....	40
4.1.1.-	Imagens por tomografia N.M.R.....	40
4.2.-	Medida da condutividade térmica.....	48
4.2.1.-	Introdução.....	48
4.2.2.-	Princípio do método transiente da sonda cilíndrica	48
4.2.3.-	Descrição do experimento.....	51
4.3.-	Obtenção da capacidade calorífica volumétrica C.....	57
4.4.-	Programa de simulação.....	60
4.4.1.-	Determinação das condições iniciais e de fronteira para a simulação da curva de "calibração" e do experimento de N.M.R.....	63
CAPÍTULO V	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.1.-	Resultados experimentais.....	72
5.1.1.-	Medida da condutividade térmica K.....	72
5.1.2.-	Simulação.....	77
5.2.-	Discussão dos resultados.....	77
5.2.1.-	Medida da condutividade térmica.....	77
5.2.2.-	Programa de simulação ONEDIM.....	84
	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	89
	APÊNDICE.....	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

RESUMO

No presente trabalho, um programa em linguagem Fortran foi desenvolvido utilizando-se o método das diferenças finitas, para a solução da equação diferencial parcial não-linear que governa o transporte unidimensional de calor em uma coluna de areia não-saturada com condições de fronteira variáveis (no intervalo de temperatura compreendido entre -20°C a 25°C). O problema da transição de fase da água líquida para o gelo e vice-versa também foi considerado. O programa simulou o movimento da frente de fusão e de solidificação ocorrido ao longo da coluna, acompanhando-se os resultados experimentais obtidos através de imagens por tomografia de N.M.R., validando o modelo adotado no caso particular deste experimento. O passo do programa relativo à posição da frente de fusão / solidificação foi constante durante toda a simulação. Usou-se o conceito de balanço de massa para controlar o passo do programa referente a variável tempo.

Medidas da condutividade térmica para a amostra de areia não-saturada de porosidade total igual a 37% e umidade volumétrica 25%, foram realizadas no intervalo de temperatura entre -20°C a 25°C , usando-se o método transiente da sonda cilíndrica. Os resultados obtidos concordaram com os de Gori and G. Grazzini (1981) e H. Inaba (1983). Também foi realizado um estudo, utilizando-se o método da análise térmica diferencial, para o fluxo de calor na região próxima a transição de fase da água contida na coluna de areia. A partir destes resultados e das condições iniciais e de fronteira deste experimento ficou evidente a importância do meio poroso sobre as propriedades térmicas da água.

ABSTRACT

In this work, a Fortran program was developed using a finite difference method for the solution of a non-linear partial differential equation governing the unidimensional heat transport in a column of non-saturated sand with variable boundary conditions, (temperature interval considered -20°C to 25°C). The problem of the phase transition from liquid water to ice and vice versa was also considered, the program simulated the fusion and solidification that occurs along the column, accompanied by experimental results obtained by N.M.R. tomographic images, validating the model adopted in the particular case of this experiment. The increments considered by the program relative to the position of the fusion/solidification front was maintained constant throughout the simulation. The concept of a mass balance was used to control the increments of the program with respect to the time variable.

Thermal conductivity measurements for the non-saturated sand sample of 37% total porosity and 25% volumetric humidity, were performed within the -20°C to 25°C temperature interval, using the transient method for a cylindrical probe. The results agreed with those of Gori and C, Grazzini (1981) and H, Inaba (1983). A study was also made using the method of differential thermic analysis, for the heat flux in the region adjacent to the water transition phase contained in the sand column. From these results and from the initial boundary conditions of this experiment the importance of the porous medium over the thermic properties of water was evident.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

O estudo da transmissão de calor em um meio poroso, além de ser um desafiante problema em Física Aplicada é altamente relevante em Física de Solos. A temperatura do solo, assim como sua variação no espaço e no tempo, é fator de primordial importância nos processos físicos, nas trocas de energia e de massa que ocorrem com a atmosfera, incluindo-se a evaporação e a aeração. As mais variadas velocidades das reações químicas assim como os processos biológicos que ocorrem no solo tais como a germinação de sementes, o seu enraizamento, e crescimento bem como as atividades microbianas, são fortemente dependentes da temperatura do solo [2]. Como um exemplo relevante dos processos físicos que ocorrem no solo é o estudo da cinética de transição de fase da água na presença de um meio poroso [5,6]. Também a interação do fluxo de calor com o fluxo de água, tem sido considerada num esforço de se entender como os transportes de massa e de energia ocorrem simultânea e interdependentemente no solo [4]. Isto significa que a capacidade calorífica do solo, suas condutividades e difusividades térmicas são afetadas pelo conteúdo de água e pela densidade global, por sua distribuição espacial e temporal, pelas variações de sua temperatura assim como pelas fontes e sumidouros de calor existentes.

Os progressos científicos para melhor compreensão dos processos citados têm sido relativamente lentos e áridos [6]. As técnicas experimentais existentes não permitem medidas suficientemente precisas e não - destrutivas de forma a poder testar os modelos teóricos propostos.

Por outro lado, ao nos encontrarmos trabalhando em uma instituição ("Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima - Perú"), onde a pesquisa tradicional é no campo da agricultura, achamos oportuno conciliar nossa formação em Física básica com a de Física Aplicada à Agricultura (área multidisciplinar). Sobretudo, enfocarmos problemas de fronteira da pesquisa agrícola e utilizarmos as "ferramentas" metodológicas de investigação e, de análise empregadas ou em desenvolvimento na Física.

Foi com esta motivação que no ano de 1986, participamos do primeiro curso Internacional de "Física de Suelos e Instrumentación Agropecuaria", organizado pelo professor Victor La Torre, através das atividades de "MULTICIENCIAS", sob os auspícios do "International Center For Theoretical Physics"- ICTP - de Trieste, Italia, realizado na Cidade de CUZCO - PERU. A participação neste Curso nos deu a oportunidade de interação com as Instituições e com os pesquisadores com tradição de pesquisa na área de Física de Solos, tanto a nível Nacional (Perú) como Internacional. A partir disso, ficou evidente a necessidade de fazermos pós-graduação em Física Aplicada a Solos. Em 1987, através do Professor Victor La Torre (Director de "Multiciencias" no Perú), fizemos contato com o Dr. Silvio Crestana, Pesquisador do NPDIA (Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária) da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) de São Carlos, S.P., com a finalidade de eu fazer o Mestrado em Física Aplicada a Solos sob sua orientação, já que o Dr. Crestana juntamente com o Professor Sergio Mascarenhas (Chefe da NPDIA) estavam trabalhando nas aplicações da Física básica à agricultura. Foi assim, que no primeiro Semestre do ano de 1988 com participação da professora Rosemary Sanches, Coordenadora do Curso de Física Aplicada do Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IFQSC - USP), fomos aceitos ao programa de Pós-Graduação - Mestrado em Física Aplicada ao IFQSC.

USP. A CAPES (Cooperação de Aperfeiçoamento de Pessoal a Nível Superior) forneceu uma bolsa de estudos através do programa (PEC - PG) de Cooperação Internacional do Governo Brasileiro, que permitiu a minha manutenção financeira no Brasil.

Em 1988, começamos o Programa de Mestrado em Física Aplicada no IFQSC, de São Carlos, sob a orientação da professora Rosemary Sanches, especialista em Biofísica, já que o Dr. Silvio Crestana, ia aos Estados Unidos da América (EUA) para fazer estudos de pos-Doutorado em Física Aplicada à Agricultura na Universidade da Califórnia em Davis, com a colaboração do professor Donald Nielsen, pesquisador de conotação mundial em Ciências de Solos. Durante o primeiro ano de estudos no IFQSC, fizemos as disciplinas obrigatórias para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada com a orientação da professora Rosemary Sanches. Ao mesmo tempo fomos identificando os problemas fundamentais e as metodologias empregadas em Física de Solos.

No segundo ano de estudos, com a volta do Dr. Silvio Crestana dos Estados Unidos, começamos a trabalhar na Dissertação de Mestrado sobre sua orientação. O Dr. Crestana, durante sua estadia nos Estados Unidos, trabalhou em diferentes Universidades Americanas usando novas técnicas experimentais (de grande sucesso em Física Básica) para o estudo dos problemas em Física de Solos. Destas técnicas por ele aplicadas, surgiu o tema da presente dissertação de Mestrado, onde o Dr. Crestana com a colaboração dos Professores D. Nielsen, J. Brown e R. Kauten na Universidade da Califórnia em Davis e na Universidade de Duke em "North Caroline"- USA, introduziram uma nova técnica experimental, baseada em tomografia de imagens por N.M.R. [29], com resolução espacial microscópica, para estudo da transição de fase da água contida em certos meios porosos. Foi acompanhado o movimento da frente de fusão e ou formação de gelo em uma coluna cilíndrica

contendo areia não-saturada e submetida a um gradiente de temperatura. Pelo fato da técnica ser não destrutiva, foi possível acompanhar todo o ciclo de derretimento-congelamento em uma única coluna de areia. Foram realizadas medidas da posição da frente de derretimento e ou congelamento ao longo da coluna, para vários instantes de tempo [29, 31].

Assim, considerando-se os dados disponíveis e a teoria do transporte de calor e de massa para um meio poroso desenvolvemos o algoritmo que permitiu modelar o movimento cinético da frente de congelamento-derretimento da água em uma coluna de areia submetida a um gradiente de temperatura. Com isto foi possível simular os resultados experimentais medidos independentemente pela tomografia de N.M.R. Devido à coluna cilíndrica utilizada no experimento estar termicamente isolada em suas laterais, adotamos um modelo de transporte de calor unidimensional. A temperatura de uma extremidade da coluna foi mantida aproximadamente constante durante o intervalo do experimento, enquanto que a outra extremidade teve sua temperatura variando de 22°C a -10°C . Portanto, as condições de contorno do problema, foram variáveis ao longo do tempo e no intervalo de temperatura estudado. Também a transição de fase da água no interior da coluna teve que ser considerada. No início do experimento a coluna foi completamente congelada em um banho térmico contendo nitrogênio líquido, definindo-se assim a condição inicial do problema. A condutividade térmica, que depende fortemente da temperatura no intervalo de 25°C a -20°C , foi medida experimentalmente. Como o problema não admite soluções analíticas, o método das diferenças finitas foi empregado na solução das equações envolvidas.

O tema da dissertação que apresentamos, além de ser relevante na pesquisa de solos, é de vital importância em nossos países, tanto no Brasil como no Perú, já que, no sul do Brasil por exemplo existem problemas de geadas nas épocas de inverno, com

temperaturas que chegam facilmente abaixo de zero graus Celsius, causando danos à agricultura. No Perú a situação é mais crítica ainda, sobretudo nos Andes, onde a temperatura abaixo de zero graus Celsius é comum em qualquer época do ano, constituindo por tanto um problema latente para os agricultores e para as construções de estradas e explorações mineiras (fenômeno de "heaving-frost"). Do ponto de vista da pesquisa científica, o problema de formação de gelo e fusão de gelo em solos (meios porosos em geral) é pouco estudada. Mais ainda, o estudo do processo cinético de mudança de fase segundo a literatura consultada [47 - 55], empregam métodos experimentais destrutivos. Na maioria das vezes os parâmetros envolvidos tais como condutividade térmica K e capacidade calorífica C são encontrados teóricamente ou são usados resultados de outros pesquisadores, muitas vezes obtidos em condições físicas diferentes. Neste sentido nosso trabalho foi completo. Trabalhamos sob as condições físicas impostas pelo experimento de imagens por tomografia de N.M.R., obtendo resultados experimentais próprios, tanto para a condutividade térmica K como para a capacidade calorífica C [59]. Assim, pela primeira vez na literatura, esta sendo apresentado um estudo não-destrutivo e completo da cinética de fusão e de formação de gelo em um meio poroso.

A seguir fornecemos uma explicação resumida do conteúdo de cada capítulo.

No capítulo II, apresentamos uma descrição dos processos de transporte de calor em um meio poroso, especificamente o solo. A partir da Lei de Fourier obtivemos a equação diferencial parcial do transporte de calor para uma dimensão. Definimos algumas variáveis que representam as propriedades térmicas do solo como capacidade calorífica, difusividade e condutividade térmica. Finalmente discutimos a solução para a equação diferencial parcial

não-linear de transporte de calor em uma coluna infinita e finita, com condições de fronteira variável, em que a água apresenta transição de fase.

No capítulo III, desenvolvemos brevemente a teoria numérica para a solução das equações diferenciais parciais não-lineares através do método das diferenças finitas. Particularmente, aplicamos o método das diferenças finitas para o problema do movimento do fluxo de calor no interior da coluna de areia. Discutimos a validade da discretização usada, a convergência da solução para o sistema de equações algébricas e usamos o conceito de balanço de massa para controlar o passo do algoritmo de simulação referente à variável tempo.

No capítulo IV, apresentamos os materiais e métodos empregados nas medidas experimentais da condutividade térmica e também na simulação, adequados ao experimento de N.M.R. (Nuclear Magnetic Resonance).

A partir do experimento de "calibração", realizado na Universidade da Califórnia - Davis, obtivemos as condições iniciais e de fronteira para a simulação da frente de derretimento ou de congelamento.

No capítulo V, apresentamos os resultados experimentais, assim como a discussão referente às medidas da condutividade térmica. Incluímos a simulação feita para reproduzir o movimento cinético da frente de derretimento-congelamento, conforme as medidas fornecidas através das imagens realizadas por Crestana and Nielsen 1989, na Universidade da Califórnia - Davis.

Finalmente apresentamos as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

No apêndice mostramos o programa em linguagem Fortran utilizado na simulação do problema desta dissertação, assim como uma breve descrição do método da análise térmica diferencial, contendo alguns resultados para a mesma areia empregada nesta dissertação na região de transição de fase da água.

CAPITULO II

PROCESSOS DE TRANSPORTE DE CALOR EM UM MEIO POROSO

Neste capítulo, apresentaremos uma breve descrição dos processos de transferência de calor em um meio poroso, especificamente o solo. Começaremos com algumas definições básicas que serão de importância no decorrer do presente capítulo e dos próximos. A partir da lei de Fourier deduziremos a equação diferencial parcial não-linear de transporte de calor para uma dimensão, definindo a seguir as variáveis que representam as propriedades térmicas do solo. Finalmente, discutiremos a solução da E.D.P. não-linear de transporte de calor, com condições de fronteira variável e transições de fase em seu interior.

2.1.- DEFINIÇÕES BÁSICAS :

Introduziremos algumas definições básicas comumente adotadas em Ciência do solo, mas pouco usuais em Física e que serão de importância prática no decorrer desta dissertação.

a) Meio poroso:

Meios rochosos ou solos, em sua quase totalidade, são assinalados por descontinuidades em seu interior, tais como: forma, dimensões e frequência de ocorrência muito variáveis (Fig.1). Tais descontinuidades recebem a denominação genérica de vazios ou poros, embora o último termo seja mais empregado para designar vazios de forma aproximadamente esférica [1].

Fig.1.- Exemplo de um meio poroso.

Os vazios podem estar preenchidos por água e ar. A água constitui a fase líquida, o ar a fase gasosa e os agregados minerais constituem a fase sólida do solo. A coexistência dessas três fases determina o caráter trifásico do sistema resultante. Na fig.2. apresentamos esquematicamente um sistema poroso com as três fases, onde v_a =volume do ar, v_l =volume do líquido, v_s =volume do sólido, $v_f=v_a+v_l$ e $v_t=v_a+v_l+v_s$.

Fig. 2.- Meio poroso com a coexistência de três fases: gasosa, líquida e sólida.

Se os vazios estão completamente preenchidos com líquido, diz-se que o sistema está saturado (fig.3). Caso contrário, o sistema é dito não-saturado (fig.4).

Fig. 3. - Meio poroso saturado.

Fig. 4. - Meio poroso não-saturado.

b) Densidade da partícula ou do sólido (ρ_s) : $\frac{g}{cm^3}$

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (2.1)$$

onde M_s é a massa do sólido e V_s o volume do sólido.

c) Densidade global (também chamada de densidade aparente) (ρ_b): $\frac{g}{cm^3}$

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_t} \quad (2.2)$$

d) Porosidade (ϕ):

$$\phi = \frac{V_f}{V_t} \quad (2.3)$$

A porosidade é uma medida relativa do volume total dos poros no meio poroso.

e) Umidade volumétrica (θ): $\frac{cm^3}{cm^3}$

$$\theta = \frac{V_l}{V_t} \quad (2.4)$$

A umidade volumétrica (as vezes também chamada de conteúdo volumétrico ou fração volumétrica da água no solo) é geralmente calculada como uma porcentagem do volume total do solo [2].

2.2. - TEMPERATURA E FLUXO DE CALOR NO SOLO

Como foi dito na introdução do capítulo I, a temperatura é um fator importante dos processos Físicos, Químicos e Biológicos que ocorrem no solo. Daí a importância do estudo dos processos de transferência de energia térmica deste. Tais processos podem ser agrupados em três categorias [2,9] : a) radiação : processo de transferência de energia por radiações electromagnéticas, principalmente na região do visível e do infra-vermelho [3];

b) convecção : processo de transferência de calor por fluxo de massa [1], e c) condução ou difusão térmica : processo de transferência de calor por difusão de energia de regiões mais "quentes" para regiões mais "frias" [2,8,9]. Através da superfície do solo ocorrer podem todos os processos de transferência de calor, mas em seu interior a transferência de calor por condução é o mais importante, sendo desprezíveis os outros processos [2,16]. Assim, baseado na lei de Fourier para a condução, deduziremos a equação de transporte de calor no solo.

2.2.1.- Lei de Fourier e equação de transporte de calor

A condução do calor em sólidos foi analisada em 1822 por Fourier, cujo nome está associado à equação de transporte linear que descreve a condução do calor. Esta equação é matematicamente análoga à equação de difusão (Lei de Fick) [8] como também à Lei de Darcy para a condução dos fluídos num meio poroso [7].

A Lei de Fourier para a condução de calor na direção do fluxo num corpo homogêneo é proporcional ao gradiente de temperatura [2]:

$$\vec{q} = - K \vec{\nabla} T \quad (2.5)$$

onde, $\vec{q}$ é igual ao Fluxo térmico $\frac{\text{Joule}}{\text{cm}^2 \text{s}}$,

K é a Condutividade térmica do material $\frac{\text{Joule}}{\text{cm} \cdot \text{s}^\circ \text{K}}$ e

$\vec{\nabla} T$ é o Gradiente da temperatura T

O sinal negativo indica que o fluxo vai da maior para a menor temperatura (na direção do gradiente negativo da temperatura).

A equação (2.5) é suficiente para descrever a condução de calor sob condições de regime estacionário, ou seja quando a temperatura e o fluxo permanecem constantes no tempo.

Para se levar em conta situações não estáveis ou transientes, precisamos de uma segunda Lei. Para isto devemos recorrer ao princípio de conservação da energia, na forma da equação da continuidade. Tal equação estabelece que, na ausência de qualquer fonte ou sumidouro de calor "a taxa de variação do conteúdo de calor em função do tempo, para dado elemento de volume do meio condutor (neste caso o solo) deve ser igual à variação do fluxo em função do espaço".

Para solos não-saturados e com transições de fase, a condutividade térmica K é altamente dependente da temperatura [14]. Então, de (2.5) e do princípio da continuidade :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (K(T) \vec{\nabla} T) \quad (2.6)$$

Em calorimetria, define-se que a quantidade de calor ou energia térmica dW armazenada ou perdida por unidade de volume para um material de capacidade específica volumétrica C ($J \cdot cm^{-3} \cdot ^\circ C^{-1}$) quando sua temperatura varia de dT , é dada por [9] :

$$dW = C dT \quad (2.7)$$

onde, $C = \rho \cdot C_e$, ρ é a densidade de massa ($g \cdot cm^{-3}$), C_e é o calor específico por unidade de massa ($J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$). ρ representa a massa total por unidade de volume, incluindo-se a massa de água no caso de material úmido.

A partir de (2.6) e (2.7), é fácil escrever a equação diferencial geral da condução de calor no solo, para uma só dimensão, com capacidade e condutividade térmica dependentes da temperatura :

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \quad (2.8)$$

A equação (2.8) é uma equação diferencial parcial unidimensional, altamente não linear pela alta dependência de K com a temperatura, onde soluções analíticas só são possíveis em situações muito especiais. No caso geral, a equação (2.8) deve ser resolvida numericamente a partir das condições iniciais e de contorno pertencentes ao problema específico.

No caso da existência de fontes de calor (por exemplo decomposição de matéria orgânica) ou sumidouros (evaporação), deve-se acrescentar à relação (2.8) o termo $S(x,t)$:

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \pm S(x,t) , \quad (2.9)$$

onde, $S(x,t)$ representa matematicamente a função fonte ou sumidouro, como uma função do espaço e do tempo.

A relação entre a condutividade térmica e a capacidade volumétrica é chamada de difusividade D:

$$D = \frac{K}{C} \quad (2.10)$$

No caso unidimensional, com D constante e para um meio sem fontes e sumidouros a equação (2.9) se transforma em :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

Em qualquer situação, conforme (2.9) e (2.11), para se saber como a temperatura varia espacial e temporalmente,

precisamos conhecer os parâmetros C, K, ou D que são chamados de propriedades térmicas do solo, as quais serão analisadas a seguir.

2.2.2. - Propriedades Térmicas do solo

a) Capacidade Calorífica Volumétrica C :

A capacidade calorífica volumétrica do solo C, é definida como a quantidade de calor que uma unidade de volume precisa para mudar sua temperatura de uma unidade de temperatura. Suas unidades são : $\text{cal.cm}^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ ou $\text{J.m}^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

A capacidade calorífica C depende da composição da fase sólida do solo (minerais e constituintes orgânicos), da densidade global e da umidade do solo (ver tabela 2.1).

O valor de C pode ser calculado pela contribuição das capacidades caloríficas dos vários constituintes ponderados segundo a sua fração de volume [10] :

$$C = \sum f_{si} C_{si} + f_v C_v + f_a C_a \quad (2.12)$$

onde, f é a fração de volume de cada componente : sólido (s), água (w) e ar (a), respectivamente. A fase sólida inclui um número de componentes (i), tais como minerais e matéria orgânica.

Tabela 2.1

Densidade e Capacidade Específica Volumétrica de alguns elementos do solo

Elementos	Densidade ρ	Capacidade Térmica C	
	(g.cm ⁻³)	(cal.cm ⁻³ .°K)	(J.m ⁻³ .°K)
Quartzo	2.66	0.48	2.0*10 ⁶
Outros minerais	2.65	0.48	2.0*10 ⁶
Materia Orgânica	1.3	0.6	2.5*10 ⁶
Água (líquida)	1.0	1.0	4.2*10 ⁶
Gêlo	0.92	0.45	1.9*10 ⁶
Ar	0.00125	0.003	1.25*10 ³

A maioria dos compostos minerais do solo têm quase os mesmos valores, tanto para a densidade ρ como para a capacidade calorífica volumétrica C [2,9]. Isto dificulta a separação dos diferentes tipos de materia orgânica presentes no solo. Daí considera-se um simples constituinte com um valor médio para a capacidade calorífica [2]. Sendo ainda desprezível a contribuição do ar para a capacidade calorífica [2], a relação (2.12), pode ser simplificada como segue:

$$C = f_m C_m + f_o C_o + f_v C_v \quad (2.13)$$

onde, m, o e v , são índices referentes ao mineral, à matéria orgânica e a água presentes no solo respectivamente.

A relação (2.13) pode também ser usada no caso de solos gelados ou parcialmente gelados [2], onde $\rho_{\text{gelo}} = 0.92 \text{ g cm}^{-3}$ e $C_{\text{gelo}} = 0.45 \text{ cal.cm}^{-3} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$. Desta relação também pode-se perceber que a capacidade térmica do solo é uma quantidade que depende linearmente dos constituintes do solo, tanto na fase sólida (gelo) como líquida da água. No entanto, em situações de transições de fase este comportamento mostrar-se-á diferente, como veremos no capítulo IV.

b) Condutividade Térmica K :

A condutividade térmica é definida como a quantidade de calor transferida através de uma unidade de área por uma unidade de tempo dividido por uma unidade de gradiente de temperatura ($\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$). Como já foi mencionado anteriormnte, a capacidade calorífica C é uma simples função linear dos constituintes do solo, o que não acontece com a condutividade térmica, cuja função é muito mais complexa [11].

Ao olharmos a (tabela 2.2), observamos que a condutividade térmica dos constituintes específicos do solo diferem bastante entre si.

Tabela 2.2
Condutividade Térmica de alguns constituintes do solo: T=10 °C

Constituinte	mcal/cm.s.°K	W/m.°K
Quartzo	21	8.8
Outros minerais (valor médio)	7	2.9
Materia orgânica	0.6	0.25
Água (líquida)	1.37	0.57
Gelo (0°C)	5.2	2.2
Ar	0.06	0.025

Tabela 2.3
Valor Médio das Propriedades Térmicas de alguns Solos

Tipo de Solo	Porosidade (φ)	Umidade Volumétrica (θ)	Condutividade Térmica (10 ⁻³ cal/cm.s.°C)	Capacidade Térmica Volumétrica (cal/cm. ³ .°C)
Areia	0.4	0.0	0.7	0.3
	0.4	0.2	4.2	0.5
	0.4	0.4	5.2	0.7
Argila	0.4	0.0	0.6	0.3
	0.4	0.2	2.8	0.5
	0.4	0.4	3.8	0.7

Além de depender da composição da fração sólida do solo e principalmente da umidade (Fig. 5), a condutividade térmica K é também uma função da densidade global ρ_b e da geometria interna do solo tais como : tamanhos, formas e empacotamento (arranjos) das partículas constituintes [2,11,43]. Desta forma, o problema de se expressar a condutividade K como função das condutividades específicas e frações de volume dos constituintes do solo torna-se muito complexo [2], ao contrário da capacidade térmica C . Contudo, tem sido desenvolvidas algumas teorias para o cálculo da condutividade térmica do solo sob algumas considerações teóricas, sendo a mais importante obtida por de Vries [11]. Mesmo assim esta fornece resultados aproximados para situações muito específicas, com solos saturados ou secos [2,43]. Na situação de solos não-saturados e com transições de fase , o problema torna-se por demais complexo . Por isto, a necessidade de medi-la experimentalmente, torna-se evidente (o que também não é tarefa fácil) conforme será detalhado no capítulo IV.

Fig.5. - Gráfico da dependência da condutividade térmica K como função da umidade θ para areia [2].

2.2.3. - Transporte de Calor com mudança de Fase :

a) Solução da Equação de Fourier :

Carslaw and Jeager [8] e Crank [14] dão uma solução para a equação (2.11), a qual é válida para experimentos em colunas de solo seco, comprimento L , que possuem difusividade térmica constante e não apresentam mudanças de fase:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad 0 < x < L \quad (2.14)$$

e com as seguintes condições iniciais e de fronteira:

$$\left. \begin{aligned} T &= 0, \quad t = 0; \quad 0 < x < L \\ T &= T(x, 0) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

$$\left. \begin{aligned} T &= 0, \quad t > 0; \quad x = 0 \\ T(0, t) &= 0 \\ T &= T_L = \text{Cte.}, \quad \text{para } t > 0, \quad x = L \\ T(L, t) &= T_L; \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

Fig. 6. - Coluna de solo seco com difusividade térmica constante.

A solução de (2.14) com as condições iniciais e de fronteira dadas para valores pequenos de t é:

$$T(x,t) = T_L \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)L-x}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{(2n-1)L+x}{2\sqrt{Dt}} \quad (2.17)$$

onde :

$$\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy, \text{ é a função erro complementar de } x.$$

Esta série converge rapidamente somente para pequenos valores de t . Para valores grandes de t , a seguinte solução é utilizada:

$$T = T_L \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[T_L \frac{\cos n\pi}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \exp \left[-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2} \right] \right] \quad (2.18)$$

É evidente que para D constante, a solução analítica já é bastante complicada. Na situação em que a difusividade térmica D não é constante a equação (2.14) torna-se não linear e portanto não pode ser resolvida analiticamente, no caso geral. Por isto devemos recorrer á soluções numéricas. O problema torna-se muito mais complexo quando consideramos sistemas com transições de fase, onde deveremos considerar necessariamente a capacidade calorífica " C " e a condutividade térmica " K " dependentes da temperatura, principalmente nas interfaces sólido - líquido - sólido, onde o calor latente de fusão (solidificação) do líquido terá que ser considerado.

b) O problema de Stefan

Quando se têm um sistema poroso como o solo em uma

condição de temperatura em que ocorre uma transição de fase, a região de solo congelado deve ser tratada em separado da região de solo não-congelado. As regiões devem ser separadas através das isotermas de mudança de fase, o que significa resolver um problema de "condição de contorno móvel", chamado de "Problema de Stefan" [15].

Consideremos a equação (2.8):

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \quad (2.19)$$

onde deveremos levar em conta o comportamento de $C(T)$ e $K(T)$ também na transição de fase.

Para simplificar a análise, vamos supor que a transição de fase ocorra a temperatura constante ($T = 0^\circ\text{C}$) e que a isoterma de separação de fase seja um plano, de uma coluna linear semi-infinita [24] conforme esquematizado na figura 7.

Fig.7.- Coluna linear semi-infinita, onde k , c são a condutividade térmica e capacidade calorífica respectivamente e $\varepsilon = x(t)$ a isoterma de transição de fase.

O problema se reduz a resolver as equações:

$$C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = K_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} \quad 0 < x < \varepsilon$$

$$C_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \quad \varepsilon < x < \infty$$

(2.20)

com as condições de contorno iguais a :

$$T_1 = T_0; \quad x = 0$$

$$T_2 = T; \quad t = 0$$

(2.20a)

e com as condições de fronteira na isoterma "zero grau" iguais a :

$$T_1 = T_2 = 0; \quad x = \varepsilon$$

$$K_1 \left. \frac{\partial T_1}{\partial t} \right|_{x=\varepsilon} - K_2 \left. \frac{\partial T_2}{\partial t} \right|_{x=\varepsilon} = Lf. \rho \frac{d\varepsilon}{dt}$$

(2.20b)

onde Lf é o calor latente de fusão (solidificação) e ρ é a densidade do líquido. A solução do problema é da forma :

$$T_1 = A_1 + B_1 \phi \left[\frac{x}{2a_1 \sqrt{t}} \right]$$

$$T_2 = A_2 + B_2 \phi \left[\frac{x}{2a_2 \sqrt{t}} \right]$$

(2.21)

Onde A_1, B_1, A_2, B_2 são constantes a serem determinadas e ϕ é a função erro [24]. A lei para o movimento da fronteira de congelamento (fusão) é :

$$\varepsilon(t) = \alpha \sqrt{t} \quad , \quad \alpha = \text{constante} \quad (2.22)$$

Na situação de um sistema finito, tal como uma coluna de solo de comprimento "L", (Fig.8) com Isotermas planos" em uma dada região de temperatura e condições de Fronteira variáveis (dependentes do tempo) é possível escrever, a partir de (2.19), que:

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) ; \quad 0 < x < L \quad (2.23)$$

com as condições iniciais e de fronteira dadas por :

$$T(x, 0) = T_0(x) \quad (2.23a)$$

$$T(0, t) = T(t) \quad (2.23b)$$

$$T(L, t) = T_L \quad (2.23c)$$

Fig.8. - Coluna de solo de comprimento L com mudança de fase.

A equação (2.23) não apresenta solução analítica. Portanto buscaremos resolvê-la numericamente conforme poderá ser observado no próximo capítulo.

CAPITULO III

SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS NÃO - LINEARES DE TRANSPORTE DE CALOR COM MUDANÇA DE FASE, PARA UMA COLUNA DE AREIA NÃO - SATURADA, DE DIMENSÕES FINITAS.

No capítulo anterior deduzimos as equações que governam o transporte de calor num meio poroso, mais especificamente o solo. Deduzimos a equação diferencial (2.23) que é parcial, unidimensional, de segunda ordem, não-linear, que governa o transporte de calor em uma coluna de solo de dimensões finitas, com mudança de fase e condições de fronteira variáveis (problema de Stefan).

Como as soluções numéricas são as únicas possíveis para este tipo de equações [17], faremos uma breve introdução às técnicas numéricas de solução de equações diferenciais parciais. Em seguida, nos dedicaremos à solução da equação (2.23) mediante a técnica de diferenças finitas, a qual nos permitirá simular a fusão do gelo e a formação do gelo ao longo de toda a coluna, em função do tempo.

3.1. - ORIGEM DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS NÃO LINEARES.

Para um domínio considerável da matemática, assume-se como postulado fundamental a linearidade dos sistemas, além do que, as ferramentas de cálculo mais disponíveis para o cientista são essencialmente lineares. Mas, a natureza é não-linear, ou seja os modelos matemáticos que se aproximam da descrição de fenômenos reais, são em geral não-lineares.

Não existe uma teoria geral para equações diferenciais parciais (E.D.P.) não-lineares para qualquer ordem de "não-linearidade". Na verdade existem múltiplas teorias para diferentes não-linearidades. Dependendo do tipo da não-linearidade os enfoques poderão ser analíticos, aproximativos ou numéricos [18].

3.2.- SOLUÇÕES NUMÉRICAS DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS (E.D.P.) NÃO LINEARES.

Como não existe uma teoria geral para as E.D.P. não lineares, há muitos tratamentos específicos para a solução destas equações, dependendo do tipo de problema e do grau de linearidade. Tais tratamentos, por exemplo, podem ser transformações de variáveis para uma solução geral (Kirchhoff, Boltzmann), métodos de solução exata pelo uso da teoria de aproximação de similaridade, métodos analíticos para as soluções assintóticas, métodos aproximados baseado no conceito de perturbação e os métodos numéricos [18].

Depois da Segunda Guerra Mundial, devido ao rápido desenvolvimento dos computadores digitais, sobretudo quanto ao acréscimo de suas velocidades e capacidades de operação, o uso de métodos numéricos cresceu substancialmente na solução das E.D.P. não lineares.

A formulação matemática da maioria dos problemas em Ciências, envolve taxas de troca relativas a duas ou mais variáveis independentes, comumente representando uma medida de tempo, de comprimento ou de ângulo, conduzindo a uma E.D.P. ou a um conjunto de tais equações. Por exemplo, para um caso

especial de equações de segunda ordem em duas dimensões :

$$a \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + d \frac{\partial \phi}{\partial x} + e \frac{\partial \phi}{\partial y} + f \phi + g = 0 \quad (3.1)$$

onde a, b, c, d, e, f, g podem ser funções independentes da variável x e y, mas dependente da variável ϕ , a qual ocorre com mais frequência. Segundo a relação entre estes parâmetros, as equações podem ser elípticas quando $b^2 - 4ac < 0$, parabólicas quando $b^2 - 4ac = 0$ e hiperbólicas quando $b^2 - 4ac > 0$ [22].

Se um computador digital é empregado para resolver a E.D.P., esta deve ser transformada em operações aritméticas de adição, subtração, multiplicação e divisão. Muitas técnicas de aproximação foram desenvolvidas para este efeito, sendo as mais usadas os métodos de "diferenças finitas" e de "elementos finitos".

O método de elementos finitos tem tido muito sucesso nas soluções de E.D.P. de tipo elíptico, sendo também usado em equações hiperbólicas e parabólicas, mas geralmente em situações estáticas, ou seja, para sistemas não dependentes do tempo: equilíbrio dinâmico [22].

Para sistemas dinâmicos, ou seja, sistemas que dependem da variável tempo, o método das diferenças finitas tem dado excelentes resultados principalmente na solução de E.D.Ps. de tipo parabólico, como é o caso da E.D.P. que governa a transferência de calor (2.23), de interesse desta dissertação.

Baseado no sucesso das diferenças finitas para a solução de E.D.P. de tipo parabólico, escolhemos este método para a solução de nossa E.D.P. (Eq. 2.23). Antes porém, apresentaremos uma breve descrição do método a seguir.

Para um estudo mais detalhado do método das diferenças finitas e dos elementos finitos, recomenda-se as referências [18-22].

3.2.1.- Método das diferenças finitas

O objetivo básico do método das diferenças finitas é representar o contínuo espaço - tempo, por um conjunto finito de pontos discretamente espaçados (nós). Isto leva a um conjunto de equações algébricas independentes que representam de forma aproximada a E.D.P. A solução da E.D.P. é encontrada resolvendo-se este sistema de equações. Então o primeiro passo para se obter tais equações é definir um conjunto de pontos discretamente espaçados, obtendo-se logo a aproximação para as variáveis e derivadas em termos dos valores funcionais dos pontos nodais. Por exemplo, se o argumento x varia na região do segmento $0 < x < 1$, dividimos este segmento mediante os pontos $x_i = ih$ ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, N; h > 0$), em N partes iguais de comprimento $h = 1/N$ cada um. O conjunto de pontos $x_i = ih$, é chamado de malha de diferenças no segmento $0 < x < 1$ e h , a distância entre os pontos (nós) da malha, é chamada de passo desta.

Assim, usando o teorema de Taylor [21] para a primeira derivada da função $u(x)$, podemos aproximar, com erro da ordem h :

$$u'(x) = \frac{du}{dx} \cong \frac{[u(x+h) - u(x-h)]}{2h} \quad (3.2)$$

conforme representada na Fig. 3.1.

Fig. 3.1.- Aproximação da tangente em P : central (AB), pela direita (PB) e pela esquerda (AP).

Segundo a Fig 3.1, a equação (3.2) claramente aproxima a inclinação da tangente em "P", pela linha AB, e é chamada de "aproximação de diferença central ". Também pode-se aproximar a inclinação da tangente em "P", ou seja pela inclinação PB, dando a relação para a diferença pela direita:

$$u'(x) \cong \frac{1}{h} [u(x+h) - u(x)] \quad (3.3)$$

ou pela inclinação AP, dando a diferença pela esquerda:

$$u'(x) \cong \frac{1}{h} [u(x) - u(x-h)] \quad (3.4)$$

Se u é uma função de variáveis independentes de x e t , subdivide-se o plano x - t em um conjunto de retângulos de lados $\delta x = h$, $\delta t = K$ (Fig. 3.2) e as coordenadas (x, t) do ponto "P", numa malha representativa onde: $x = ih$, $t = jk$, com i, j inteiros. Então $u_p = u(ih, jk) = u_{i,j}$; onde é possível escrever que:

$$\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_p = \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_{i,j} \cong \frac{u[(i+1)h, jk] - 2u(ih, jk) + u[(i-1)h, jk]}{h^2} \quad (3.5)$$

ou:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{i,j} \cong \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{h^2} \quad (3.5a)$$

com erro da ordem de h^2 . De forma análoga pode ser deduzida a equação para a variável temporal.

Fig. 3.2. - Definição de malha para $u = u(x, t)$.

Discretizações semelhantes podem ser feitas para diferentes E.D.P., dependendo do tipo de problema e das condições de convergência e de estabilidade das soluções [21].

Também, dependendo do número dos pontos nodais envolvidos para os cálculos do tempo, os métodos de solução podem ser explícitos, se a relação para o avanço no nível do tempo envolve somente um ponto nodal e implícito, se envolve mais de um ponto nodal para o avanço do passo do tempo [17].

3.2.2.- Solução das E.D.P. não-lineares, de transporte de calor com mudança de fase, em uma coluna de areia não-saturada, de dimensões finitas

A E.D.P. não linear para nosso sistema é a (Eq. 2.23):

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \quad (3.6)$$

com as condições iniciais e de fronteira iguais a :

$$T(x, 0) = T_j^0 \text{ para } x > 0 ; t = 0 \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} T(0, t) &= T_0^n(t) \text{ para } x = 0, t > 0 \\ T(L, t) &= T_L^n(t) \text{ para } x = L, t > 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde, $j = 0, 1, 2, \dots, N$; $n = 0, 1, 2, \dots, M$; L é o comprimento da coluna, T_0 a temperatura em $x = 0$ e T_L a temperatura em $x = L$ e com as condições de fronteira na isoterma de mudança de fase (considerando uma isoterma de forma plana), $x = s(t)$,

$$T_j^n(t) = 0, \quad x = s(t), \quad t > 0 \quad e$$

$$K_j^n \left[\frac{\partial T_j^n}{\partial x} \right]_{x=\varepsilon} - K_{j+1}^n \left[\frac{\partial T_{j+1}^n}{\partial x} \right]_{x=\varepsilon} = L_f \rho \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (3.9)$$

A equação (3.9) governa o movimento da frente de derretimento e ou formação de gelo, onde n indica tempo, j espaço, L_f calor latente de fusão (solidificação) e ρ , densidade do líquido. A expressão à direita da relação (3.9) indica a transição de fase.

Fig. 3.3. - Coluna de comprimento L , mudança de fase $\varepsilon(t)$ e condição de fronteira variável $T_L = T_L^n(t)$.

Para equações da forma (3.6.), a utilização dos esquemas explícitos na discretização de suas derivadas não é conveniente [21,25], uma vez que $K(T)$ depende da temperatura. Devido a esta dependência, o passo do programa referente à variável tempo tem que ser muito pequeno para que a condição de estabilidade ocorra. Por isto é conveniente aplicar os esquemas implícitos lineares e não-lineares referentes a T_j^{n+1} . No caso de esquemas não-lineares, a utilização de métodos iterativos para a determinação de T_j^{n+1} é adequado. Estes esquemas iterativos também permitem utilizar um passo menor no tempo em comparação aos esquemas sem iterações [24].

Para modelar o fluxo horizontal de água no solo

considerado nosso problema, utilizaremos o método implícito não-linear, adaptado do método usado por Aschcroft et al (Kirkham and Powers; Advanced Soil Physics) [25]. A fig. 3.4 mostra um esquema do método implícito aplicado para discretizar a equação (3.6):

Fig. 3.4. - Distribuição de temperatura para dois instantes de tempo genéricos t_6 e t_7 .

Na Fig. 3.3, T_{j-1}^n , T_j^n e T_{j+1}^n , são valores de T para o incremento de tempo n ; T_{j-1}^{n+1} , T_j^{n+1} , e T_{j+1}^{n+1} ; valores de T para o incremento de tempo $n+1$; $T_{j-1/2}^{n+1/2}$, e $T_{j+1/2}^{n+1/2}$, valores de T usados para determinar a condutividade térmica $K(T)$.

A discretização para a aproximação das diferenças finitas como função de T a partir de (3.6) ficará representada da seguinte forma [25]:

$$\frac{C(T_j^n)T_j^{n+1} - C(T_j^n)T_j^n}{\Delta t} = \frac{K(T_{j-1/2}^{n+1/2})(T_{j+1}^{n+1} - T_j^{n+1}) - K(T_{j+1/2}^{n+1/2})(T_j^{n+1} - T_{j-1}^{n+1})}{(\Delta x)^2} \quad (3.10)$$

onde define-se:

$$K(T_{j+1/2}^{n+1/2}) = \frac{K(T_j^n) + K(T_{j+1}^n)}{2} \quad (3.11)$$

$$K(T_{j-1/2}^{n+1/2}) = \frac{K(T_j^n) + K(T_{j-1}^n)}{2}$$

Segundo Forseythe and Wasow [23], a forma de representar a equação (3.6) em diferença finita (3.10), tem a vantagem de ser estável (os valores encontrados de T_j^{n+1} não "oscilarão" ao redor do verdadeiro valor da distribuição de temperatura), para todos os valores $\Delta t/(\Delta x)^2$ maiores que zero. Outra vantagem é que o conjunto de equações simultâneas tem solução única. Esta forma de equação é chamada de equação de diferença finita implícita não-linear [25].

Das relações (3.10) e (3.11), obtemos a seguinte relação:

$$\frac{C(T_j^n)T_j^n}{\Delta t} = \frac{K(T_j^n) + K(T_{j-1}^n)}{2(\Delta x)^2} T_{j-1}^{n+1} + \left[-\frac{C(T_j^n)}{\Delta t} - \frac{K(T_j^n) + K(T_{j+1}^n)}{2(\Delta x)^2} + \right. \\ \left. - \frac{K(T_j^n) + K(T_{j-1}^n)}{2(\Delta x)^2} \right] T_j^{n+1} + \frac{K(T_j^n) + K(T_{j+1}^n)}{2(\Delta x)^2} T_{j+1}^{n+1} \quad (3.12)$$

Definindo as quantidades :

$$d(j) = -\frac{C(T_j^n)}{\Delta t} \quad (3.12a)$$

$$a(j) = \frac{K(T_j^n) + K(T_{j-1}^n)}{2(\Delta x)^2} \quad (3.12b)$$

$$b(j) = -\frac{C(T_j^n)}{\Delta t} - \frac{K(T_j^n) + K(T_{j+1}^n)}{2(\Delta x)^2} - \frac{K(T_j^n) + K(T_{j-1}^n)}{2(\Delta x)^2} \quad (3.12c)$$

$$c(j) = \frac{K(T_j^n) + K(T_{j+1}^n)}{2(\Delta x)^2} \quad (3.12d)$$

$$a(j) T_{j-1}^{n+1} + b(j) T_j^{n+1} + c(j) T_{j+1}^{n+1} = d(j) T_j^n \quad (3.13)$$

onde $j = 2, 3, \dots, m-1$; $n = 0, 1, 2, \dots, N$, os valores de $j = 1$ e $j=m$ estão dados pelas condições de fronteira em $x = 0$ e $x = L$ respectivamente. $K(T_{j+1/2})$ e $K(T_{j-1/2})$ são os valores médios entre $K(T_j)$, $K(T_{j+1})$ e $K(T_j)$, $K(T_{j-1})$ respectivamente (24). T_j^n são os valores da temperatura para os tempos n (conhecidos) e T_j^{n+1} , T_j^{n+1} , T_{j+1}^{n+1} os valores da temperatura para os tempos $n+1$, que serão encontrados (calculados).

A relação (3.13) fornece um conjunto de equações algébricas simultâneas para T_j^{n+1} , onde os parâmetros $a(j)$, $b(j)$, $c(j)$ e $d(j)$ são constantes conhecidas, calculadas das relações (3.12a - 3.12d) e dos valores de $C(T_j)$, $K(T_{j+1/2})$ e $K(T_{j-1/2})$ que devem ser conhecidos teórica ou experimentalmente.

A solução da equação (3.13) é resolvida para T_j^{n+1} com as condições iniciais e de fronteira dadas pelo problema usando-se métodos iterativos. Para concluir as iterações, a condição $\text{MAX ABS}(T_j^{n+1} - T_j^n) < \epsilon$, é utilizada ou um número determinado de $1 \leq N \leq N-1$ iterações é fornecida "a priori". Geralmente, já com duas ou três iterações eleva-se consideravelmente a precisão dos cálculos [24].

Para nosso problema da coluna de solo não-saturado de comprimento L , particularizaremos a solução de (3.13), fazendo-se $L = 11\text{cm}$; isto devido ao fato de que o objetivo da presente dissertação é simular a frente de derretimento - congelamento para uma coluna de areia de 11cm . de comprimento, como será descrito no próximo capítulo.

Se dividirmos a coluna em passos de comprimento Δx ($\Delta x = L/N$, onde N é o número de divisões), obteremos um conjunto de nós ou malhas, ao longo de seu comprimento que chamamos de perfis. Assim, para $L = 11$, $\Delta x = 1\text{cm}$., teremos um conjunto de 12 nós (Fig. 3.5), correspondente a 10 equações algébricas ($j=2, 3, \dots, 11$)

para a relação (3.13), com os valores para $j=1$ e $j=12$, dados pela condição de fronteira em $x = 0$ e $x = L$, respectivamente. Substituindo-se estes valores em (3.13) gera-se uma equação matricial da forma apresentada em (3.14).

Fig. 3.5. - Divisão da coluna de comprimento $L = 11\text{cm}$ em intervalos $\Delta x = 1\text{cm}$.

$$\begin{bmatrix} b(2) & c(2) & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a(3) & b(3) & c(3) & \dots & \dots & 0 \\ 0 & a(4) & b(4) & c(4) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & c(10) & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & a(11)b(11) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_2^{n+1} \\ T_3^{n+1} \\ \vdots \\ T_{11}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d(2)T_2^n - a(2)T_1^{n+1} \\ d(3)T_3^n \\ \vdots \\ d(11)T_{11}^n - c(11)T_{12}^{n+1} \end{bmatrix} \quad 3.14$$

onde os valores T_1^{n+1} e T_{12}^{n+1} são valores de fronteira (conhecidos) no tempo $n+1$.

A relação (3.14) é chamada de "Matriz tridiagonal", onde o método mais direto empregado para resolvê-la e que geralmente acarreta menos passos computacionais é o método algorítmico de Thomas, derivado do método de eliminação Gaussiana [20]

Deste modo para a solução de (3.14.), usaremos o algoritmo de Thomas juntamente com o método "iterativo de Picard" [26]. O

"método iterativo de Picard" nos garante uma convergência na solução a partir de um valor de aproximação pré-estabelecido e de um número de iterações também dada. Ou seja, começando por um valor inicial (no caso as condições iniciais), e dado um valor fixo de erro (aproximação) e um número de iterações, o sistema vai testando cada solução T_j^{n+1} com a aproximação desejada. Reinicia os valores das variáveis T_j^n com as novas soluções para fazer novos cálculos de T_j^{n+1} e assim por diante, até encontrar a convergência conforme a aproximação desejada e pré-estabelecida.

3.2.3.- Balanço de Massa

Como nosso sistema possui mudança de fase (Eq.3.9) e tal equação é obtida através de um sistema conservativo (equação de continuidade seção (2.2.3), na solução do problema deveremos levar em conta este fato. Principalmente na transição de fase, onde ocorrem mudanças físicas estruturais para o gelo (água), onde deverá ser avaliado o balanço de energia (equação 3.9). Como veremos mais adiante, a avaliação do balanço de massa também nos ajudará a ter um controle do passo do tempo Δt .

Dessa forma, para se avaliar o balanço de "massa" no tempo t_{n+1} (T_j^{n+1}) define-se a seguinte quantidade física, adaptada de J.H. Dane et al [27] e analisado por Tijonov and Samarsky [24], o que por sua vez nos permite controlar o tamanho do passo do tempo Δt :

$$MB_{n+1} = \left| \int_{-L}^0 [W(x, t_{n+1}) - W(x, t_n)] dx - \int_{t_n}^{t_{n+1}} [V(0, t) - V(L, t)] dt \right| \quad (3.15)$$

onde MB_{n+1} representa o balanço de massa no intervalo de tempo $n+1$. A primeira integral do segundo membro representa a quantidade de calor que entra (ou sai) através dos perfis da fronteira em $x = 0$ e $x = L$ no intervalo de tempo entre t_n e t_{n+1} , e a segunda integral representa o fluxo de calor ocorrido no mesmo intervalo de tempo ($\Delta t = t_{n+1} - t_n$). Usando-se (3.15), para um valor específico de MB_{n+1} , tal como ε , o passo do programa no tempo pode ser controlado. Por exemplo, se MB_{n+1} é maior que ε , o valor de T_j^{n+1} será recusado e o passo do tempo terá que ser diminuído e novos valores para T_j^{n+1} , W_j , e V_j (fluxo de calor através dos perfis da coluna) serão calculados. Por outro lado, se MB_{n+1} for muito menor que algum valor como 0.1ε , o passo do tempo será aumentado para os cálculos seguintes.

O programa em linguagem Fortran, que simula a equação (3.6) conforme discutido acima será apresentado no apêndice.

CAPITULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.- RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA TOMOGRAFIA DE IMAGENS POR N.M.R.

Como mencionamos na introdução desta dissertação, foi montado um experimento que permitiu o acompanhamento, através das imagens por NMR, do movimento da frente de derretimento e ou formação de gelo em uma coluna contendo areia não-saturada e submetida a um gradiente de temperatura. Pelo fato da técnica ser não destrutiva foi acompanhado todo o ciclo congelamento - derretimento em uma única coluna de areia. Foi medida portanto a posição da frente de congelamento e ou derretimento ao longo da coluna para vários instantes cujos principais resultados de interesse desta dissertação apresentaremos a seguir.

4.1.1.- Imagens por tomografia de N.M.R.

Para o acompanhamento da frente de derretimento e ou congelamento, pela tomografia de N.M.R., foi utilizada uma coluna de areia (Areia de Ottawa - Canadá) não-saturada de 11.00 cm de comprimento e 2.54 cm de diâmetro. A porcentagem de umidade θ utilizada foi igual a 25% sendo a porosidade do sistema ϕ igual a 37%, com uma densidade global ρ_b de 1.47 g/cm³.

A razão da utilização da areia de Ottawa deveu-se ao fato de possuir características favoráveis a obtenção de imagens por NMR (baixo conteúdo de materiais paramagnéticos), forma

esférica das partículas conveniente à definição de porosidade e praticamente não ser expansiva. O tamanho máximo do grão de areia usado foi de 0.21mm. de diâmetro.

A coluna de areia foi totalmente isolada termicamente nas suas redondezas e submetida a um gradiente de temperatura em seus extremos. Isto foi feito colocando-se um banho térmico em ambos os extremos da coluna, com temperatura controlada (Fig. 4.1). A extremidade de temperatura menor (mais fria) foi mantida a -8°C , constante durante quase todo o experimento. A partir de 254 minutos de experimento passou para -13.5°C até o final do experimento. O extremo mais quente foi submetido a uma temperatura variável de 22°C até -11°C , conforme nos mostra a tabela 4.1.

Fig. 4.1.- Coluna de areia submetida a um gradiente de temperatura variável no tempo fornecido por dois banhos térmicos localizados em seus extremos.

Inicialmente, a coluna de areia foi totalmente congelada usando-se um banho de nitrogênio líquido. Após isto, foi mantida termicamente isolada e submetida em seus extremos ao gradiente de temperatura conforme mostrado na tabela 4.1. Este fato fará com que apareça uma frente de derretimento e posteriormente de

Fig.4.2.- Imagens por tomografia de N.M.R. da frente de derretimento-congelamento da coluna de areia de Ottawa não-saturada, para as posições $x = 0, 9, 8.3, 7.6, 5.5, 4.2, 2.6$ e 4cm respectivamente.

Fig.4.3.- Imagem por N.M.R. de um corte de seção da coluna de areia para uma posição próxima a $x = 6\text{cm}$ e um tempo 135 minutos depois de começado o experimento, onde apresenta um pequeno vazamento de calor.

Fig.4.4.- Frente de derretimento-congelamento como função da posição medido ao longo da coluna utilizando-se da técnica de imagem por N.M.R.

TABELA 4.1

Temperatura do lado mais frio (°C)	Sinal de N.M.R. (posição da frente de derretimento em cm.)	Temperatura do lado mais quente (°C)	Tempo (min.)
-8	sem sinal	22	00
-8	sem sinal	22	20
-8	sem sinal	22	40
-8		26	70
-8		26	80
-8		24	85
-8		22	90
-8	10	20	95
-8		18	104
-8	9	17	107
-8	8.3	16	115
-8	7.6	16	122
-8		14	129
-8		12	138
-8	5.5	10	146
-8		10	156
-8	4.2	7	170
-8		5	179
-8	3.2	4	185
-8	2.6	-1	213
-8		-2	220
-8		-4	234
-8	2.1	-5	240
-8		-6	254
-13.5	2.7	-9	283
-13.5		-9	297
-13.5		-10	304
-13.5		-11	327
-13.5		-11	366
-13.5		-12	382
-13.5		-12	387
-13.5	4.0	-12	412

Tabela 4.1.- Dados do experimento de imagens por tomografia de N.M.R.: Posição da frente de derretimento-congelamento como função da temperatura e do tempo.

congelamento ao longo da coluna. Esta frente foi acompanhada mediante as imagens por tomografias de NMR [29-31], cujo resultado apresentamos nas figuras: 4.2 a 4.4 e na Tabela 4.1.

No experimento de NMR, não foi possível medir completamente e diretamente as condições iniciais e de fronteira para o estudo numérico do transporte de calor na coluna. Por isto foi montado um outro experimento sob condições similares (ao experimento de NMR) o qual foi possível medir ao longo da coluna a distribuição de temperatura em função do tempo. Para isto foi utilizado um conjunto de termopares colocados em pontos diferentes na mesma coluna (Fig. 4.5).

Tal experimento foi chamado de Experimento de "Calibração", o qual nos permitirá determinar as condições iniciais e de contorno para o experimento de NMR.

Os resultados deste experimento estão apresentados na tabela 4.2.

Fig 4.5.- Diagrama esquemático da coluna com areia mostrando o conjunto de termopares dispostos de forma a medir a distribuição de temperatura em função do tempo ao longo desta.

TABELA No.4.2

Temperatura do lado mais frio: (°C)	x=2cm.	x=4cm.	x=6cm.	x=8cm.	x=10cm.	Temperatura do lado mais quente: (°C)	tempo (min.)
-9	-116	-115	-110	-97	-71	26	0
-9	-103	-103	-99	-88	-64	26	5
-9	-83	-80	-73	-60	-33	26	10
-9	-64	-61	-56	-48	-21	26	15
-8	-48	-46	-41	-28	-8	26	25
-8	-41	-39	-33	-22	-3	26	30
-8	-37	-34	-29	-19	-0	26	35
-8	-34	-32	-26	-17	2	26	40
-8	-30	-28	-23	-13	4	26	45
-8	-24	-22	-17	-8	7	26	55
-8	-20	-18	-13	-4	9	26	62
-8	-17	-15	-10	-1	10	23.5	68
-8	-15	-13	-8	1	10	21	73
-8	-10	-9	-5	3	10	18	82
-8	-9	-7	-3	4	10	15	87
-8.5	-6	-5	0	5	10	12.5	95
-9	-4	-1	3	6	9	11.5	107
-9	0	2	5	8	10	10	120
-10	1	4	7	9	10	10	130
-10	2	5	8	9	10	6	142
-16.5	2	6	8	9	9	1.5	158
-11	2	6	8	9	8	-1.5	171
-11	2	5	8	8	7	-3.5	180
-11.5	2	5	7	7	5	-5.5	192
-11.5	1	5	7	7	4	-7.5	205
-12	1	4	6	6	3	-10	220
-12.5	0	4	5	5	2	-11	230
-11.5	1	3	5	4	2	-11	238
-10	1	3	5	4	2	-10	246
-10	1	4	5	4	1	-12.5	267
-10.5	1	4	5	4	1	-12.5	281
-11	1	3	4	3	0	-13	293
-11	1	3	4	3	0	-12	316
-11	0	3	4	3	1	-12	322
-11.5	0	3	4	3	1	-12	332
-11.5	0	3	4	3	1	-12	350
-11	-2	2	3	3	1	-12	375
-11	-2	2	3	3	1	-12	412

Tabela 4.2.- Experimento de "calibração" : distribuição de temperatura medido com os termopares ao longo da coluna em função do tempo.

4.2. - MEDIDA DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

4.2.1. - Introdução

Clássicamente a condutividade térmica tem sido determinada a partir de métodos que utilizam regime estacionário para o transporte de calor. No entanto os resultados obtidos por estes métodos em solos não-saturados são questionáveis, devido a que gradientes intensos de temperatura podem induzir deslocamentos de fluido (turbulências), comprometendo os resultados. Além do mais os métodos estacionários estão quase inteiramente limitados a medidas de laboratório. Métodos que empregam regime transiente são adaptáveis além de serem mais confiáveis, tanto a experimentos de laboratório quanto aos de campo.

O método transiente da sonda cilíndrica oferece uma das melhores alternativas para medir a condutividade térmica do solo "in situ", assim como em experimentos de laboratório.

4.2.2. - Princípio do método transiente da sonda cilíndrica

A E.D.P. para um fluxo radial de calor a uma distancia r de uma fonte linear é [32]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (4.1)$$

onde K é a condutividade térmica do material, T é a temperatura e t o tempo.

Se uma fonte linear de calor infinitamente longa é introduzida num meio infinito homogêneo e isotrópico, então a

variação de temperatura neste meio é descrito pela equação (4.1). Para se medir a condutividade térmica do meio, uma fonte linear infinita é simulada por um fio resistivo comprido, aquecido eletricamente. Uma sonda tipo "agulha" é mergulhada no interior do material e a seguir aquecida através do efeito Joule. A elevação de temperatura é medida usando-se um termopar colocado junto do fio resistivo.

O aumento de temperatura $(T-T_0)$ a uma distancia radial da fonte é representada por [32] (solução da E.D.P. 4.1) :

$$(T-T_0) = \frac{q}{4\pi K} \left[- Ei \frac{r^2}{4Dt} \right] \quad (4.2)$$

onde q é o calor produzido por unidade de tempo e por unidade de comprimento da fonte, K é a condutividade térmica, D a difusividade térmica, t o tempo, T_0 a temperatura em $t = 0$ e

$$\begin{aligned} - Ei \left[\frac{-r^2}{4Dt} \right] &= \int_{\frac{r^2}{4Dt}}^{\infty} \frac{\exp(-u) du}{u} \\ &= -\gamma - \ln(r^2/4Dt) + (r^2/4Dt) - (r^2/4Dt)^2/4 + \dots \quad (4.2a) \end{aligned}$$

é a integral exponencial, onde γ é a constante de Euler (0.5772...), e "u" uma variável de integração.

Para valores de $r^2/4Dt \ll 1$, os termos de ordem superior ao logarítmo podem ser omitidos. Assim:

$$T-T_0 = \frac{q}{4\pi K} \left[-\gamma - \ln \left(\frac{r^2}{4Kt} \right) \right] \quad \text{ou} \quad (4.3)$$

$$T - T_0 = \frac{q}{4\pi K} (c + \ln t) \quad (4.3a)$$

Para tempos entre t_1 e t_2 , a elevação de temperatura é dada por:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{q}{4\pi K} \ln \frac{t_2}{t_1} \quad \text{ou} \quad (4.4)$$

$$K = \frac{q}{4\pi \Delta T} \ln \frac{t_2}{t_1} \quad (4.4a)$$

Também K pode ser encontrada a partir da relação (4.3), através da medida da tangente da linha reta obtida "graficando-se" a temperatura T em função do $\ln t$ (cuja tangente é igual a $\frac{q}{4\pi K}$).

Há várias fontes de erro no método embora, praticamente, possam ser atenuadas [34]: a) o primeiro erro, é ocasionado devido ao abandono dos termos maiores da série de integração, e pode ser minimizado colocando-se o termopar muito próximo do aquecedor; b) um perfeito aquecedor linear não existe, mas pode ser simulado fazendo-se com que seu comprimento seja infinitamente longo comparado com seu diâmetro. Blacwell [35], mostrou teóricamente que uma sonda com um quociente entre o comprimento e o diâmetro igual a 30 ou maior será suficiente para se desprezar este erro; c) A teoria é aplicada para uma amostra de tamanho infinito. Se o intervalo de medida estiver limitado para tempos longos, de forma a desprezar o efeito de aquecimento na superfície da amostra, então esta se comportará como de tamanho infinito; d) Um erro aparece também devido à resistência de contato entre a sonda e as vizinhanças da amostra o qual pode ser atenuado, desprezando-se os dados obtidos durante os primeiros instantes e e) Finalmente, há um erro devido à variação da resistência do fio resistivo com a temperatura. Isto é superado usando-se um fio com baixo coeficiente de dilatação térmica.

No item b) a aproximação do aquecedor a uma fonte ideal linear, pode ser contemplada, fazendo-se com que o seu comprimento seja muito maior que o seu diâmetro. Porém, também é verdade que sondas muito finas produzem alto gradiente de temperatura na amostra próxima à sonda, podendo criar a mesma desvantagem que o método estável (regime estacionário) [34]. (arrastamento de água e turbulência).

4.2.3. - Descrição do experimento

a) Desenho da Sonda

Na Fig. 4.6 apresenta-se um desenho do esquema da sonda usada para a medida da condutividade térmica. O comprimento da sonda cilíndrica é de 9cm por 0.15cm de diâmetro. Foi usado como fonte de calor um fio de níquel-cromo de 0.02cm de diâmetro e 39.5 ohms/m. de resistência linear. O fio foi enrolado na forma de uma espiral e a seguir colocado no interior de um tubo capilar de 0.05cm de diâmetro e introduzido na sonda tipo agulha. O vazio existente dentro da sonda foi preenchido com alumina em pó, que é um bom isolante elétrico e melhor condutor térmico que o ar. Isto diminui a resistência térmica existente entre o aquecedor e a sonda. A relação comprimento médio " L " do fio em relação ao diâmetro da sonda utilizada foi igual a 30, o que está de acordo com a teoria de Blacwell [35]. O comprimento total do fio usado foi de 11.2cm. Para se medir a temperatura do fio quente foi usado um termopar cobre-constantan de 0.02cm de diâmetro, colocado no ponto médio da sonda, segundo o sugerido por Woodside and Messmer [34]. O material usado como sonda (agulha) foi de aço inoxidável.

Fig.4.6. - Detalhe de um corte de seção da sonda usada para a medida da condutividade térmica do solo não-saturado.

b) Preparação da Amostra do Solo

A composição da amostra foi a mesma utilizada no experimento de NMR (areia de Ottawa). Como o experimento tinha que ser feito sob as mesmas condições físicas do experimento de NMR, o preenchimento do recipiente (amostra de "tamanho infinito") foi

Fig.4.7.- Detalhe de um corte de seção do recipiente usado para a medida da condutividade térmica do solo não-saturado.

Fig.4.8.- Sistema para determinar a porosidade de solos: hw_i é o nível inicial do líquido e hw_f é o nível final do líquido.

feito de tal modo a se obter uma densidade global ρ_b de 1.47g/cm^3 e uma umidade volumétrica de 25%. Estes parâmetros foram obtidos com uma massa (m_a) de areia de 554.19 g e um volume de água (V_{H_2O}) de 94.25 ml. Tudo isto foi colocado no recipiente (Fig. 4.7) e deixado até que todo o sistema entrasse em equilíbrio hidráulico (uniformemente úmido a 25%).

Para se medir a porosidade da amostra de areia, foi usado o procedimento esquematizado na Fig. 4.8 (a) e (b). O recipiente que contém a areia seca, tem um fundo poroso (buracos de 1mm de diâmetro feitos em uma placa de acrílico na qual colocamos camadas de tecido- poliamida) que permite um bom contato capilar entre a amostra e o líquido.

Uma amostra seca de areia de volume conhecido V_s foi colocada no recipiente "a" e um volume de água também conhecido V_w foi deixado até que o líquido atingisse a altura máxima h_s por capilaridade, indicando que todos os poros da amostra estão preenchidos. Neste momento pode-se medir a diminuição do volume do recipiente "b", que será o mesmo volume contido na amostra porosa saturada. Portanto, usando-se a relação (2.3) definida no capítulo II, calculamos a porosidade total (ϕ), o que para nossa amostra de areia de Ottawa foi de 0.37 ± 0.01 (ou $37\% \pm 0.3\%$).

c) Método de Medida

Como foi preciso medir diretamente a temperatura tanto do fio quente como da amostra e do ambiente, foi projetado e executado com a ajuda da equipe técnica da NPDIA (Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária) da EMBRAPA, São Carlos-S.P.-Brasil um sistema eletrônico para este fim, cujo diagrama de blocos está apresentado na Fig. 4.9.

Fig. 4.9.- Diagrama em blocos do instrumental para medida da condutividade térmica.

Fig. 4.10. - Diagrama em blocos do instrumental para o banho térmico.

Para se fazer as medidas a baixa temperatura (- 20°C a 20°C) foi usado um sistema de banho térmico onde a temperatura pode variar entre - 30°C a 30°C, que também foi montado na NPDIA e cujo esquema se apresenta na Fig. 4.10. A amostra foi colocada em um banho térmico contendo álcool etílico cujo ponto de fusão é de -114°C.

Para se evitar os efeitos transientes ocorridos nas medidas, foram desprezadas aquelas feitas durante os primeiros 15 segundos de experimento (este tempo foi estabelecido após a observação experimental feita em várias medidas e comparadas com a teoria). As medidas seguintes foram tomadas a cada 5 segundos, durante dois minutos, aproximadamente.

Antes de se começar medir diretamente a condutividade térmica da amostra de areia, foram feitas medidas da condutividade térmica da água, do gelo e do ar como uma forma de testar o arranjo experimental. Os resultados estavam de acordo com similares encontrados na literatura, como mostramos nos gráficos da seção de resultados (Fig. 5.1 a 5.3).

4.3. - OBTENÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA VOLUMÉTRICA C

Conforme a análise feita no capítulo (II) vimos que a capacidade calorífica para um sistema de vários componentes é aditiva, isto é, a capacidade do sistema é calculada pela contribuição das capacidades caloríficas dos vários constituintes do sistema (Eq. 2.12).

Para o caso do nosso sistema com areia congelada, a sua capacidade calorífica será (C_f):

$$C_f = C_g f_g + C_a f_a \quad (4.5)$$

onde C_g capacidade calorífica do gelo (1.9 g/cm^3), f_g a fração do gelo presente no sistema (0.25), C_a a capacidade específica da areia (2.2 g/cm^3), f_a a fração de areia presente no sistema (0.63), resultando $C_f = 1.86 \text{ g/cm}^3$.

Para a areia não-congelada (C_u):

$$C_u = C_v f_v + C_a f_a \quad (4.6)$$

onde C_v é a capacidade específica da água (4.2 joule/cm^3) e f_v a fração de água presente no sistema (0.25) resultando : $C_u = 2.40 \text{ g/cm}^3$.

Como nosso sistema tem mudança de fase ao passar pela isoterma de 0°C (processo de fusão-solidificação da água), devemos considerar o calor latente de fusão (solidificação) da água. Porém, temos que levar em consideração que a água está no interior de um meio poroso, o qual deverá influenciar a própria mudança de fase. Segundo os trabalhos de Schmidt, et al [28], Anderson, [36], Cohen, et al [45] e Senturia, et al [46] e os resultados experimentais obtidas com o aparelho de calorimetria diferencial (DSC) do laboratório de calorimetria do Departamento de Química do IFQSC-USP, São Carlos-Brasil e da Universidade de Missouri Columbia EUA, cujos resultados apresentaremos no Apêndice, a transição de fase não se dará exatamente a uma temperatura constante de 0°C , mas sim, em uma região de temperatura próxima a 0°C . Então, nesta região de temperatura definiremos uma capacidade volumétrica C_L , cuja área terá o valor do calor latente de fusão (solidificação) da água multiplicada pela sua porcentagem de participação no sistema (0.25) :

$$C_L = \int_{T_1}^{T_2} L_f \left[\frac{\partial W_v}{\partial T} \right] dt = 0.25 \rho_v 335 = 84 \text{ Joule/cm}^3 \quad (4.7)$$

Deste modo, o gráfico da capacidade térmica volumétrica para nosso sistema, assumindo como constante para $-20 < T < 0$ e $0 < T < 20$ está apresentada na Fig. 4.11.

Fig. 4.11.- Gráfico da capacidade térmica volumétrica em função da temperatura para a amostra de areia não-saturada, conforme utilizada na simulação do experimento derretimento e formação de gelo.

Esta função obedece á seguinte equação:

$$G = 2.4 - 0.27 \operatorname{erfc} \frac{(T-T_0)}{\Delta T} + 24 \exp \left(- \left[\frac{(T-T_0)}{\Delta T} \right]^2 \right) \quad (4.8)$$

onde T é a temperatura, T₀ a temperatura central (0 °C) e ΔT o intervalo de variação da temperatura para a mudança de fase.

4.4. - PROGRAMA DE SIMULAÇÃO

Nesta seção será descrito o programa em linguagem Fortran elaborado para a simulação da frente de fusão-solidificação da água na coluna de areia não-saturada, obtidas experimentalmente usando a tomografia por NMR (Seção 4.1). O programa será capaz de reproduzir os resultados obtidos experimentalmente, sob as mesmas condições físicas (fig. 4.4).

Como foi discutido no capítulo III, seção (3.2.2.) a E.D.P. não-linear unidimensional (3.6), com as condições impostas pelo experimento de NMR, será a mesma que vai descrever o transporte de calor para a coluna de areia usada. O fato de considerarmos um deslocamento unidimensional do fluxo do calor através da coluna, está garantida pelos resultados do experimento de N.M.R., cujas imagens mostram claramente que as isotermas de mudança de fase são planas. Isto não ocorreria caso o fluxo de calor possuísse, por exemplo uma componente a mais [37].

Para a construção do algoritmo de simulação, consideramos os valores da condutividade térmica, obtidos experimentalmente no laboratório (seção 4.2) e os valores da capacidade térmica volumétrica conforme calculados na seção 4.3.

Para o balanço de massa, foi definida uma função de

calor $W(T)$, sob as mesmas considerações feitas para o cálculo da capacidade específica (a mudança de fase deve ocorrer em um intervalo de temperatura ΔT , conforme indicado na Fig. 4.12, onde W_l = calor na fase líquida, W_f = calor na fase sólida, T_0 = temperatura a 0 °C, T_s = temperatura padrão e ΔT = intervalo de temperatura onde ocorre a mudança de fase.

Fig. 4.12.- Função calor $W(T)$, para a coluna de areia, utilizada para o cálculo do balanço de "massa".

Fig.4.6.- Detalhe de um corte de seção da sonda usada para a medida da condutividade térmica do solo não-saturado.

b) Preparação da Amostra do Solo

A composição da amostra foi a mesma utilizada no experimento de NMR (areia de Ottawa). Como o experimento tinha que ser feito sob as mesmas condições físicas do experimento de NMR, o preenchimento do recipiente (amostra de "tamanho infinito") foi

a condutividade térmica do sistema na temperatura T calculada como:

$$K(T) = \frac{K(T_j^{n+1}) + K(T_{j-1}^{n+1})}{2}$$

O valor da função calor foi avaliado para a temperatura T_j^n (no tempo "velho") e T_j^{n+1} (no tempo "novo") usando uma temperatura padrão de -20°C , através dos perfis de toda a coluna e daí calculada a diferença $W_j(T_j^{n+1}) - W_j(T_j^n)$, para se encontrar o calor adquirido em cada perfil da coluna.

Para a avaliação das integrais, definida na equação (3.15) para o balanço de massa, foi usado o método trapezoidal [39].

4.4.1.- Determinação das condições iniciais e de fronteira para a simulação da curva de "calibração" e do experimento de N.M.R.

A partir dos dados do experimento de "calibração", Tabela 4.2 da seção (4.1), foi determinado por interpolação, as condições iniciais e de fronteira para a simulação do experimento de N.M.R. Isto nos garantiu que o algoritmo usado funcionava muito bem, ao ser capaz de reproduzir os valores do experimento de calibração, que apresentaremos na seção de resultados, no capítulo V.

a) Determinação das condições iniciais e de Fronteira para o experimento de "calibração".

Dos dados da tabela 4.2, fizemos o gráfico apresentado na Fig.4.13, que mostra a distribuição de temperatura ao longo da coluna desde a posição $x=2\text{cm}$. até $x = 10\text{cm}$. Desta distribuição, por

Fig.4.13.- Gráfico para o ajuste da condição inicial do experimento de calibração e de N.M.R.

Fig. 4.14.- Distribuição de temperatura através do tempo, para cada posição medido com os termopares ao longo da coluna e por interpolação.

TABELA 4.3

x=0.cm.	x=2cm.	x=4cm.	x=6cm.	x=8cm.	x=10cm.	x=11cm.	tempo (min.)
-117	-116	-115	-110	-97	-71	-58	0
-103	-103	-103	-99	-88	-64	-52	5
-86	-83	-80	-73	-60	-33	-19.5	10
-67	-64	-61	-56	-48	-21	-7.5	15
-50	-48	-46	-41	-28	-8	2	25
-43	-41	-39	-33	-22	-3	6.5	30
-40	-37	-34	-29	-19	-0	9.5	35
-36	-34	-32	-26	-17	2	11.5	40
-32	-30	-28	-23	-13	4	12.5	45
-26	-24	-22	-17	-8	7	14.5	55
-22	-20	-18	-13	-4	9	15.5	62
-19	-17	-15	-10	-1	10	15.5	68
-17	-15	-13	-8	1	10	14.5	73
-11	-10	-9	-5	3	10	13.5	82
-11	-9	-7	-3	4	10	13	87
-7	-6	-5	0	5	10	12.5	95
-7	-4	-1	3	6	9	10.5	107
-2	0	2	5	8	10	11	120
-2	1	4	7	9	10	10.5	130
-1	2	5	8	9	10	10.5	142
-2	2	6	8	9	9	9	158
-2	2	6	8	9	8	7.5	171
-1	2	5	8	8	7	6.5	180
-1	2	5	7	7	5	4	192
-3	1	5	7	7	4	2.5	205
-2	1	4	6	6	3	1.5	220
-4	0	4	5	5	2	0.5	230
-1	1	3	5	4	2	1	238
-1	1	3	5	4	2	1	246
-2	1	4	5	4	1	-0.5	267
-2	1	4	5	4	1	-0.5	281
-1	1	3	4	3	0	-1.5	293
-1	1	3	4	3	0	-1.5	316
-3	0	3	4	3	1	0	322
-3	0	3	4	3	1	0	332
-3	0	3	4	3	1	0	350
-2	-2	2	3	3	1	0	375
-2	-2	2	3	3	1	0	412

Tabela 4.3.- Distribuição da temperatura ao longo da coluna de areia como função do tempo : medido com os termopares e obtidos em $x = 0\text{cm}$ e $x = 11\text{cm}$, por interpolação.

interpolação, achamos as temperaturas na posição $x = 11\text{cm}$ e $x = 0$ cm., conforme apresentado naquele gráfico, estabelecendo-se, desta maneira, a condição inicial do problema.

Para se encontrar a condição de Fronteira, "graficamos" os valores da temperatura de cada posição medida (de $x = 2\text{cm}$ até $x = 10\text{cm}$) em função do tempo. Este gráfico está apresentado na Fig. 4.14. Como pode ser observado a partir desta figura, o comportamento das curvas de temperatura em função do tempo, para cada posição medida na coluna, são semelhantes e de tipo exponencial, com uma queda de temperatura um pouco maior conforme nos aproximamos do extremo mais quente da coluna. Este comportamento da curva segue a forma característica do "problema de Stefan" [8,14], já vista no capítulo II, seção 2.2.3.

Baseado neste fato, e supondo que o comportamento da temperatura em função do tempo nas fronteiras da coluna, também segue a forma exponencial assintótica para atingir o equilíbrio, determinamos as condições de fronteira do experimento, tanto do lado mais quente como do lado mais frio da coluna. O procedimento seguido foi o mesmo que adotamos para a obtenção da condição inicial: usamos a distribuição de temperatura para cada tempo medido e por interpolação encontramos o valor da temperatura nas fronteiras. Tais resultados estão apresentados na tabela 4.3 e no gráfico temporal da Fig. 4.14.

Os gráficos das figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 foram usados detalhadamente como condições de fronteira para a simulação do experimento de "calibração", cujos resultados apresentaremos no capítulo V.

Fig.4.15.- Condição de fronteira para o lado mais frio da coluna: experimento de "calibração" e de N.M.R.

Fig.4.16.- Condição de fronteira para a posição $x=6\text{cm}$ da coluna : experimento de "calibração" e de N.M.R.

Fig.4.17.- Condição de fronteira do lado mais quente da coluna para o experimento de "calibração".

b) Determinação das condições iniciais e de Fronteira para a simulação do experimento de N.M.R.

Como o experimento de "calibração" foi realizado utilizando o mesmo sistema empregado no experimento do N.M.R., mantendo a mesma variação de temperatura do lado mais frio e do lado mais quente, (mesmo sistema térmico) (tabela 4.1 e 4.2) vamos supor que o comportamento da distribuição da temperatura ao longo da coluna será o mesmo para o experimento de "calibração" (Fig. 4.13). Desta maneira foi ajustada a condição inicial, usando a distribuição de temperatura da Fig. 4.13., O fato da existência de um pequeno deslocamento na curva de distribuição de temperatura para o experimento de N.M.R., aparece devido a que a temperatura inicial do lado mais quente foi igual a 26°C no experimento de "calibração" enquanto que igual a 22°C para o experimento de N.M.R..

Para a obtenção das condições de fronteira, o comportamento também deverá ser da mesma forma, ou seja, um comportamento exponencial assintótico até atingir o equilíbrio térmico. Assim a partir das condições iniciais já definidas, construiremos as condições de fronteira do lado mais quente e do lado mais frio, supondo que seu comportamento temporal segue a mesma tendência observada nas condições de fronteira do experimento de calibração, conforme mostrados nas Figs. 4.15 e 4.18. Isto está justificado pelo fato de estarmos trabalhando em condições que se aproximam do "problema de Stefan" e nossos resultados estarem coerentes com outros encontrados na literatura [40, 41, 43], para situações semelhantes.

Segundo observamos nas imagens de N.M.R., da coluna de areia próximo da posição $x = 6\text{cm}$, existe um pequeno vazamento de

Fig.4.18.- Condição de fronteira do lado mais quente da coluna : experimento de "calibração" e de N.M.R.

calor Fig. 4.3, conforme pode ser também observado através dos dados do experimento de calibração. Este fato não é tão importante no início da simulação mas torna-se mais significativo para tempos longos. Como não sabemos exatamente qual é o comportamento deste vazamento, resolvemos dividir a coluna em duas partes, de modo a proceder à simulação. Consideraremos como primeiros instantes do experimento o intervalo de tempo de 130 minutos quando usaremos toda a coluna na simulação. Depois deste tempo utilizaremos somente os primeiros 6 cm. da coluna, usando como condição de fronteira os dados fornecidos pelo experimento de "calibração", apresentados na Fig.4.16, para a posição $x = 6$ cm.

Este fato será analisado com maior detalhe na seção de resultados do próximo capítulo.

CAPITULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos através das medidas realizadas para a condutividade térmica do ar, da água, do gelo e da amostra de areia (Ottawa), usando o "condutivímetro", construído no laboratório da NPDIA-EMBRAPA, conforme descrito na seção 4.2.

Apresentamos também os resultados da simulação, tanto do experimento de "calibração" (distribuição da temperatura ao longo da coluna de areia, como função do tempo) como do experimento de N.M.R. realizados na Universidade da Califórnia-Davis : medida do movimento da Frente de Derretimento-Congelamento ao longo da coluna.

5-1.- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1.1.- Medida da condutividade térmica K

De acordo com o que foi apresentado no capítulo IV, antes de se fazer as medidas da condutividade térmica da amostra de areia primeiramente medimos seu valor para o ar, a água e para o gelo de forma a testar o condutivímetro construído no NPDIA. Nas figuras 5.1 a 5.3 são mostrados os gráficos da variação de temperatura (ΔT) como função do logaritmo neperiano do tempo [$\ln(t)$] assim como o ajuste linear realizado para obter a tangente e daí calcular as condutividades térmicas K dos diversos materiais, conforme prediz a equação (4.3a), do capítulo IV.

Os valores obtidos para os três elementos (ar, gelo e água) estão apresentados na tabela 5.1, ao lado daqueles obtidos a partir da literatura, para temperaturas próximas de modo a poderem ser comparados [38].

TABELA 5.1

Comparação das condutividades térmicas K medidas no laboratório com as da literatura para temperaturas próximas

Elemento	K(Medido) W/m.°C	Tempera_ tura: °C	K(Da litera_ tura) W/m.°C	Tempera_ tura: °C
Ar	0,027 ± 0,0027	27	0,025	10
Água	0,600 ± 0,0600	23	0,57	10
Gelo	2,500 ± 0,2500	-11	2,2	0

Para a medida da condutividade térmica da areia, conforme descrito no capítulo anterior, a amostra preparada possuía 25% de umidade volumétrica e uma densidade global ρ_b igual a 1.47 g/cm³, mantida nas mesmas condições do experimento de N.M.R., também já descrito anteriormente. Os gráficos das Figs. 5.4 e 5.5 mostram respectivamente como ilustração os ajustes lineares usados para o cálculo da condutividade térmica da areia a -20°C e 25°C e a Fig. 5.6 apresenta a curva da condutividade térmica propriamente dita no intervalo de temperatura compreendido entre -20°C a 25°C. A fig.5.6 também ilustra, para efeitos de comparação, a curva da condutividade térmica da água pura, no mesmo intervalo de temperatura.

Fig.5.1.- Variação da temperatura em função do $\ln(t)$. A reta obtida foi utilizada no cálculo da condutividade térmica do ar : tangente $\cong 27.6$.

Fig.5.2.- Variação da temperatura da água como função do $\ln(t)$: tangente da reta é igual a 1.6.

Fig.5.3.- Variação da temperatura do gelo como função do $\text{Ln}(t)$: tangente da reta é igual a 0.508.

Fig.5.4.- Variação da temperatura da areia como função do $\text{Ln}(t)$, para 25% de umidade volumétrica, 1.47g/cm^3 de densidade global e temperatura igual a 25°C : o valor da tangente da reta é igual a 0.352.

Fig. 5.5. - Variação da temperatura da areia como função do $\ln(t)$ na temperatura de -20°C . Tangente à reta é igual a 0.2469.

5.1.2.- SIMULAÇÃO

Como foi discutido no capítulo anterior, o experimento da "calibração" (utilizado na obtenção das condições iniciais e de fronteira do experimento de N.M.R.) também serviu para testar o funcionamento do programa de simulação que chamamos de "ONEDIM" e que é apresentado no apêndice. A tabela 5.2 e a Fig. 5.7 mostram os resultados simulados para a distribuição de temperatura do experimento de "calibração" ao longo da coluna, como função do tempo. Aqui as condições de fronteira estão bem definidas pelo fato de terem sido medidas pelos termopares empregados no experimento descrito na página 43, capítulo IV, onde os resultados medidos versus resultados simulados podem ser comparados. Portanto a partir dos resultados gerados do experimento de calibração, simulamos a frente de derretimento e ou congelamento como função do tempo ao longo da coluna de areia não-saturada medida através do experimento de N.M.R. Na Fig. 5.8 para efeitos de comparação apresentamos tanto o gráfico simulado como o gráfico obtido experimentalmente por imagem de N.M.R.

5.2.- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.2.1.- Medida da condutividade térmica

A partir dos resultados apresentados na seção anterior, podemos observar que os valores das condutividades térmicas do ar, da água e do gelo medidas no laboratório estão bastante próximo dos valores encontrados na literatura, para temperaturas próximas. Isto nos indica que o método transiente de sonda cilíndrica é adequado e que o nosso sistema funciona bem para os fins a que foi construído, dentro dos erros experimentais considerados ($\pm 10\%$).

Fig.5.6.- Condutividade térmica da areia como função da temperatura, com 25% de umidade volumétrica, 1.47g/cm³ de densidade global comparada com a água pura (água-"livre").

TABELA 5.2

Tabela de valores obtidos com o programa ONEDIM para o experimento de "calibração".

Tempo (minutos)	Posição (cm)	Temperatura (°C)	Energia térmica (joule)	Fluxo de calor. (joule/cm2.s)
25.000	.000	-51.054	-57.449	-.2061E-01
25.000	1.000	-50.641	-56.687	-.2061E-01
25.000	2.000	-49.722	-54.986	-.4596E-01
25.000	3.000	-48.300	-52.355	-.7111E-01
25.000	4.000	-46.379	-48.801	-.9605E-01
25.000	5.000	-43.964	-44.333	-.1208E+00
25.000	6.000	-41.058	-38.958	-.1453E+00
40.000	.000	-35.982	-29.568	-.4834E-01
40.000	1.000	-35.016	-27.779	-.4834E-01
40.000	2.000	-33.823	-25.573	-.5963E-01
40.000	3.000	-32.410	-22.959	-.7064E-01
40.000	4.000	-30.783	-19.949	-.8137E-01
40.000	5.000	-28.946	-16.551	-.9183E-01
40.000	6.000	-26.906	-12.777	-.1020E+00
55.000	.000	-26.292	-11.641	-.4947E-01
55.000	1.000	-25.303	-9.811	-.4947E-01
55.000	2.000	-24.131	-7.642	-.5862E-01
55.000	3.000	-22.773	-5.130	-.6789E-01
55.000	4.000	-21.227	-2.271	-.7727E-01
55.000	5.000	-19.488	.947	-.8697E-01
55.000	6.000	-17.531	4.567	-.9638E-01
68.000	.000	-18.882	2.067	-.4635E-01
68.000	1.000	-17.941	3.810	-.4635E-01
68.000	2.000	-16.810	5.902	-.5505E-01
68.000	3.000	-15.490	8.344	-.6345E-01
68.000	4.000	-13.980	11.138	-.7155E-01
68.000	5.000	-12.276	14.290	-.7934E-01
68.000	6.000	-10.374	17.809	-.8684E-01
82.000	.000	-10.903	16.830	-.2519E-01
82.000	1.000	-10.347	17.859	-.2519E-01
82.000	2.000	-9.600	19.241	-.3361E-01
82.000	3.000	-8.670	20.961	-.4144E-01
82.000	4.000	-7.565	23.005	-.4868E-01
82.000	5.000	-6.287	25.370	-.5555E-01
82.000	6.000	-4.783	28.151	-.6272E-01
107.000	.000	-5.648	26.552	-.2820E-01
107.000	1.000	-4.959	27.825	-.2820E-01
107.000	2.000	-4.136	29.349	-.3176E-01
107.000	3.000	-3.156	31.162	-.3494E-01
107.000	4.000	-1.986	33.531	-.3769E-01
107.000	5.000	-.481	56.898	-.4207E-01
107.000	6.000	2.350	126.532	-.8493E-01

Fig.5.7.- Distribuição de temperatura ao longo da coluna de areia de Ottawa em função do tempo, simulada pelo programa ONEDIM, para o experimento de "calibração".

Fig.5.8.- Frente de derretimento e de congelamento em função do tempo para o experimento de N.M.R.. São mostradas as curvas simuladas pelo programa ONEDIM e medida experimentalmente por imagem de N.M.R..

A seguir, faremos alguns comentários referentes as dificuldades encontradas na medida da condutividade térmica volumétrica da areia de Ottawa, apresentadas na fig. 5.6.

a) As medidas foram feitas no intervalo de temperatura entre -20°C a 25°C . Sem dúvida isto impõe uma dificuldade experimental relativamente grande que é a de manter o sistema de banho térmico suficientemente estável no tempo, de modo que sua temperatura permaneça constante durante a medida. Embora o sistema tenha apresentado algumas flutuações de temperatura, este fato foi diminuído fazendo-se várias medidas para um mesmo ponto (no mínimo 3);

b) Também tivemos dificuldades em manter uma temperatura constante em toda a amostra, ocasionada pela não-estabilidade do banho térmico, causando um pequeno gradiente dentro da amostra (em média de $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$). Devido a isto, fizemos as medidas no instante de menor gradiente levando-se em conta somente os pontos que se aproximaram, conforme a teoria, de uma linha reta (T vs $\ln t$) e

c) Para a temperatura de 0°C (mudança de fase da água), não foi possível fazer medidas devido a impossibilidade de se eliminar o gradiente radial inicial de temperatura encontrado entre o fio quente e a amostra.

As medidas obtidas e que se apresentam na Fig. 5.6, podem ser consideradas altamente satisfatórias, pois a tendência da curva na faixa de temperatura trabalhada, concorda perfeitamente com os resultados obtidos por F. Gori et. al.; Chauhary et al. e H. Inaba [40-42]. Eles trabalharam com areias que apresentavam granulações semelhantes à nossa, mas com umidades volumétricas ligeiramente diferentes.

Do gráfico da Fig. 5.6, na região de temperatura estudada; podemos observar que a condutividade térmica K , tem um comportamento mais ou menos constante para $T > 0$, mas para $T < 0$, muda radicalmente conforme a temperatura decresce. Para $T > 0$, quando comparamos a condutividade térmica da areia a 25% de umidade volumétrica e com 1.47 g/cm^3 de densidade global com a água pura ("livre"), observamos que a condutividade térmica K da areia é quase seis vezes maior que o da água livre. Isto mostra que o comportamento térmico da água dentro de um meio poroso muda radicalmente. Segundo o trabalho de Schmidt et al, 1986 [28], empregando espectroscopia de N.M.R. para estudar a água num meio poroso, mostrou esta se encontra ligada às paredes dos componentes sólidos do meio, fazendo com que as propriedades físicas no interior do meio sejam muito diferentes, comparadas àquelas da água livre. Tal fato faz com que a condutividade térmica da areia aumente drasticamente, pois a contribuição da água para a transmissão de calor através da vibração molecular será grande quando estiver vinculada aos grãos de areia. A areia seca, como foi estudada por D. Chaudhary [41], possui uma condutividade térmica bem baixa ($\cong 0.5 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$) e constante na região de temperatura entre -20°C e 20°C . Isto pode ser explicado pelo fato da areia ser granulada de tal forma que o arranjo entre os grãos dificulta a transmissão de calor através do meio poroso. A vibração molecular é dissipada entre os grãos, diminuindo assim a eficiência do transporte de energia térmica. A água "ligada" aos grãos de areia torna mais eficiente a vibração molecular (é como se o meio poroso se tornasse mais "rígido" para efeitos de transmissão térmica) contribuindo portanto para o crescimento da condutividade térmica da areia umedecida.

Para a região de temperaturas negativas o gráfico da Fig. 5.6 apresenta um comportamento ainda mais acentuado do papel que o

do meio poroso exerce sobre a água quanto a sua condutividade térmica. Isto reforça ainda mais a nossa observação anterior, uma vez que o gelo além de ter maior condutividade térmica que a água, facilita a ligação entre os grãos de areia (estrutura mais rígida) e conseqüentemente permite uma melhor transmissão de calor no interior do meio poroso.

5.2.2. - PROGRAMA DE SIMULAÇÃO ONEDIM

Como foi dito na introdução deste trabalho, o objetivo principal desta dissertação era simular o movimento do frente de derretimento ou de congelamento medido através do experimento e imagem por tomografia de N.M.R. (Fig. 4.14), ao longo da coluna de areia de Ottawa, não-saturada. Com esta finalidade, caracterizamos as condições iniciais e de fronteira do problema através do experimento de calibração de N.M.R., realizamos as medidas da condutividade térmica K , do DSC também simulamos a curva de capacidade calorífica volumétrica C , cujos resultados já apresentamos. A partir de isso utilizando o computador, "rodamos" o programa de simulação "ONEDIM", obtendo os resultados apresentados na Fig. 5.7 e na Tabela 5.2. Como podemos observar, tanto da tabela 5.2 como da Fig. 5.7, os valores da temperatura e os gráficos da distribuição da temperatura na coluna como função do tempo, são idênticos aos obtidos experimentalmente (tabela 4.3 e Fig. 4.14). Este fato nos assegura o bom funcionamento do programa "ONEDIM" (apresentado no Apêndice), que será usado para a simulação do experimento N.M.R.

Na tabela 5.2, os valores da distribuição de temperatura foram apresentados somente até a posição $x = 6$ cm. Isto devido a que obtivemos a melhor simulação do experimento neste pedaço da coluna. Próximo a esta posição notamos que houve um pequeno vazamento de calor, como mencionamos no capítulo anterior. Mais adiante discutiremos melhor este aspecto.

Os resultados da simulação do experimento de N.M.R., utilizando o programa ONEDIM estão apresentados na Fig. 5.8.

As curvas, tanto do experimento de N.M.R. como da simulação estão muito próximas, com uma pequena diferença nos minutos finais, onde ocorre a formação do gelo. Estas diferenças estão dentro dos erros da simulação conforme ainda iremos esclarecer no decorrer desta secção.

Conforme já informamos, houve um pequeno vazamento de calor perto da posição $x = 6$ cm da coluna de areia. Para os primeiros instantes de tempo isto não é muito importante, mas na medida em que o tempo avança (a partir de aproximadamente 254 minutos) o vazamento torna-se mais importante. Este fato pode ser observado a partir das imagens de N.M.R. (Figs. 4.2 e 4.3), nas posições finais de tempo, principalmente no processo de formação do gelo. Sem dúvida isto dificultou a simulação, levando-nos a dividir a coluna de areia em duas partes, conforme já mencionamos anteriormente. Este fato também foi o responsável para que a formação de gelo ocorresse mais lentamente do que o derretimento do gelo (Fig. 4.4).

De acordo com a Fig. 5.8, o derretimento da coluna de areia congelada, de aproximadamente 9 cm, levou um tempo de $\cong 240$ minutos, para acontecer, enquanto que para a formação de $\cong 2$ cm de gelo foi necessário transcorrer um tempo de $\cong 259$ minutos. Se observarmos a tabela 4.3, vemos que depois do minuto igual a 230, ocorre um fluxo de calor próximo da posição $x = 6$ cm para ambos os extremos da coluna. Certamente isto dificulta a formação do gelo tornando mais notório a presença do vazamento. Devemos mencionar ainda que as temperaturas medidas no banho térmico do lado mais quente e mais frio não são as mesmas que aparecem nos extremos da coluna, para a definição da condição de fronteira, mas sim aquelas

obtidas por interpolação . Isto é oriundo do fato de haver perdas de calor no espaço que separa o extremo da coluna e o banho térmico. Do ponto de vista experimental é muito difícil isolar térmica e completamente o sistema, considerando o gradiente de temperatura existente entre o banho térmico e o ambiente. No entanto este não foi um fator limitante na realização do experimento e da presente simulação.

A simulação do experimento de N.M.R. contou com pelo menos duas dificuldades mais importantes:

1) Embora o experimento de "calibração" tenha sido realizado sob condições similares a do experimento de N.M.R., existem algumas diferenças que nos dificultaram definir a condição de fronteira. Por exemplo, se observamos a tabela 4.1 e 4.2, podemos notar que a temperatura começa a decrescer a partir de 90 minutos, para valores menores que 22°C . No experimento de N.M.R., o decréscimo da temperatura começa a partir dos 62 minutos para valores menores que 26°C . Isto dificultou a obtenção de uma condição de fronteira bem definida, sobretudo no lado mais quente da coluna já que no seu lado mais frio, em ambos os experimentos o comportamento da variação da temperatura for praticamente a mesma. Podemos, por exemplo, encontrar uma condição de fronteira, forçando a simulação a acompanhar o experimento, ou definir uma região de fronteira, de tal maneira que a simulação esteja atrasada ou adiantada em relação ao experimento, como apresentamos na Fig. 5.9, para um intervalo de temperatura na condição de fronteira de $\pm 3^{\circ}\text{C}$. A segunda possibilidade está mais de acordo com a realidade dos erros e das flutuações envolvidas nas medidas experimentais; e

Fig.5.9.- Curva simulada pelo programa QNEDIM para uma flutuação na temperatura da condição de fronteira (do lado mais quente) de $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

2) A segunda fonte de erro que consideramos importante, está na definição planar do que chamamos "frente de derretimento ou congelamento". Existe uma indefinição na posição da "frente" nas imagens de N.M.R. Quando o vazamento da coluna torna-se mais notório a "frente" assume uma forma mais curva produzindo um erro na medida de sua posição de aproximadamente ± 3 mm.. Vale a pena considerar que a definição de "frente" não é um conceito muito preciso pois em torno da isoterma 0° C (região de transição de fase da água) existe tanto gelo como água líquida (Fig. A1 do Apêndice). Também deve-se lembrar que a aquisição da imagem de N.M.R. leva alguns minutos para ser obtida, a partir de um sinal que é o valor médio da amostragem sobre um número finito de instantes.

A seguir resumimos as principais conclusões e sugestões deste trabalho.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1) O algoritmo desenvolvido em linguagem Fortran, que chamamos de ONEDIM, usando o método das diferenças finitas para solucionar a E.D.P. não linear Eq. (2.23) (que governa o fluxo de calor em uma coluna finita, com fronteiras variáveis e que apresenta transição de fase da água no intervalo de temperatura considerado (-20°C a 25°C)), foi capaz de simular satisfatoriamente bem os valores obtidos experimentalmente com a tomografia de N.M.R. (Figs. 5.7 e 5.8);

2) O problema da caracterização precisa da condição de fronteira, mostrou-se muito relevante na simulação do movimento da frente de derretimento e ou congelamento; (Figs. 4.15, 4.16, 4.18);

3) O processo de simulação evidenciou que a determinação experimental da condutividade térmica (Fig. 5.6) e da capacidade calorífica para a areia não-saturada (Fig. 4.11), são fatores determinantes para um acompanhamento eficaz dos dados experimentais (Fig. 5.8).

4) O método "transiente", assim como o condutivímetro usado na medida experimental da condutividade térmica K , produziram resultados compatíveis com os equivalentes encontrados por outros autores [40-42];

5) O fato da água estar no interior de um meio poroso, no nosso caso areia não-saturada, muda radicalmente as propriedades

térmicas do sistema. A presença da água facilita enormemente o processo de transmissão de energia térmica através do meio poroso. Isto é ainda mais evidente a baixas temperaturas, onde a condutividade térmica mostra uma forte dependência com a temperatura pelo menos até o limite mínimo de temperatura estudado (-20°C). Também os processos térmicos envolvidos durante a mudança de fase da água ocorrem em um intervalo de temperatura e não bruscamente a zero $^{\circ}\text{C}$. como que para a água pura ("livre") (Fig. A1 no apêndice).

Finalmente, podemos concluir que atingimos plenamente os objetivos inicialmente propostos para este trabalho de dissertação de Mestrado. Foi possível aprender e contribuir de forma original e pioneira na solução e interpretação de um problema de Física Aplicada, especificamente envolvendo meios porosos, termodinâmica e cinética. Também foi muito rico e produtivo o estudo da água e particularmente de sua transição de fase no interior da areia não-saturada.

Ficou evidente o caráter multidisciplinar do problema principalmente quando estudamos o problema da formação de gelo e ou derretimento do gelo sob as condições descritas na dissertação. O experimento de N.M.R. associado ao experimento de calibração assim como as medidas de condutividade térmica, capacidade calorífica e a simulação pelo programa ONEDIM permitiram, pela primeira vez na literatura, de forma não destrutiva e completa (medir experimentalmente, modelar e validar o modelo), acompanhar satisfatoriamente bem o complexo problema da cinética da frente de derretimento e ou formação de gelo no solo.

Algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir.

Da experiência obtida durante o processo de elaboração desta Dissertação, podemos fazer as seguintes sugestões para futuros trabalhos :

1.- Melhorar o aparato experimental para medidas de condutividade térmica, automatizando-o com sistemas de medidas ou registros, controles e aquisição de dados, objetivando a medida ou avaliação da condutividade térmica para região de zero grau celsius;

2.- Usar um aparelho de calorimetria diferencial (DSC), visando a medição da capacidade calorífica volumétrica a fim de estudar a transição de fase sólido-líquido-sólido;

3.- Propor um modelo não-fenomenológico para a simulação do perfil de temperatura para meios porosos, como o modelo determinístico: termodinâmico-cinético ou através da teoria de Fonons [56,57], introduzir o conceito de graus de liberdade para estudo de transporte de energia térmica na estrutura do sistema;

4.- Trabalhar com meios porosos argilosos além dos arenosos onde as propriedades térmicas da água livre certamente serão altamente influenciadas pelo meio;

5.- A partir do conceito de entalpia estudar de forma mais abrangente a "frente de congelamento-derretimento" a qual neste trabalho assumimos como "plana" e

6.- Usar um modelo de simulação fenomenológico em duas dimensões, para se detectar a presença de "lentes" de gelo ou "fingers" [6,58] no processo de formação de gelo.

APÊNDICE

Nesta secção apresentaremos:

- O programa em linguagem Fortran, chamada de "ONEDIM", usada para os efeitos de simulação do experimento de "calibração" e de N.M.R.

- Os resultados obtidos com o aparelho de calorimetria diferencial (DSC) do laboratório de calorimetria do Departamento de Química - IFQSC - USP (A1) e da Universidade de Missouri - Columbia EUA.(A2).

```
c
c
c      PROGRAMA ONEDIM
c
c *****
c *    Método implícito iterativo para um modelo          *
c *          unidimensional de fluxo de calor              *
c *****
c
c      common /vg/ as,bs,hll,hlf,hl,u,t0,dtc,ts
c      real h(3,150),v(150),a(150),b(150),c(150),d(150)
c      real wc(150),tm(14),z(150),wlc(150),v2(150)
c      open(unit=3,file='onedim.in',status='old')
c      open(unit=4,file='onedim.out',status='new')
c      read(3,*) no,nz
c      read(3,*) depth,utop,ubot,dt,tend,eps
c      read(3,*) (h(1,i),i=1,nz+1)
c      read(3,*) (tm(i),i=1,no)
c      read(3,*) as,bs,hll,hlf,hl,u,t0,dtc,ts
c
c      c Escreve os dados de entrada na saída
c
c      write(4,1) nz,no
c      write(4,2) depth,utop,ubot,dt,tend,eps
c      write(4,3) (h(1,i),i=1,nz+1)
c      write(4,4) (tm(i),i=1,no)
c      write(4,5) as,bs,hll,hlf,hl,u,t0,dtc,ts
c      1 format(2i5)
c      2 format(5f10.3,e10.3)
c      3 format(7f10.3)
c      4 format(6f12.3)
c      5 format(3f10.3,2f10.6,2f5.1,f10.3)
c
c      c Lista os valores de W(t) (energia), K (condutividade térmica) e
c      c C (capacidade calorífica) entre -20 °C e +20 °C.
c
c      do 10 i=1,81
c          x=-20.0+float(i-1)*0.5
c          y1=spr(1,x)
```

```

        y2=spr(2,x)
        y3=spr(3,x)
        write(4,11) x,y1,y2,y3
10 continue
11 format(4f12.4)

c Inicializando parametros
c
        it=1
        ti=0.0
        dz = depth/nz
        nz1 = nz + 1
        n1z = nz - 1
        n2z = nz - 2

c
c   inicializa os valores de z, wc, e v
c
        do 30 i=1,nz1
            z(i) = float(i-1)*dz
            wc(i) = spr(1,h(1,i))
30 continue
        do 40 i=2,nz1
            condu = -spr(2,0.5*(h(1,i)+h(1,i-1)))
            v(i) = condu*((h(1,i)-h(1,i-1))/dz)
40 continue
        v(1)=v(2)

c
c   Imprime valores iniciais
c
        write(4,41) ti,utop,ubot
41      format(' t-old, utop, and ubot ',3f10.5)
        do 50 i=1,nz1
            write(4,51) i,z(i),wc(i),h(1,i),v(i)
51      format(' i, x, wc, t, v'          ,i3,4e12.3)
50 continue

c
c   entrada para o "loop" no passo de tempo

60 nc=0
```

```
c
c Prognóstico de h em t+dt
c
  do 70 i=1,nz1
    h(2,i)=h(1,i)
  70 continue
c
c novo nível do tempo : t+dt
c
  tii=ti+dt

c sub-rotina condição de fronteira

  call unst(utop,ubot,ti)

c
c entra ao "loop" de interações
c matrix tri-diagonal
c
  85 do 100 i=2,nz
    a(i)=(spr(2,h(2,i))+spr(2,h(2,i-1)))/(2*dz**2)
    b(i)= -(spr(3,h(2,i))/dt)-(spr(2,h(2,i))+spr(2,h(2,i+1)))/
    *      (2*dz**2)-(spr(2,h(2,i))+spr(2,h(2,i-1)))/(2*dz**2)

    c(i)=(spr(2,h(2,i))+spr(2,h(2,i+1)))/(2*dz**2)
    d(i)= -(spr(3,h(2,i))/dt)*h(1,i)
  100 continue
    d(2)=d(2)-a(2)*utop
    d(nz)=d(nz)-c(nz)*ubot
c
c Resolve a matriz pelo metodo algoritmico de "Thomas"
c
  c(2)=c(2)/b(2)
  d(2)=d(2)/b(2)
  do 120 i=3,nz
    y=b(i)-a(i)*c(i-1)
    c(i)=c(i)/y
    d(i)=(d(i)-a(i)*d(i-1))/y
  120 continue
```


-96-

```
c nova solução para h(3,i)

      h(3,nz)=d(nz)
      do 140 j=n1z,2,-1
          h(3,j)=d(j)-c(j)*h(3,j+1)
140 continue
c
      h(3,1)=utop
      h(3,nz1)=ubot
c
c analisa a convergencia das interações
c
      err=0.
      do 200 i=1,nz1
          den=h(3,i)
          if(den.eq.0) den=1.
          err=amax1(err,abs((h(2,i)-h(3,i))/den))
200 continue
c      write(4,210) tii,dt,err,utop,ubot
210      format(' tii dt err ut ub',5e11.3)
      nc=nc+1
      if(err.lt.eps) go to 400
      do 300 i=1,nz1
          h(2,i)=h(3,i)
          wc(i)=spr(1,h(2,i))
300 continue
      if(nc.gt.10) go to 730
      go to 85

c se a convergencia esta certa, entao avanca no nivel do tempo
c V2(i) assume o valor do fluxo de calor no nivel de tempo velho
c V(i) assume o fluxo de calor no novo nivel do tempo
c
400 do 500 i=1,nz1
      v2(i)=v(i)
500 continue
      do 550 i=2,nz1
          condu=-spr(2,.5*(h(3,i)+h(3,i-1)))
```

-97-

```

      v(i)=condu*(h(3,i)-h(3,i-1))/dz)
550 continue
c
      v(1)=v(2)
c
      do 700 i=1,nz1
          wlc(i) = spr(1,h(1,i))
          wc(i)  = spr(1,h(3,i))
700 continue
c
c   determina o balanço de "massa" (equação 3.15)
c
      call massba(wlc,wc,v2,v,dz,dt,nz1,emb,remb)
      if(remb.gt.(5000.*eps)) go to 730
      if(remb.lt.(2000.*eps)) go to 750
      go to 790

c se o balanço de "massa" nao esta satisfeito, diminui o passo
c do tempo(Δt) (vide seção 3.2.3)

730      dt=dt*0.5
          write(*,*) 'valor de dt',dt
c          if(dt.eq.15.) go to 790
      do 740 i=1,nz1
          v(i)=v2(i)
740 continue
          go to 60

c se o balanço de "massa" satisfaz demais, acrescenta o passo
c do tempo (Δt) (seção 3.2.3)

750      dt=dt*1.5
790      do 800 i=1,nz1
          wc(i)=spr(1,h(3,i))
          h(1,i)=h(3,i)
800      continue
          if(tm(it).le.tii) call print(nz1,h,z,wc,v,tii,it)
          if(tii.ge.tend) go to 900
c
```

```
        ti=tii
        go to 60
900      stop
        end
```

c este sub-rotina calcula os parâmetros não lineares do solo :
c condutividade térmica K, capacidade calorífica C e calor para
c o valanço de "massa" W.

```
        function spr(n,ta)
c
c calcula os parametros não-lineares do solo
c
c n=1 calcula W=W(T) (equação 4.10)
c n=2 calcula K=K(T) (condutividade térmica), Fig. 5.6
c n=3 calcula C=C(T) (capacidade calorífica volumétrica, Eq.4.8)
```

```
        common /vg/ as,bs,hll,hlf,hl,u,t0,dtc,ts
```

c inicializando valores

```
        t=ta-ts
        a=as*t
        b=as*(0.-ts) + hll + bs*ta
        x=(ta-t0)/dtc
c        write(4,*) x,erfc(x),exp(-x*x)
```

c calcula : W(T), K(T) e C(T).

```
        if(n.gt.1) goto 1

        spr=b+0.5*(a-b)*erfc(x)
        return
1 if(n.gt.2) goto 2

        if(ta.ge.0) go to 30
        t=abs(ta)
        if(t.gt.0) spr=(2.4-0.32*(-t))/100.
        if(t.gt.6) spr=(4.-0.05*(-t))/100.
```

-99-

```
    if(t.gt.20) spr=5./100.
    return
30  spr=3./100.
    return

2  if(n.gt.3) goto 4

    if(ta.ge.0) go to 60
    t=abs(ta)

    if(t.gt.0.) go to 70
    return

60  hexp=0.0

    if((abs(x)).gt.2.) goto 3
    hexp=exp(-x*x)
3  spr=bs+0.5*(as-bs)*erfc(x) + 0.282*(b-a)*hexp
    if(ta.ge.2.5) spr=1.42
    return

70  hexp=0.0
    if(abs(x).gt.2.) go to 5
    hexp=exp(-x*x)
5  spr=bs+0.5*(as-bs)*erfc(x)+0.282*(b-a)*hexp
    if(t.gt.2.5) spr=1.135+0.02*(-t)
    if(t.gt.8.) spr=0.95
    return
4  continue
    return
    end
```

function erfc(x)

c calcula erfc(x) na função spr

```
z=abs(x)
erfc=0.0
```

-100-

```
if(z.gt.5.) goto 1
t=1./(1.+0.5*z)
erfc=t*exp(-z*z-1.26551223+t*(1.00002368+t*(.37409196+
*      t*(.09678418+t*(-.18628806+t*(.27886807+t*(-1.13520398+
*      t*(1.48851587+t*(-.82215223+t*.17087277)))))))))
1 if(x.lt.0.) erfc=2.-erfc
return
end
```

subroutine unst(utop,ubot,time)

c "da conta" das mudanças na condição de fronteira
c

c*****

c Condição de fronteira (utop) para o experimento de
c "calibração", x = 0.

```
if(time.lt.(412.*60.)) utop=-2.
if(time.lt.(375.*60.)) utop=-9.2+0.019*time/60.
if(time.lt.(322.*60.)) utop=104.33-0.33*time/60.
if(time.lt.(316.*60.)) utop=-1.33
if(time.lt.(238.*60.)) utop=-90.25+0.375*time/60.
if(time.lt.(230.*60.)) utop=10.-0.06*time/60.
if(time.lt.(192.*60.)) utop=-9.5+0.045*time/60.
if(time.lt.(171.*60.)) utop=3.9-0.034*time/60.
if(time.lt.(142.*60.)) utop=-2.
if(time.lt.(120.*60.)) utop=-30.2+0.23*time/60.
if(time.lt.(82.*60.)) utop=-57.5+0.57*time/60.
if(time.lt.(45.*60.)) utop=-65.+0.73*time/60.
if(time.lt.(30.*60.)) utop=-91.+1.614*time/60.
if(time.lt.(15.*60.)) utop=-118.3+3.34*time/60.
```

c*****

c*****

c Condição de fronteira (ubot) para o experiment de
c "calibração", x = 11cm.

c

c if(time.lt.(412.*60.)) ubot=0.

-101-

```
c      if(time.lt.(322.*60.)) ubot=-80.5+0.25*time/60.
c      if(time.lt.(316.*60.)) ubot=9.8-0.036*time/60.
c      if(time.lt.(246.*60.)) ubot=-6.7+0.03*time/60.
c      if(time.lt.(230.*60.)) ubot=21.68-0.092*time/60.
c      if(time.lt.(192.*60.)) ubot=50.-0.25*time/60.
c      if(time.lt.(180.*60.)) ubot=26.-0.105*time/60.
c      if(time.lt.(142.*60.)) ubot=11.
c      if(time.lt.(107.*60.)) ubot=28.8-0.17*time/60.
c      if(time.lt.(95.*60.)) ubot=21.64-0.09*time/60.
c      if(time.lt.(62.*60.)) ubot=4.73+0.18*time/60.
c      if(time.lt.(40.*60.)) ubot=-8.+0.5*time/60.
c      if(time.lt.(30.*60.)) ubot=-21.5+0.94*time/60.
c      if(time.lt.(15.*60.)) ubot=-43.5+2.4*time/60.
c      if(time.lt.(10.*60.)) ubot=-84.5+6.5*time/60.
c      if(time.lt.(5*60.)) ubot=-58.+1.2*time/60.
```

c*****

c*****

```
c      Condição de fronteira (ubot) para x = 6cm. (possi-
c      vel vazamento). Experimento de "calibracao".
```

```
if(time.lt.(412.*60.)) ubot=6.5-0.0084*time/60.
if(time.lt.(293.*60.)) ubot=28.4-0.083*time/60.
if(time.lt.(281.*60.)) ubot=5.
if(time.lt.(230.*60.)) ubot=23.4-0.08*time/60.
if(time.lt.(205.*60.)) ubot=15.2-0.04*time/60.
if(time.lt.(180.*60.)) ubot=8.
if(time.lt.(142.*60.)) ubot=-3.8+0.083*time/60.
if(time.lt.(130.*60.)) ubot=-19.+0.2*time/60.
if(time.lt.(95.*60.)) ubot=-34.54+0.364*time/60.
if(time.lt.(73.*60.)) ubot=-41.2+0.455*time/60.
if(time.lt.(62.*60.)) ubot=-51.75+0.625*time/60.
if(time.lt.(30.*60.)) ubot=-79.+1.533*time/60.
if(time.lt.(15.*60.)) ubot=-119.+4.3*time/60.
if(time.lt.(5.*60.)) ubot=-110.+2.2*time/60.
```

c*****

```
return
end
```

-102-

```
subroutine print(nz1,hh,zz,th,vv,ti,it)
```

c imprime valores de T(temperatura) para tempos pre-fixados

c

```
real hh(3,150),hhh(150),zz(150),th(150),vv(150)
```

```
ti=ti/60.
```

```
do 10 i=1,nz1
```

```
hhh(i)=hh(3,i)
```

```
write(4,30) ti,zz(i),hhh(i),th(i),vv(i)
```

```
10 continue
```

```
30 format(' ti x t wc v',4f10.3,e12.4)
```

```
ti=ti*60.
```

```
it=it+1
```

```
return
```

```
end
```

```
subroutine massba(w1c,wc,v1,v2,dz,dt,nz1,emb,remb)
```

c Analiza o balanço de "massa".

c

```
real w1c(150),wc(150),v1(150),v2(150),dz,dt,ds(150)
```

```
nz=nz1-1
```

```
do 20 i=1,nz1
```

```
ds(i)=wc(i)-w1c(i)
```

```
20 continue
```

```
delmo=0.0
```

```
do 50 i=1,nz
```

```
delmo = delmo +(ds(i)+ds(i+1))
```

```
50 continue
```

```
delmo = delmo*dz/2.0
```

```
delflu=(v2(1)+v1(1)-v2(nz1)-v1(nz1))*dt/2.0
```

```
emb=abs(delmo-delflu)
```

```
remb=(emb/abs(delmo))*100.0
```

```
remb=3.
```

```
60 format('delm delf emb remb',4e12.3)
```

```
return
```

```
end
```

c

DESCRICAO DE VARIAVEIS

c ONEDIM: nome do programa usado para a simulação do processo
c de transferência de calor em um meio poroso não-saturado
c unidimensional.
c a,b,c,d - parametros usados para resolver a matriz
c tri-diagonal (Eq.3.14).
c as = dw/dt no estado congelado ($j/cm^3.gru$)
c bs = dw/dt no estado não-congelado
c con : condutividade térmica
c depth : comprimento da coluna de areia não-saturada.
c dt : passo do tempo em segundos
c dtc : região de temperatura da transição de fase entre o
c sistema congelado e não-congelado no solo (em grau Celsius)
c eps : criterio do erro para a convergência das interações
c h(3,i) : temperatura no nível do tempo novo
c h(2,i) : temperatura no nível do tempo velho, mas das iterações
c feitas previamente (calculadas)
c h(1,i) : temperatura no nível do tempo velho (valor inicial)
c hlf : condutividade térmica no solo congelado ($j/s.cm.grau$)
c hll : calor latente de fusão (j/cm^3)
c hlu : condutividade térmica do solo nao-congelado ($j/s.cm.grau$)
c nc : número de iterações para um passo do tempo (Δt)
c no : número de passos de tempos para serem imprimidos dos calculo
c nz : número de comprimentos do espaço (Δx)
c n1z = nz-1
c n2z = nz - 2
c nz1 = nz + 1
c tm(no) : matriz contendo o tempo quando a impressão e requerida
c tend : tempo de parada da simulação (final)
c ti : tempo em um nível velho
c tii : tempo em um nível novo
c ts : temperatura padrao em grau Celsius
c utop : condição de fronteira em $x = 0$
c ubot : condição de fronteira em $x = L$
c v(i) : fluxo de calor em um nível de tempo novo
c v2(i) : fluxo de calor em um nível de tempo velho
c Wc(i) : calor nos perfis em um nível de tempo novo
c Wlc(i) : calor nos perfis em um nível de tempo velho
c z(i) : distribuição espacial dos nós na coluna.

Sample: AREIA OTTAWA 25%
Size: 4.4200 mg
Method: 5/20
Comment: 5°C/MIN/N2

DSC

File: E:DSC-AREIA.01
Operator: AMG PLEPIS
Run Date: 04/02/90 10:34
Densidade global (g) : 1.47 g/cm³

Fig. A2. - Gráfico obtido na Universidade de Missouri-Columbia EUA, através da calorimetria diferencial para areia Ottawa (25% de umidade e 1.47 g/cm^3 de densidade volumétrica) no processo de fusão do gelo

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Bear, J.; 1972. Dinamics of fluids in porous media.
American elsevier enviromental science series.
Amsterdam. Cap. I e X.
- 2.- Hillel, D.; 1982. Introduction to soil physics.
Academic press. Cap. I e IX.
- 3.- Eisberg & Resnick; 1983. Física Quântica. 2ª Edição,
Editora Campus, Rio de Janeiro. Cap. I.
- 4.- Kung, K. J. S. & Steenhuis, T.S.; 1986. Heat and
moisture transferring a partly frozen nonheaving soil.
Soil Sci. Soc. Am. J. 50; 1114 - 1121.
- 5.- Dirksen, C. & Miller, R. D.; 1966. Closed - systems
freezing of unsaturated soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc.
Vol. 30; 168 - 173.
- 6.- Miller, R. D.; 1980. Freezing phenomena in soils
in-Application of soil physics.. Edited by Hillel, D.
Academic Press.
- 7.- Crestana, S.; 1985. A tomografia computadorizada como
um novo método para estudos da física da água no solo.
São Carlos, IFQSC-USP; (Tese de doutorado).
- 8.- Carslaw, J. S. & Jaeger, J. C.; 1959. Conduition of
heat in Solids. Oxford Univ. Press (Clarendon), London
and N. Y.

- 9.- Reichardt, K.; 1985. Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera. Fundação Cargill. S. P.
- 10.- de Vries, D. A.; 1975. The Thermal Conductivity of Soil. Med. Landbouwhoge school Wageningen, Amsterdam.
- 11.- de Vries, D. A.; 1975. Heat transfer in soils. In "heat and mass transfer in the biosphere". (D.A. de Vries & N. H. Afgan, eds.), p. 5 - 28. Scripta Book Co., Washington, D. C.
- 12.- Van Bavel, C. H. M. & Hillel, D.; 1975. A Simulation study of soil heat and moisture dynamics as affected by a dry mulch. Proc. Summer Simulat. Conf., San Francisco, California Simulation Council, La Jolla, California.
- 13.- Hillel, D.; 1977. Computer simulation of soil water dynamics. Int. Dev. Res. Centre, Ottawa, Canadá.
- 14.- Crank, J.; 1986. The mathematics of diffusion. Oxford Science Publications.
- 15.- Evans, G. W.; 1950. Stefan - Like problems. Quant. of Appl. Math. 8, 312 - 319.
- 16.- Nielsen, D. R.; Jackson, R. D.; Cary, J. W.; Evans, D. D.; 1972. Soil water. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, USA, Cap. V e VI.
- 17.- Mitchell, A. R.; 1976. Computational methods in partial differential equations. John Wiley and Sons, Cap. II.
- 18.- Ames, W. F.; 1965. Nonlinear partial differential equations in engineering. Academic Press. Cap. I, V e VII.

- 19.- Golovina, L. I.; 1980. Álgebra lineal y algunas de sus aplicaciones. Editorial Mir: Moscú, Cap. III.
- 20.- Vemuri, V. & Karplus, W. J.; 1981. Digital computer treatment of partial differential equations. Prentice-Hall Series in computational mathematics. Cap. IV.
- 21.- Smith, G. D.; 1978. Numerical solution of partial differential equations: Finite difference methods. Sec. edition. Oxford, Applied mathematics and computing science series.
- 22.- Davies, A. J.; 1980. The finite element method: A first approach. Oxford, Applied mathematics and computing science series.
- 23.- Forsythe, G. E. & Wasow, W. R.; 1967. Finite-difference methods for partial differential equations. John Wiley & Sons, INC. Cap. 9.
- 24.- Tijonov, A. & Samarsky, A.; 1972. Ecuaciones de la física matemática. Editorial Mir de Moscú-URS. Complemento I.
- 25.- Kirkham, D. & Powers, W. L.; 1972. Advanced soil physics. Wiley-Interscience. A division of John Wiley & Sons, inc; N. Y.; Cap. 7
- 26.- Kelly, L.; 1962. Handbook of numerical methods and application; Addison Wesley; Cap. 14.
- 27.- Dane, J. H. & Mathisi, F. H.; 1981. An adaptive finite difference scheme for the one-dimensional water flow equation. Soil Sci. Soc. Am. J. ; 45: 1048-1054.

- 28.- Schmidt, E. J., Velasco, K. K., Nur, A. M.; 1986. Quantifying solid-fluid interfacial phenomena in porous rocks with proton nuclear magnetic resonance. J. Appl. Physics. 59 (8); 2788-2797.
- 29.- Crestana, S.; Nielsen, D. R.; Brown, J.; Kauten, R. 1989. Magnetic resonance as a new opportunity for microscopically imaging multi-phase systems. (submetido para American geophysical union fall meeting - San Francisco - CA - USA).
- 30.- Crestana, S., & Nielsen, D. R.; 1989. A magnetic resonance, ultra-sound, x-ray and gamma-ray imaging evaluation for investigation soil-water systems. (American society of agronomy procededings. - Las Vegas meeting).
- 31.- Crestana, S. & Nielsen, D. R.; 1989. b. Readily achievable soil science research opportunities using non-invasive 2 and 3 dimensional imagings techniques. (invited paper by the Soil Sci. Soc. of Am. comitee on "Emerging Frontiers in Soil Science").
- 32.- Jackson, R. D. & Taylor, S. A.; 1965. Heat transfer. By methods of soil analysis. Parte 1. Cap. 26.
- 33.- Carslaw, H. S. & Jaeger, J. C.; 1959. Conduction of heat in solids. 2da. edição. Oxford Univ. Press. London.
- 34.- Woodside, W. & Messmer, J. H.; 1961. Thermal Conductivity of porous media. I. unconsolidated sounds. J. Applied Physics, 32 (9): 1688-1699.
- 35.- Blackwell, J. H.; 1956. The axial-flow error in the thermal-conductivity probe. Canadian journal of physics Vol. 34: 412-417.

- 36.- Anderson, D . M. & Tice, A.R.; 1973. The unfrozen interfacial phase in frozen soil water systems. In Physical aspects of soil water and salts in ecosystems 4; 107-124.
- 37.- Crank, J.; 1982. Free and moving boundary problems. Oxford science publications, Cap. I e II.
- 38.- Hillel, D.; 1980. Applications of soil physics. Academic Press. Cap. XI.
- 39.- Dorn, W. S. & Mc Cracken, D. D.; 1981. Cálculo numérico com estudos de casos em fortran IV. Editora Campus - USP. Cap. IV.
- 40.- Gori, F. & Grazzini, G.; 1987. Experimental thermal diffusivities/conditivities of frozen media through stefan problem simulation. "College on soil physics", 2 - 20 Nov.; Trieste - ICTP.
- 41.- Chaudhary, D.; 1975. Futher experimental measurements of effective thermal conductivity of pouros media by a thermal probe. College on soil phisycs: "Colloquium on energy flux at the soil atmosphere interface", 6 - 10 May, Trieste - ICTP.
- 42.- Inaba, H.; 1983. Transfer behavior of frozen soils Journal of heat transfer. 105, 680 - 683.
- 43.- Dirksen, C.; 1964. Water moviment an frost heaving in unsaturated soil without an external source of water. Ph.D thesis, Cornell university, N. Y. USA.
- 44.- Barsmad, I.; 1965. Thermal analysis techniques for mineral identification and mineralogical composition in - Methods of Soil Analysis. Cap. 50

- 45.- Cohen, M. & Mendelsohn, K.; 1982. Nuclear magnetic relaxation and the geometry of sedimentary rocks. J. Appl. physics. 53, p 1127 - 1137.
- 46.- Senturia, S. D. & Robinson, J. P.; 1970. Nuclear spin-lattice relaxation of liquids confined in porous solids. Society of petroleum engineer journal. 237 -
- 47.- Bonacina, C.; Comini, G.; Fasano, A. and Primicerio, M. 1973. Numerical solution of phase-change problems. Int. J. heat mass transfer. Vol. 16, p 1825 - 1832.
- 48.- Pikul Jr., J. L.; Boersma, L. and Rickman R. W. 1989 Division S-1 soil physics. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 53.
- 49.- Kung, S. K. J. and Steenhuis T. S. 1973. Heat and moisture transfer in a partly frozen nonheaving soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 50 p 1114 - 1122.
- 50.- Yih-Wu, J. and Norum D. I. 1980. Heat and mass transfer in a freezing unsaturated porous medium 1980. Water resources research. vol. 16, N- 4, p 811 - 819.
- 51.- Pande, R. N. and Gori, F. 1987. Effective media formation and conduction through unsaturated granular materials. Int. J. heat mass transfer. 30; p 993 - 1000
- 52.- Baker, T. H. W.; Davis J. L.; Hayhoe, H. N. and Topp, G. C. 1982. Locating the frozen-unfrozen interface in soils using time-domain reflectometry. Can. Geotech. J. 19, p 511- 517.

- 53.- Topp G. C. and Davis, J. L. 1985. Comment on "monitoring the unfrozen water content of soil and snow using time domain reflectometry" by Jean Stein and Douglas L. Kane. Water resources research. Vol. 21 N- 7, p 1059 - 1060.
- 54.- Hayhoe, H. N.; Topp, G. C. and Edey, S. N. 1982. Analysis of measurement and numerical schemes to estimate frost and thaw penetration of a soil. Can. J. Soil Sci. 63 p 67 - 77.
- 55.- Hayhoe, H. N.; Topp, G. C. and Bailey, W. G. 1983. Measurement of soil water contents and frozen soil depth during a thaw using time-domain reflectometry. Atmosphere-Ocean. 21 (3) p 299 - 311.
- 56.- Ashcroft, N. W. and Mermin, N. W. 1976. Soil state physics. Holt, Rinehart and Winston, N. Y.
- 57.- Reichl, C. E. 1980. A modern course in statistical physics. Edward Arnold (Publishers) Ltd. Great Britain.
- 58.- O'Neill, K. and Miller, R. D. 1985. Exploration of a rigid ice model of frost heave. Water resources research. Vol 21 N- 3 p 281 - 296.
- 59.- Crestana, S.; Nielsen, D. R.; Kauten, R.; Brown, J. M. and Posadas, A. N. 1990. Microtomographic measurements by magnetic resonance and a model validation of freezing-thawing processes occurring in a porous medium. Agronomy & Range Sci. N- 7. p 3.