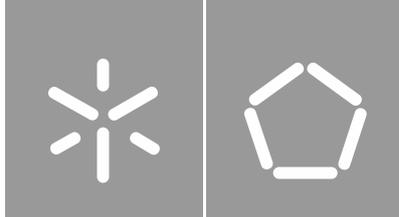




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sara Filipa Fernandes Campos

Modelação matemática como ferramenta
para avaliar o efeito de diferentes
aceitadores de eletrões na
biorremediação de solos contaminados
por hidrocarbonetos



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Sara Filipa Fernandes Campos

**Modelação matemática como
ferramenta para avaliar o efeito de
diferentes aceitadores de eletrões e co-
substratos na biorremediação de solos
contaminados por hidrocarbonetos**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Gestão Ambiental

Trabalho efetuado sob a orientação do(a)
Doutor Gilberto Jorge da Silva Martins
Doutora Ana Júlia Viana Cavaleiro

outubro de 2019

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição
CC BY

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

A presente dissertação representa o terminar de mais um ciclo na minha vida, assim como o cumprir de um dos objetivos a que me tinha proposto. É chegada a altura de refletir sobre toda a viagem académica que tive oportunidade de experienciar, e de agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a concretização deste trabalho.

Ao Doutor Gilberto Martins, pela oportunidade de orientação, pela forma incansável e paciente com que lidou comigo ao longo destes meses de trabalho, pela partilha de todo o conhecimento científico, assim como pelo seu acompanhamento crítico e oportuno.

À Doutora Ana Júlia Cavaleiro, pela sua coorientação rigorosa e assertiva, por toda a disponibilidade e paciência na revisão deste trabalho.

Ao grupo BRIDGE, pela oportunidade, e possibilidade de realização do trabalho experimental no Laboratório de Biotecnologia Ambiental.

À Salomé pela ajuda no lançamento dos ensaios batch, assim como pelo acompanhamento no trabalho de laboratório.

Aos meus pais, pelo esforço imensurável ao longo dos últimos anos. Em especial à minha mãe, pelo apoio emocional, pela motivação e ajuda permanente, por me fazer acreditar que, apesar das adversidades presentes na vida, com esforço e determinação, conseguimos concretizar os nossos objetivos. Aos meus irmãos Alexandre e Mariana, pelo suporte emocional e toda a compreensão.

Aos meus amigos de infância, pela amizade, e por todos os momentos e aventuras que me proporcionaram nesta fase.

Aos amigos que a universidade me proporcionou conhecer, pela forma como desvalorizaram as minhas inseguranças e me incentivaram a concluir esta etapa, pela paciência que tiveram comigo, assim como por todos os momentos boémios que me permitiram vivenciar.

A toda a minha família, aos meus educadores, professores e colegas de trabalho, deixo também o meu agradecimento, por toda a generosidade e partilha pessoal, promovendo o meu desenvolvimento intelectual e emocional.

A todos um sincero, obrigada!

Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito dos projetos MORE (PTDC/AAG-TEC/3500/2014; POCI-01-0145-FEDER-016575), do financiamento estratégico UID/BIO/04469 e COMPETE 2020 (POCI-01-0145-FEDER-006684) e BioTecNorte (NORTE-01-0145-FEDER-000004) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional no âmbito de Norte2020 - Programa Operacional Regional do Norte.

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA

COMPETE
2020

PORTUGAL
2020

NORTE2020
PROGRAMA OPERACIONAL REGIONAL DO NORTE

 **UNIÃO EUROPEIA**
Fundo Europeu de
Desenvolvimento Regional

Declaração de Integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo - Modelação matemática como ferramenta para avaliar o efeito de diferentes aceptadores de eletrões e co-substratos na biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos

A biorremediação *in situ* de solos contaminados por hidrocarbonetos surge como uma técnica que promove a degradação dos poluentes através da bioestimulação da atividade dos sistemas biológicos existentes no local do derrame. A complexidade dos processos físicos, químicos e biológicos diretamente envolvidos na remoção e degradação dos hidrocarbonetos no solo torna extremamente difícil o controlo destes sistemas, pelo que o desenvolvimento de modelos matemáticos poderá auxiliar na previsão e tomada de decisão associada a estratégias de biorremediação.

Neste trabalho pretendeu-se prever o efeito de diferentes aceptadores de eletrões na biorremediação de um solo contaminado com hidrocarbonetos. No desenvolvimento do modelo matemático consideraram-se os processos mais relevantes para a biodegradação de hidrocarbonetos ao longo do tempo e profundidade. Realizaram-se ensaios em batch, de modo a obter dados experimentais de taxas de biodegradação de hidrocarbonetos na presença de NO_3^- , Fe^{3+} e O_2 como aceptadores de eletrões, assim como de um co-substrato (acetato). As respetivas taxas de biodegradação foram incorporadas no modelo matemático, com o objetivo de prever a variação da concentração deste contaminante na coluna de solo. Simulou-se um cenário base, onde a concentração de hidrocarbonetos no solo correspondeu a 0.6 g/kg, a concentração inicial de NO_3^- e de SO_4^{2-} igual a 10 mg/L, a concentração inicial de O_2 dissolvido igual a 8 mg/L e de Fe^{3+} 66 g/kg. Partindo deste cenário e como estratégias de biorremediação, efetuaram-se 11 simulações, testando a variação da concentração de hidrocarbonetos na fase líquida e sólida, ao longo do tempo, através do aumento sequencial das concentrações de NO_3^- , SO_4^{2-} e Fe^{3+} .

Os resultados obtidos permitiram verificar que a remoção dos hidrocarbonetos ao longo do tempo ocorre maioritariamente devido aos processos físico-químicos (mecanismos de transporte e de adsorção-dessorção). A simulação de diferentes estratégias de biorremediação mostraram que quanto maior a concentração inicial do aceptador de eletrões mais eficiente é a remoção. O comportamento exibido pela presença de SO_4^{2-} no local contaminado foi idêntico ao verificado na presença de NO_3^- , sendo este último ligeiramente mais eficiente na biodegradação de hidrocarbonetos. O processo de biodegradação que envolveu Fe^{3+} como aceptador de eletrões apresentou maior percentagem de remoção a 2 m de profundidade, para o cenário onde a sua concentração inicial era mais elevada (66 000 g/kg). Por último, sugere-se a incorporação dos processos referentes à biodegradação de BTEX no modelo matemático por forma a abranger todas as formas possíveis de hidrocarbonetos presentes em solos contaminados.

Palavras chave: Aceptadores de eletrões; Biorremediação; Hidrocarbonetos; Modelação matemática.

Abstract – Mathematical modelling as a tool to evaluate different electron acceptors on bioremediation of hydrocarbon contaminated soil

In situ bioremediation of hydrocarbon-contaminated soils emerges as a technique that promotes the degradation of pollutants through biostimulation of the biological activity at the oil spill site. The complexity of physical, chemical and biological processes directly involved in the removal and degradation of hydrocarbons in soil makes it extremely difficult to control these systems. Therefore, mathematical models may assist in the prediction and decision making associated with bioremediation strategies.

This work aimed to predict the effect of different electron acceptors in the bioremediation of a hydrocarbon-contaminated soil. For the development of the mathematical model, the most relevant processes for the biodegradation of hydrocarbons over time and in the soil column were considered. Batch assays were also carried out to obtain experimental data on hydrocarbon biodegradation rates in the presence of NO_3^- , Fe^{3+} and O_2 as electron acceptors, as well as with a co-substrate (acetate). The respective biodegradation rates were incorporated into the mathematical model to predict the variation of the concentration of this contaminant. A baseline scenario was simulated where the hydrocarbon concentration in the soil corresponds to 0.6 g/kg, the initial concentration of NO_3^- and SO_4^{2-} equal to 10 mg/L, the initial concentration of dissolved O_2 equal to 8 mg/L and Fe^{3+} equal to 66 g/kg. Based on this scenario and as bioremediation strategies, 11 simulations were performed for 3 remediation scenarios, testing the variation of hydrocarbons concentration in the liquid and solid phase over time by sequentially increasing NO_3^- , SO_4^{2-} and Fe^{3+} concentrations.

The results showed that the hydrocarbon removal, over time, occurs mainly due to physicochemical processes such as transport and adsorption/desorption mechanisms. The different bioremediation strategies simulated showed that, the higher the initial electron acceptor concentration, the more efficient the removal. The behavior exhibited by the presence of SO_4^{2-} in the contaminated site was identical to that observed in the presence of NO_3^- , with the latter being slightly more efficient in biodegradation of total petroleum hydrocarbons. The biodegradation process involving Fe^{3+} as an electron acceptor showed a higher removal percentage at 2 meters depth for the scenario where its initial concentration was highest (66 000 g/kg). Finally, it is suggested the incorporation in a new version of the mathematical model the processes related with the BTEX biodegradation in order to cover all hydrocarbon forms commonly found in a contaminated site.

Keywords: Bioremediation; Electron acceptors; Hydrocarbons; Mathematical modeling

ÍNDICE

CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
CAPÍTULO I – REVISÃO DA LITERATURA	3
I.1 SOLOS	3
I.3 HIDROCARBONETOS	5
I.4 BIORREMEDIAÇÃO	9
I.5 MODELAÇÃO MATEMÁTICA	11
CAPÍTULO II – BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA PRESENÇA DE DIFERENTES ACEITADORES ELECTRÓNICOS	15
II.1 INTRODUÇÃO	15
II.2 MATERIAIS E MÉTODOS	15
II.2.1 Recolha de sedimentos e caracterização físico-química	15
II.2.2 Ensaio Batch 16	
II.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO MATEMÁTICO PARA A BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS	22
III.1 INTRODUÇÃO	22
III.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO	22
III.3 SIMULAÇÃO DE UMA SITUAÇÃO BASE	34
CAPÍTULO IV – ESTRATÉGIAS DE BIORREMEDIAÇÃO	41
IV.1 INTRODUÇÃO	41
IV.2 DIFERENTES CENÁRIOS	41
IV.3 DISCUSSÃO DE RESULTADOS	57
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	64
V.1 CONCLUSÕES FINAIS	64
V.2 PERSPETIVAS FUTURAS	65

BIBLIOGRAFIA 67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 Estrutura molecular de um alcano, (hexadecano) (a), de um cicloalcano (ciclopropano) (b) e de um aromático (benzeno) (c).....	7
Figura II.1 Taxas de conversão da CBO (a), do NO_3^- (b) e do Fe^{2+} (c) ao longo do tempo. O símbolo \downarrow^* representa em (a) a abertura do frasco (renovação do O_2) e em (b) a adição de NO_3^-	19
Figura III.1 Representação dos processos de biodegradação, retratados no modelo matemático desenvolvido no programa AQUASIM.	24
Figura III.2 Variação da concentração do hidrocarboneto na fase líquida (a) e na fase sólida (b) ao longo da profundidade da coluna de solo, durante cinco anos.	35
Figura III.3 Variação da concentração de hidrocarboneto na fase líquida (a) e na fase sólida (b) em diferentes profundidades (à superfície e, a 1 e 2 metros de profundidade) em função do tempo simulado de 5 anos.	36
Figura III.4 Variação da concentração de oxigénio dissolvido em função da profundidade.	37
Figura III.5 Variação da concentração nitrato em função da profundidade.....	38
Figura III.6 Variação da concentração de Fe^{3+} (a) e Fe^{2+} (b) em função do tempo.	38
Figura III.7 Variação da concentração de SO_4^{2-} em função da profundidade.	39
Figura III.8 Variação da concentração da biomassa aeróbia (a) e anaeróbia (b) em função da profundidade.....	39
Figura IV.1 Variação da concentração de TPH, na fase líquida, ao longo do tempo, na presença de NO_3^- . (a) Cenário 1; (b) Cenário 2; (c) Cenário 3.	43
Figura IV.2 Variação da concentração de TPH, na fase sólida, ao longo do tempo, na presença de NO_3^- . (a) Cenário 1; (b) Cenário 2; (c) Cenário 3.	45
Figura IV.3 Variação da concentração de TPH, na fase líquida, ao longo do tempo, na presença de SO_4^{2-} . (a) Cenário 4; (b) Cenário 5; (c) Cenário 6.	47
Figura IV.4 Variação da concentração de TPH, na fase sólida, ao longo do tempo, na presença de SO_4^{2-} . (a) Cenário 4; (b) Cenário 5; (c) Cenário 6.	49
Figura IV.5 Variação da concentração de TPH, na fase líquida, ao longo do tempo, na presença de Fe^{3+} . (a) Cenário 7; (b) Cenário 8; (c) Cenário 9.	50

Figura IV.6 Variação da concentração de TPH, na fase sólida, ao longo do tempo, na presença de Fe^{3+} . (a) Cenário 7; (b) Cenário 8; (c) Cenário 9.....	53
Figura IV.7 Variação da concentração de hidrocarboneto na fase líquida ao longo do tempo. (a) Cenário 10 (b) Cenário 11.....	55
Figura IV.8 Variação da concentração de hidrocarboneto na fase sólida ao longo do tempo. (a) Cenário 10 (b) Cenário 11.....	56
Figura A.1 (a) Taxa de conversão da CBO ao longo do tempo; (b) Taxa de conversão do NO_3 ao longo do tempo; (c) Taxa de conversão do Fe^{2+} ao longo do tempo.	73
Figura A.2 Variação da concentração de NO_3 ao longo do tempo. (a) Cenário 1; (b) Cenário 2; (c) Cenário 3.	80
Figura A.3 Variação da concentração de SO_4^{2-} ao longo do tempo. (a) Cenário 4; (b) Cenário 5; (c) Cenário 6....	82
Figura A.4 Variação da concentração de Fe^{3+} ao longo do tempo. (a) Cenário 7; (b) Cenário 8; (c) Cenário 9.....	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 Parâmetros físico-químicos referentes à amostra de solo	16
Tabela II.2 Coeficiente de determinação, declive e μ_{\max} obtidos para cada ensaio	20
Tabela III.2 Variáveis de estado consideradas no modelo matemático	26
Tabela IV.1 Cenários simulados como estratégia de biorremediação	42
Tabela IV.2 Concentração de C_{TPH} na presença de NO_3^- , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.....	58
Tabela IV.3 Concentração de S_{TPH} na presença de NO_3^- , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.....	58
Tabela IV.4 Concentração de C_{TPH} na presença de SO_4^{2-} , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.....	59
Tabela IV.5 Concentração de S_{TPH} na presença de SO_4^{2-} , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.....	59
Tabela IV.6 Concentração de C_{TPH} na presença de Fe^{2+} , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.....	60
Tabela IV.7 Concentração de S_{TPH} na presença de Fe^{2+} , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.....	60
Tabela A.1 Equações das retas obtidas através dos dados laboratoriais para a CBO, e respectivos coeficientes de correlação.....	74
Tabela A.2 Equações das retas obtidas através dos dados laboratoriais para a NO_3^- , e respectivos coeficientes de correlação.....	75
Tabela A.3 Equações das retas obtidas através dos dados laboratoriais para o Fe II, e respectivos coeficientes de correlação.....	76
Tabela A.4 Variáveis dependentes inseridas no modelo.....	77
Tabela A.5 Variáveis de Programa	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – Área

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

BRIDGE - Bioresources, Bioremediation and Biorefinery Group

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etil-bezeno e Xilenos

CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio após 5 dias

C_CH4 – Concentração de metano

C_FeII – Concentração de ferro dissolvido

C_oil – Concentração de hidrocarboneto na fase líquida

C_NO3 – Concentração de nitrato na fase líquida

C_O2 – Concentração de oxigénio dissolvido

C_SO4 – Concentração de sulfato na fase líquida

Q_{in} – Caudal de entrada na coluna de solo

rho_S – Densidade do solo

S_NO3 – Concentração de nitrato na fase sólida

S_oil – Concentração de hidrocarboneto na fase sólida

S_SO4 – Concentração de sulfato na fase sólida

S_FeIII – Concentração de ferro amorfo

t - Tempo

T – Temperatura

TPH – Hidrocarbonetos totais de petróleo

X_aero – Concentração de microrganismos aeróbios

X_anae – Concentração de microrganismos anaeróbio

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A contaminação dos solos por hidrocarbonetos é uma problemática com várias fontes associadas, nomeadamente derrames provenientes de áreas operacionais de hidrocarbonetos, em superfície ou em profundidade, ou derrames relativos a acidentes de exploração, transporte e armazenamento. A biorremediação surge como uma técnica que promove a biodegradação localizada dos poluentes, através da atividade dos microrganismos.

De forma a compreender melhor a problemática e os processos biológicos que lhe estão associados, pretendeu-se, com este estudo, desenvolver um modelo matemático que validasse estes processos. Os modelos matemáticos auxiliam na tomada de decisões e no desenvolvimento de estratégias de biorremediação, de forma a mitigar os impactos decorrentes da contaminação por hidrocarbonetos.

A utilização de determinados aceitadores de eletrões constitui uma das soluções que catalisam a reação de biodegradação, que, no geral, é muito lenta devido às características físico-químicas associadas aos hidrocarbonetos tais como baixa solubilidade, elevada toxicidade e elevada volatilidade.

O presente trabalho teve como objetivos: 1) desenvolvimento de um modelo matemático que integre a biodegradação aeróbia e anaeróbia dos hidrocarbonetos; 2) realização de ensaios laboratoriais para avaliar o efeito da adição de diferentes aceitadores de eletrões e de co-substratos na biodegradação de hidrocarbonetos; 3) avaliação de diferentes estratégias de biorremediação de hidrocarbonetos em solos contaminados por meio da modelação matemática.

De forma a prever os efeitos de biorremediação de um local contaminado com hidrocarbonetos, desenvolveu-se um modelo matemático, de acordo com os processos biológicos mais relevantes para o caso de estudo, considerando uma coluna de solo saturada.

A dissertação organiza-se num total de seis capítulos. O Capítulo I - Revisão Bibliográfica, contém uma abordagem teórica referente aos conceitos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, contendo quatro subcapítulos. Nestes, inicialmente é apresentada a caracterização e importância dos Solos, assim como dos Hidrocarbonetos e da sua empregabilidade no quotidiano. Em seguida expõem-se os princípios de Biorremediação como uma estratégia de mitigação dos problemas ambientais resultantes das

contaminações, e apresenta-se a Modelação Matemática como ferramenta para a obtenção de previsões, ainda que aproximadas, do que pode acontecer no meio ambiente quando aplicadas diferentes medidas de mitigação em estudo.

O Capítulo II - Ensaio de biodegradação de hidrocarbonetos na presença de diferentes aceptores de eletrões, pretendeu estudar no laboratório o efeito da bioestimulação das comunidades microbianas através da adição de diferentes aceptores de eletrões (O_2 , NO_3^- e do Fe^{3+}) e na presença de um co-substrato (acetato). Daqui obtiveram-se dados experimentais de constantes de biodegradação para cada aceptor de eletrões, e comparando esses mesmos valores com os obtidos na literatura foi possível melhorar o processo de calibração do Modelo Matemático.

No Capítulo III - Desenvolvimento de um modelo matemático para a biorremediação de solos contaminados, estão presentes todos os processos estudados e inseridos no Modelo Matemático, assim como todas as variáveis e constantes associadas aos mesmos. Neste mesmo Capítulo encontram-se os resultados obtidos no programa AQUASIM, relativos ao caso de estudo formulado (cenário base), e a respetiva análise de resultados.

O Capítulo IV contém as várias estratégias de biorremediação e uma breve discussão dos resultados obtidos no presente trabalho.

O Capítulo V apresenta as conclusões finais assim como as perspetivas futuras propostas.

CAPÍTULO I – REVISÃO DA LITERATURA

I.1 SOLOS

O solo define-se como um sistema complexo onde vários processos ocorrem de forma dinâmica, permitindo uma interação entre fatores biológicos e físico-químicos de forma contínua (Morgan, 1995). A sua constituição apresenta três fases diferentes: uma sólida com diferentes percentagens de matéria mineral e/ou orgânica, uma fase gasosa entre as partículas sólidas comumente designados de poros, que permitem a circulação de ar e de água, e a fase líquida, representada pela água e substâncias dissolvidas encontradas nos solos (Costa, 2015).

Este substrato complexo evoluiu ao longo do tempo e conforme as alterações climáticas adquiriu as características necessárias para o suporte e desenvolvimento das espécies (Mariano et al., 2016) contribuindo também para a filtração e armazenamento das reservas de água (Mateus, 2008). A formação do solo ocorre devido a vários processos de transformação do material rochoso original, ocorrendo meteorização ou erosão, por alteração físico-química e/ou biológica. O tipo de solo depende principalmente da litologia da área de fonte, do tipo e grau de meteorização e dos processos que o originaram (Costa, 1999). A diferenciação que existe na mobilidade da água, no desenvolvimento dos organismos vivos, assim como nos processos de transporte e translocação dos constituintes solúveis e suspensos, permitem estabelecer uma hierarquia estrutural, designada por horizontes ao longo da coluna de solo (Dexter, 1987).

A textura do solo depende da dimensão das partículas, assim como da sua mineralogia, sendo divididos em 2 grupos (Costa, 1999):

- Elementos grosseiros entre [2 a 200 mm]: saibro, cascalho, pedras, calhaus e blocos.
- Terra fina entre [0.002 a 2 mm]: argila, limo e areia.

Cada elemento possui diferentes propriedades, conferindo assim características diferentes ao solo (Shi et al., 2009), podendo estes serem mais arejados, se apresentarem mais areia na sua constituição, ou mais férteis se prevalecerem partículas argilosas, pois estas retêm mais nutrientes, promovem a coesão do solo e a sua estrutura mineralógica permite uma maior retenção de água, representando maior taxa

de sucesso na produção de alimento e no desenvolvimento das populações e comunidades contribuindo para a sobrevivência das espécies (Lepsch, 2010).

A agregação do solo é influenciada pelos processos de intumescimento e de encolhimento que em conjunto com a comunidade biota promovem a agregação das partículas. Estes agregados podem ser promovidos também pelos exsudatos orgânicos, assim como pelo ambiente climatérico, dependendo da quantidade de água fornecida ao local assim como das temperaturas. Os agregados por apresentarem poros mais irregulares e mais finos atrasam os processos de troca iônica e contribuem para um fluxo de água multidimensional (Dexter, 1987).

Assim, o rearranjo das partículas do solo e a presença de agregados individuais bem definidos, afetam a ecologia do ecossistema, podendo se correlacionar aspectos ambientais aos processos que ocorrem no solo desde que as propriedades físico-químicas, assim como a estrutura do solo estejam bem definidas (Horn et al., 1994).

A contaminação do solo é definida pelo JRC¹ Reference Reports (2014) como a presença de um poluente em concentrações que levam à perda de pelo menos uma das funções do solo.

A capacidade de retenção de água e nutrientes pelas partículas do solo, possui uma implicação direta na cadeia alimentar, sendo que à medida que os solos se encontram contaminados aumentam as probabilidades da fauna e flora integrarem os mesmos contaminantes na teia trófica (Ojewumi, et al., 2017), levando à bioacumulação dos mesmos nos organismos vivos, colocando em risco a sua saúde (Ujowundu et al., 2018). A contaminação é proveniente de um conjunto de fontes diversas tais como: indústrias, atividades domésticas e atividades agrícolas, contribuindo para a integração de vários poluentes, por exemplo os pesticidas e metais pesados nos diferentes solos (Chen et al., 2015).

A legislação portuguesa não apresenta especificidades para os níveis de contaminação do solo, porém a APA (Agência Portuguesa do Ambiente) disponibiliza três guias técnicos (Valores de Referência; Planos de Amostragem e Monitorização do Solo; Análise de Risco e Critérios de Aceitabilidade) relativos à

¹ JRC (Joint Research Centre) Reference Reports (2014) - Progress in the management of Contaminated Sites in Europe. Report EUR 26376 EN., https://esdac.jrc.ec.europa.eu/ESDB_Archive/eusoils_docs/other/EUR26376EN.pdf

Contaminação dos Solos, constituídos segundo as Normas de Ontário² e as Normas da Holanda³ (Costa, 2015).

Com o crescimento populacional e industrial, também a necessidade de explorar mais recursos energéticos aumentou, resultando numa exploração de petróleo equivalente, em 2018, de aproximadamente 98 mil barris por dia⁴. Associados às diversas áreas operacionais e de exploração deste recurso energético, assim como o transporte e armazenamento, existem acidentes que resultam na contaminação de vários ecossistemas. Os derrames podem ocorrer em superfície ou em profundidade, tornando-se numa constante preocupação ambiental a nível mundial (Lacasa et al., 2016).

Este tipo de contaminação representa elevados riscos para a saúde pública e necessita de uma rápida intervenção aquando do acidente ou derrame de forma a restringir o agente contaminante ao mínimo de tempo e à menor área afetada possível, no terreno. Os motivos descritos ressaltam a importância da manutenção dos solos, e do estudo desta problemática de forma a melhorar a preservação destes locais.

Várias tecnologias e métodos têm sido desenvolvidos em prol da remoção dos hidrocarbonetos, de forma a minimizar as consequências para o ambiente (Nzila, 2018).

I.3 HIDROCARBONETOS

O petróleo é um recurso energético não renovável, utilizado de forma global, e essencial no nosso dia-a-dia, para o transporte, o funcionamento das indústrias, o aquecimento dos edifícios e para a produção de produtos como plásticos, fertilizantes, detergentes, tintas ou medicamentos.⁵

² presentes no documento "Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act, April 15th, 2011".

³ presentes no documento "Target Values and Intervention Values for Soil Remediation, February 4th, 2000".

⁴ IEA – International Energy Agency (2019) <https://www.iea.org/statistics/oil/>.

⁵ UKOG Energy for Britain (2019) <https://www.ukogplc.com/page.php?plD=74>.

Esta mistura heterogénea de hidrocarbonetos apresenta várias frações quando submetida a altas temperaturas ($\approx 450^{\circ}\text{C}$) (Abdelbagi et al., 2017), e por isso, diferentes propriedades químicas e físicas, tais como: viscosidade, densidade, solubilidade e conseqüentemente capacidade de adsorção, tornando estas frações mais ou menos tóxicas e biodisponíveis e influenciando a biodegradação e o nível de contaminação ambiental.

Nos últimos 50 anos têm se verificado várias ocorrências de derrames de petróleo. De acordo com o ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation) estimam-se 1 840 derrames em ambiente marinho, com quantidades iguais ou superiores a 50 barris de petróleo. Nas três últimas décadas o número de incidentes reduziu para metade assim como as quantidades de petróleo perdido devido ao derrame, sendo que entre 2010 e 2018 ocorreram 59 derrames dos 1 840 referidos (ITOPF, 2019). Os derrames de petróleo no solo resultam maioritariamente de acidentes durante o transporte rodoviário, vazamentos de tanques e oleodutos de superfície ou subterrâneos e a atividade de petroquímicos e outras indústrias. Os dados relativos a derrames de hidrocarbonetos no solo são praticamente inexistentes. Na Europa, os óleos minerais representam 22-24 % da contaminação do solo e das águas subterrâneas e representam 45 % quando considerados em conjunto com BTEX e hidrocarbonetos poliaromáticos (van Liedekerke et al., 2014).

Além deste tipo de acidentes, e dos derrames de menores dimensões não registados, as refinarias também são responsáveis por contaminar o meio ambiente pois geram resíduos secundários com hidrocarbonetos (Ojewumi et al., 2017). As lamas residuais, a água de produção resultante da extração de petróleo, assim como matéria residual dos tanques de armazenamento são alguns dos exemplos que carecem de tratamentos prévios antes da sua eliminação. Estes tratamentos são, muitas das vezes, pouco eficazes e com elevados custos (Das et al., 2007).

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogénio. A sua classificação é atribuída de acordo com a proporção de átomos de hidrogénio para átomos de carbono (Olah et al., 2003). Os hidrocarbonetos distinguem-se como alifáticos e aromáticos dependendo do tipo de ligações C—C que apresentam. Os hidrocarbonetos alifáticos de cadeia aberta estabelecem ligações covalentes simples (alcanos, Figura I.1a), ligações covalentes duplas (alcenos) e ligações covalentes

triplos (alcinos). Os cicloalcanos ou cicloalcenos (Figura I.1b) fazem parte dos hidrocarbonetos alifáticos cíclicos (Olah et al.,2003).

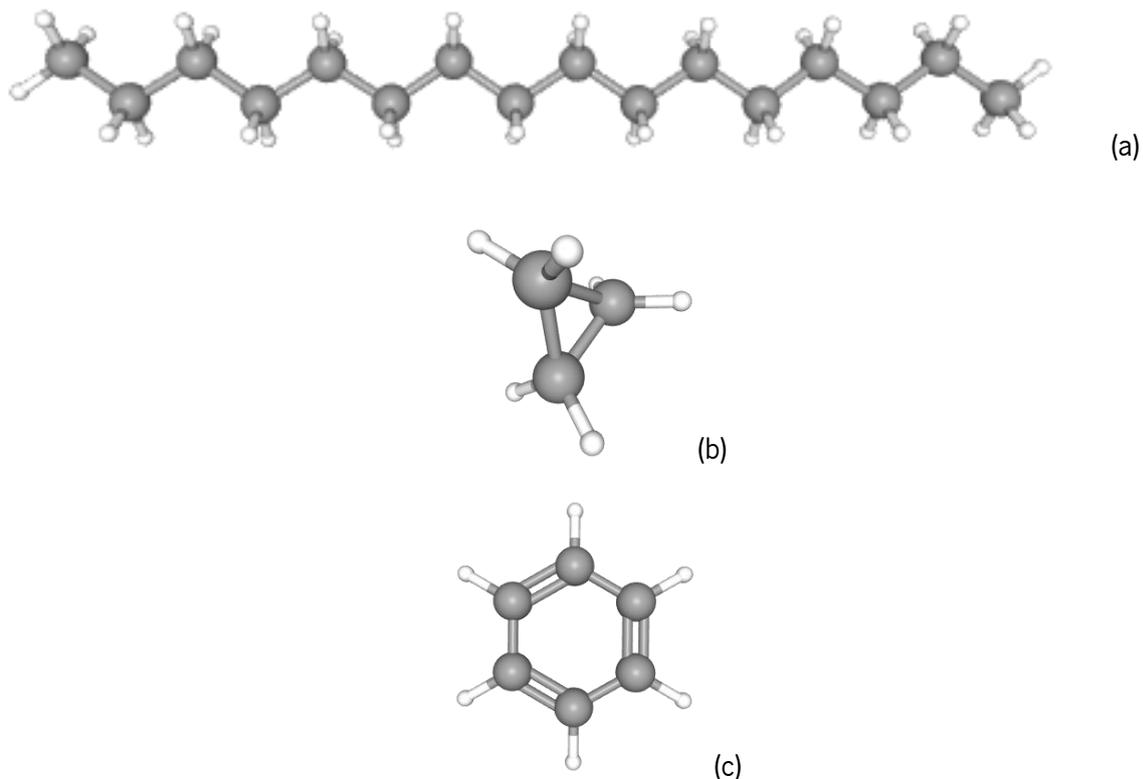


Figura I.1 Estrutura molecular de um alcano, (hexadecano) (a)⁶, de um cicloalcano (ciclopropano) (b)⁷ e de um aromático (benzeno) (c)⁸.

Os hidrocarbonetos aromáticos (Figura I.1c) distinguem-se, de acordo com o nome, pela presença de pelo menos um anel aromático. A sua estrutura molecular possui ligações simples e duplas intercaladas, conferindo o efeito de ressonância às ligações do tipo π nos aromáticos (Olah et al.,2003).

Os hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear possuem formulas químicas gerais, sendo:



⁶Retirado do National Center for Biotechnology Information <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11006#section=3D-Conformer>

⁷Retirado do National Center for Biotechnology Information <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6351#section=3D-Conformer>

⁸Retirado do National Center for Biotechnology Information <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/241#section=3D-Conformer>.

- C_nH_{2n} para os alcenos;
- C_nH_{n-2} para os alcinos.

Da mesma forma que as fórmulas químicas dos hidrocarbonetos são variáveis, também as suas propriedades o são, apresentando diferentes massas molares, densidades, pontos de ebulição e afinidades do composto adsorver ao solo ou aos microrganismos. Os hidrocarbonetos apresentam propriedades variáveis, como o estado físico. Se a sua constituição química apresentar até quatro átomos de carbono, estes encontram-se no estado gasoso à temperatura de 20 °C⁹. Entre cinco a dezassete átomos de carbono, e à mesma temperatura, os hidrocarbonetos apresentam-se no estado líquido, cadeias a partir de dezoito átomos e num ambiente a 20 °C encontram-se no estado sólido. Com o aumento da cadeia, aumentam o número de interações entre as moléculas e por isso também os pontos de ebulição e fusão aumentam (Bruce, 2004).

A maioria dos hidrocarbonetos são hidrofóbicos, sendo que os compostos aromáticos são mais solúveis e mais voláteis do que os compostos alifáticos, tornando os hidrocarbonetos alifáticos menos suscetíveis à percolação, e por isso também menos biodisponíveis devido à forte adsorção às partículas do solo (Yanbo, 2015). Esta é uma das razões para os hidrocarbonetos serem considerados poluentes orgânicos e persistentes no meio ambiente (Nzila, 2018). As suas características imunotóxicas e carcinogénicas definem os hidrocarbonetos como prejudiciais para todos os organismos vivos, conduzindo à morte dos mesmos, ou à origem de mutações (Ojewumi et al., 2017).

Para o presente estudo considerou-se, inicialmente, o hexadecano, um hidrocarboneto alifático bastante representativo dentro do grupo dos alcanos (Marchant et al., 2006) e relativamente abundante na constituição do petróleo (Yanbo, 2015).

⁹IFA – Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/010030.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/010030.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).

I.4 BIORREMEDIAÇÃO

As características físicas do solo influenciam a biodisponibilidade dos contaminantes, retendo-os por vezes nos poros das suas estruturas mineralógicas, o que juntamente com a baixa solubilidade dos hidrocarbonetos torna este processo lento e de difícil acesso (Omokhagbor et al., 2015).

Com os avanços tecnológicos foram desenvolvidas técnicas de remediação *ex situ* e *in situ*, as primeiras são invasivas e implicam um contacto nas áreas contaminadas, através de escavações do solo, enquanto que as técnicas de remediação *in situ*, são uma melhoria dos processos que decorrem naturalmente, através da introdução de matéria orgânica ou inorgânica, melhorando assim os processos biológicos, e promovendo a biodegradação dos contaminantes (Agamuthu et al., 2013).

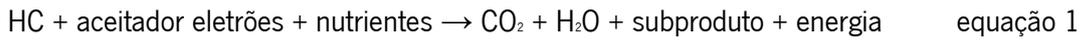
A biorremediação atua como um mecanismo de biodegradação de contaminantes através de microrganismos metabolicamente capazes de utilizarem os diferentes compostos tóxicos orgânicos como recurso energético sob a forma de carbono (Meyer et al., 2014). Têm sido adotadas diferentes estratégias de acordo com a razão custo-benefício mais adequada à resolução dos danos causados pelas contaminações (Agamuthu et al., 2013).

A Atenuação Natural é realizada pelos microrganismos indígenas do solo e com as condições naturais existentes no local contaminado, sem intervenção humana.

A Bioestimulação permite catalisar as reações de degradação do contaminante pelos microrganismos existentes no local contaminado através do fornecimento de nutrientes, vitaminas e outras substâncias ao solo (Agamuthu et al., 2013).

A Bioaugmentação envolve a introdução de microrganismos exógenos, por vezes geneticamente alterados, com capacidade de degradar os contaminantes.

Todos os processos de biorremediação resultam na libertação de produtos inócuos ou menos nocivos ao ambiente, e consecutivamente, ao ser humano. Segundo a literatura, a equação química geral que define a biodegradação de hidrocarbonetos pode ser escrita de acordo com a equação 1 (Suarez et al, 1999).



Normalmente, os aceptadores de eletr\~{o}es s\~{a}o utilizados para o processo oxidativo, por sua vez os nutrientes s\~{a}o necess\~{a}rios para a prolifera\~{c}\~{a}o da biomassa (Wise et al., 1994).

O oxig\~{e}nio \u00e9 utilizado como o aceptador de eletr\~{o}es preferencial (Wise et al., 1994) mas, quando este se torna limitado, ausente ou suprimido, como acontece em solos saturados, os compostos org\~{a}nicos passam a ser degradados de forma anaer\u00f3bia, com outro tipo de aceptadores de eletr\~{o}es tais como: nitrato, sulfato e ferro (Maier et al., 2000). A biodegrada\~{c}\~{a}o atrav\u00e9s do processo de redu\~{c}\~{a}o do Fe^{3+} tem sido considerado um processo importante na mineraliza\~{c}\~{a}o de compostos org\~{a}nicos t\u00f3xicos, atrav\u00e9s de bact\u00e9rias propensas \u00e0 utiliza\~{c}\~{a}o destes compostos transformando-os em di\u00f3xido de carbono (Coates et al., 2001).

A biorremedia\~{c}\~{a}o torna-se assim a estrat\u00e9gia preferencial para minimizar os efeitos da contamina\~{c}\~{a}o dos solos por hidrocarbonetos, porque para al\u00e9m de ecol\u00f3gica (Lacasa et al., 2016) tem baixos custos associados, conseguindo remover de forma parcial a total os poluentes, em ambiente aer\u00f3bio ou anaer\u00f3bio (Morales et al., 2014).

A biodegrada\~{c}\~{a}o apresenta, como todos os processos biol\u00f3gicos, limita\~{c}\~{o}es, como a disponibilidade de nutrientes, a humidade do solo, o pH, a temperatura da matriz de solo, assim como as capacidades dos microrganismos em degradar o poluente, ou a biodisponibilidade do contaminante (Lacasa et al., 2016).

Para uma melhor compreens\~{a}o do que acontece aquando a biorremedia\~{c}\~{a}o, assim como, qual o n\u00edvel de contamina\~{c}\~{a}o dos locais ao longo do tempo e da profundidade, desenvolveram-se modelos matem\~{a}ticos, que permitem perspetivar os cen\~{a}rios de contamina\~{c}\~{a}o e as estrat\u00e9gias de biorremedia\~{c}\~{a}o do local em estudo.

I.5 MODELAÇÃO MATEMÁTICA

A modelação matemática é uma ferramenta utilizada para a observação de vários cenários reais ou hipotéticos, aplicada a várias áreas de estudo científico. Permite caracterizar diversos cenários de remediação, através da avaliação dos dados simulados, de forma a escolher qual a melhor estratégia a adotar dependendo do caso de estudo (Lacasa et al., 2016).

Esta ferramenta utiliza um conjunto de equações cinéticas que caracterizam os principais processos físico-químicos e biológicos que ocorrem, descrevendo o comportamento de diferentes variáveis de estado, e processos, importantes no sistema em estudo (Dittrich et al., 2009). Os modelos requerem:

1. uma pesquisa antecedente dos processos físicos, químicos e biológicos de forma a diminuir a incerteza dos resultados;
2. uma caracterização dos parâmetros e variáveis dos processos relevantes, simplificando o modelo a desenvolver (Hamby, 1994);

Um modelo é desenvolvido segundo 4 etapas: Conceção, Implementação, Calibração e Validação. A Conceção do modelo define os objetivos, os componentes, o âmbito e as limitações referentes ao mesmo. Após a definição desta primeira etapa, segue-se a Implementação do modelo que trata a decomposição do problema e a recolha de dados permitindo simular e testar o mesmo. A Calibração permite o ajuste de alguns parâmetros através da introdução de dados experimentais. Por último, a Validação, onde é possível testar o modelo através de dados independentes.

Os modelos matemáticos apresentam várias dimensões, dependendo do sistema em estudo e, conseqüentemente, das variações ao longo do tempo e do espaço. A difusão dos contaminantes ao longo do subsolo está dependente de pelo menos três processos, são eles a adsorção/dessorção dos contaminantes e da água às partículas do solo, o fluxo convectivo e a capacidade de degradação pelos microrganismos (Gogoi et al., 2003).

A capacidade de biodegradação equacionou-se tendo em conta a cinética de Monod, que traduz o termo da reação modulada, como uma taxa de degradação dependente da concentração inicial do substrato.

A equação 2 representa a equação geral que traduz os processos inseridos no modelo (Ojewumi et al., 2017)

$$\mu_k = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \quad \text{equação 2}$$

Onde μ_{max} é a taxa máxima de crescimento, K_s é a constante de meia saturação específica e S a concentração de substrato.

De forma a descrever os processos de adsorção ocorrentes, são utilizadas Isotérmicas de adsorção, equações matemáticas, que descrevem graficamente a adsorção de determinados solutos a sólidos, quando a temperatura é constante. As isotérmicas permitem assim revelar em função da concentração de equilíbrio do soluto, a quantidade de soluto adsorvido, neste caso às partículas do solo (Alleoni et al., 1998). Existem duas equações que definem bem este processo, são elas a Isotérmica de Langmuir e a Isotérmica de Freundlich (Banat et al., 2000).

A Isotérmica de Langmuir assume que a) a superfície de adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; b) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto; c) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente (Foo et al., 2010). Estabelecendo assim uma homogeneização no processo de adsorção considerando que todos os locais adsorvem com igual afinidade. A adsorção é definida então pela equação 3 (Alleoni et al., 1998).

$$S_{eq} = \frac{S_{max} \cdot C}{K + C} \quad \text{equação 3}$$

Sendo S_{eq} relativo à quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente, S_{max} a concentração máxima adsorvida, K a constante de equilíbrio de Langmuir e C caracteriza a concentração de equilíbrio (Langmuir, 1997).

Associada a esta isotérmica existem limitações tais como a adsorção em camada monomolecular que exige uma condição de baixa pressão, e um comportamento ideal dos gases na fase de vapor¹⁰, assim como é difícil encontrar homogeneidade das partículas no meio ambiente. As partículas assumem

¹⁰ Chemistry Learning <http://www.chemistrylearning.com/langmuir-adsorption-isotherm/>

diferentes formas e dimensões logo as afinidades pelas moléculas do adsorbato serão também diferentes.

Langmuir também assume que não há interação entre as moléculas, sabendo-se nos dias de hoje, que entre moléculas do mesmo tipo existem forças de atracção fracas (Hu et al., 2015).

A isotérmica de Freundlich surge como um caso especial da equação de Langmuir, é um modelo empírico e descreve uma relação entre a quantidade adsorvida pela unidade de massa de adsorvente sob pressão (S_{eq}) como se verifica na equação 4 (Langmuir, 1997).

$$Seq = K_f \cdot C^\alpha \quad \text{equação 4}$$

Sendo K_f a constante de equilíbrio de Freundlich, C a concentração de equilíbrio e α a exponencial de Freundlich.

A exponencial isotérmica de adsorção de Freundlich é igual à razão de $1/n$, relacionando o valor de n com a heterogeneidade do local e com a força de adsorção do processo (Voudrias et al., 2002). Quando $n = 1$, as duas fases são independentes da concentração, se a razão $(1/n) < 1$ a adsorção é normal, se $(1/n) > 1$ a adsorção é cooperativa. Os parâmetros K_f e n tendem a alterar-se à medida que a temperatura aumenta, tornando o processo de adsorção mais lento (Mohan et al., 1997).

A isotérmica de Freundlich distingue-se assim da isotérmica de Langmuir por considerar uma razão logarítmica entre a energia de adsorção e a cobertura da superfície pelo adsorbato. Deste modo, a energia de adsorção diminui com o aumento da superfície coberta, devido à heterogeneidade das superfícies do local (Bohn et al., 1979).

A adsorção é ainda afetada por fatores físico-químicos como a temperatura, o pH, a textura do solo, condutividade elétrica, potencial redox, percentagem de matéria orgânica, porosidade e constituição mineralógica do solo. Estas propriedades, entre outras influenciam o tipo de interações entre as partículas e por isso, influenciam o processo de percolação do contaminante (Gogoi et al., 2003).

A modelação matemática permite um estudo especializado e adaptado a cada ecossistema, possibilitando um conhecimento aprofundado sobre o estado do contaminante no ambiente, e facultando perspectivas futuras sobre a biodegradação do mesmo. Permite também prever quais os efeitos de diversas medidas de mitigação, e por isso, constitui uma ferramenta importante para a otimização da

gestão ambiental, através da obtenção de cenários especulativos consegue-se antecipar o que acontecerá na realidade, ajudando a melhorar a tomada de decisão.

CAPÍTULO II – BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA PRESENÇA DE DIFERENTES ACEITADORES ELECTRÓNICOS

II.1 INTRODUÇÃO

A biodegradação de compostos orgânicos tóxicos é uma técnica promovida pelos microrganismos aeróbios ou anaeróbios. Estes microrganismos geralmente são constituídos por bactérias, fungos e leveduras (Ritz et al., 2004) que utilizam estes compostos orgânicos como recurso energético, resultando da sua metabolização produtos inócuos como água e CO_2 (Rabus et al., 2011).

O estímulo da biodegradação é conseguido através da adição de aceptadores de electrões, tais como o O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , e ferro. Assim, o consumo destes aceptadores de electrões permite a obtenção taxas de biodegradação utilizadas em modelos cinéticos. Os parâmetros utilizados de forma mais frequente relacionados com a cinética de Monod são o μ_{max} e K_s . Através do consumo dos aceptadores de electrões é possível determinar o μ_{max} (Uzukwu et al., 2017). Este Capítulo teve como objetivo a obtenção de dados experimentais de forma a tornar o modelo matemático o mais enquadrado possível do contexto real, aproximando as previsões do modelo ao que acontece na Natureza.

Inicialmente caracterizaram-se físico-quimicamente os sedimentos utilizados neste caso de estudo. Posteriormente definiram-se as condições iniciais para os ensaios batch, seguindo-se a amostragem e caracterização dos resultados obtidos, de forma a se obter as taxas de biodegradação correspondentes aos diferentes aceptadores de electrões.

II.2 MATERIAIS E MÉTODOS

II.2.1 Recolha de sedimentos e caracterização físico-química

Os sedimentos utilizados no presente ensaio foram recolhidos junto à barragem do Lindoso (Rio Lima), e, posteriormente, encaminhados para o laboratório onde se efetuaram as determinações dos parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 1. As concentrações de fosfato, sulfato e nitrato foram determinadas através dos kit's de medição (HACH-LANGE, Alemanha) LCK 349 gama 0.15-4.50

mg/L de fosfato, LCK 153, gama 40-150 mg/L, de sulfato e LCK 339, gama 1-60 mg/L de nitrato. As concentrações de ferro II e ferro total determinaram-se pelo método da ferrozina (Heron et al., 1994). A medição do pH e do potencial redox (ORP) foi efetuada através da preparação de uma solução contendo aproximadamente 14 g de sedimentos húmidos e 25 mL de água destilada. O pH e o ORP foram medidos com um medidor de bancada inoLab® pH 7110 (WTW, Weilheim, Alemanha) e um medidor portátil C533 (Consort, Turnhout, Bélgica), respetivamente. A quantidade de água e matéria orgânica nos sedimentos foi determinada pela diferença de pesos, de acordo com o método gravimétrico (APHA, 1998) – secagem dos sedimentos a 105 °C durante 24 h e posterior ignição a 550 °C durante 2 h.

Na Tabela II.1 apresentam-se os valores obtidos para o pH, ORP, condutividade elétrica, percentagem de água e percentagem de matéria orgânica. Os valores da concentração de sulfatos e fosfato encontraram-se abaixo das concentrações mínimas de leitura dos kit's utilizados.

Tabela II.1 Parâmetros físico-químicos referentes à amostra de solo

Parâmetro	Significado
pH	6.75
Potencial redox (mV)	- 38
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	91.4
Nitrato (mg/L)	0.162
Quantidade de água (%)	55.7
Quantidade de matéria orgânica (%)	5.5

II.2.2 Ensaio Batch

De modo a se testar o efeito da presença de diferentes aceitadores de eletrões (O_2 , NO_3^- e Fe^{3+}), assim como a adição de um co-substrato (acetato) no processo de biodegradação de hidrocarbonetos (água de produção) ensaios em batch foram preparados. Para isso a linha de estudo compreendeu a preparação de três ensaios para cada um dos diferentes aceitadores de eletrões, tendo sido definido um ensaio de

controle sem adição de substrato (controle), um ensaio ao qual foi adicionado o substrato em estudo (aceitador_e) e um ensaio onde para além da adição do substrato também se adicionou o co-substrato (co-substrato).

Os três ensaios foram lançados em duplicado para um volume total de 200 mL com 50 mL de volume líquido. A cada garrafa foi adicionado 20 g de sedimento seco, 35 mL de meio de cultura (Stams et al., 1993), 10 mL de inóculo (suspensão de microrganismos degradadores de hidrocarbonetos enriquecidos no grupo BRIDGE) e 2.5 mL de uma solução de sais e vitaminas (Stams et al., 1993). Como fonte de hidrocarbonetos foi utilizada água de produção, tendo-se adicionado 0.05 g TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo) de modo a obter uma concentração final de 2.5 g TPH/kg sedimento (peso seco). No ensaio na presença de co-substrato, para além da água de produção adicionou-se 250 µL de uma solução de acetato (1M). Para o ensaio com nitrato adicionaram-se 1 mL de uma solução 1 M de NO_3^- (20 mM concentração final) e para o ensaio na presença de Fe^{+3} foram adicionados 3.6 mL de ferro amorfo de modo a obter uma concentração de 50 mM em cada garrafa. As garrafas foram fechadas com rolhas Viton e pressurizadas com N_2/CO_2 à pressão de 1.7 bar. Os ensaios foram incubados num agitador horizontal a 110 rpm à temperatura de 37 °C durante 90 dias.

Os ensaios na presença de O_2 foram realizados adaptando o método da determinação da CBO_5 (carência bioquímica de oxigénio ao fim de 5 dias). Desse modo, 20 g de sedimento juntamente com os 35 mL de meio de cultura foram adicionados às garrafas do método Oxitop®. Sempre que se verificou que o valor registado não aumentava em cerca de $\pm 5\%$ do anterior, procedeu-se à abertura da garrafa, promovendo-se assim um reforço do oxigénio disponível, e renovou-se o pellet de NaOH. Os ensaios foram incubados à temperatura de 30 °C.

Ao longo dos 90 dias de incubação, foram realizadas regularmente análises à CBO , NO_3^- e Fe^{2+} . Para o cálculo do valor final da CBO (que traduz a concentração de oxigénio consumido nas reações), multiplicou-se o valor obtido no Oxitop, pelo fator correspondente (tendo por base o volume utilizado nos ensaios utilizou um fator de conversão igual a 28.90).

A taxa de biodegradação dos hidrocarbonetos na presença dos diferentes aceitadores eletrões foi determinada através dos declives das retas (Figura II.1) e da estequiométrica das reações apresentadas na Tabela III.1.

II.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A biodegradação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) na presença de oxigénio, NO_3^- ou Fe^{3+} foi determinada indiretamente pelo consumo de oxigénio, pela diminuição da concentração de NO_3^- ou pelo aumento da concentração de Fe^{2+} , respetivamente. A Figura II.1 apresenta os resultados correspondentes aos ensaios descritos anteriormente, durante 90 dias de incubação.

Pela análise da Figura II.1(a) pode-se observar que na presença de O_2 , a CBO aumentou rapidamente numa fase inicial, em todos os ensaios, possivelmente devido ao consumo de substratos residuais facilmente biodegradáveis provenientes dos sedimentos e do inóculo. Observando o comportamento dos ensaios com co-substrato e com o aceitador de eletrões, verifica-se que estes são semelhantes entre si ao longo de todo o ensaio, pelo que a presença do co-substrato não parece ter estimulado a biodegradação aeróbia dos hidrocarbonetos. No entanto, após os 40 dias de incubação, a taxa de consumo de oxigénio parece ser ligeiramente superior nos ensaios controlo, sugerindo que a presença do hidrocarboneto pode ter causado algum efeito inibidor que resultou num atraso da degradação do substrato residual.

Relativamente aos ensaios tendo o NO_3^- como aceitador de eletrões (Figura II.1b), verificou-se que num primeiro momento a concentração de NO_3^- diminuiu acentuadamente, voltando a aumentar de seguida. Este facto poderá ser devido à adsorção do NO_3^- às partículas do solo e posterior dessorção. No entanto, após 40 dias de incubação e até ao final do ensaio, a concentração de NO_3^- diminuiu de forma consistente para todos os ensaios, indicando a ocorrência de atividade dos microrganismos desnitrificantes. Esta atividade (medida pelo declive das retas na (Figura II.1b) parece ser semelhante em todas as condições, o que sugere a ocorrência de biodegradação preferencial do substrato residual (mais facilmente biodegradável do que os hidrocarbonetos).

Os ensaios com Fe^{3+} como aceitador de eletrões (Figura II.1c) mostram um aumento da concentração de Fe^{2+} na fase inicial seguindo-se uma diminuição entre o dia 20 e o dia 40. Após o dia 40 verifica-se um novo aumento gradual da concentração de Fe^{2+} . Os ensaios com co-substrato seguem uma tendência idêntica aos ensaios controlo e com o aceitador de eletrões, não se verificando diferenças importantes entre condições diferentes no ponto final do ensaio.

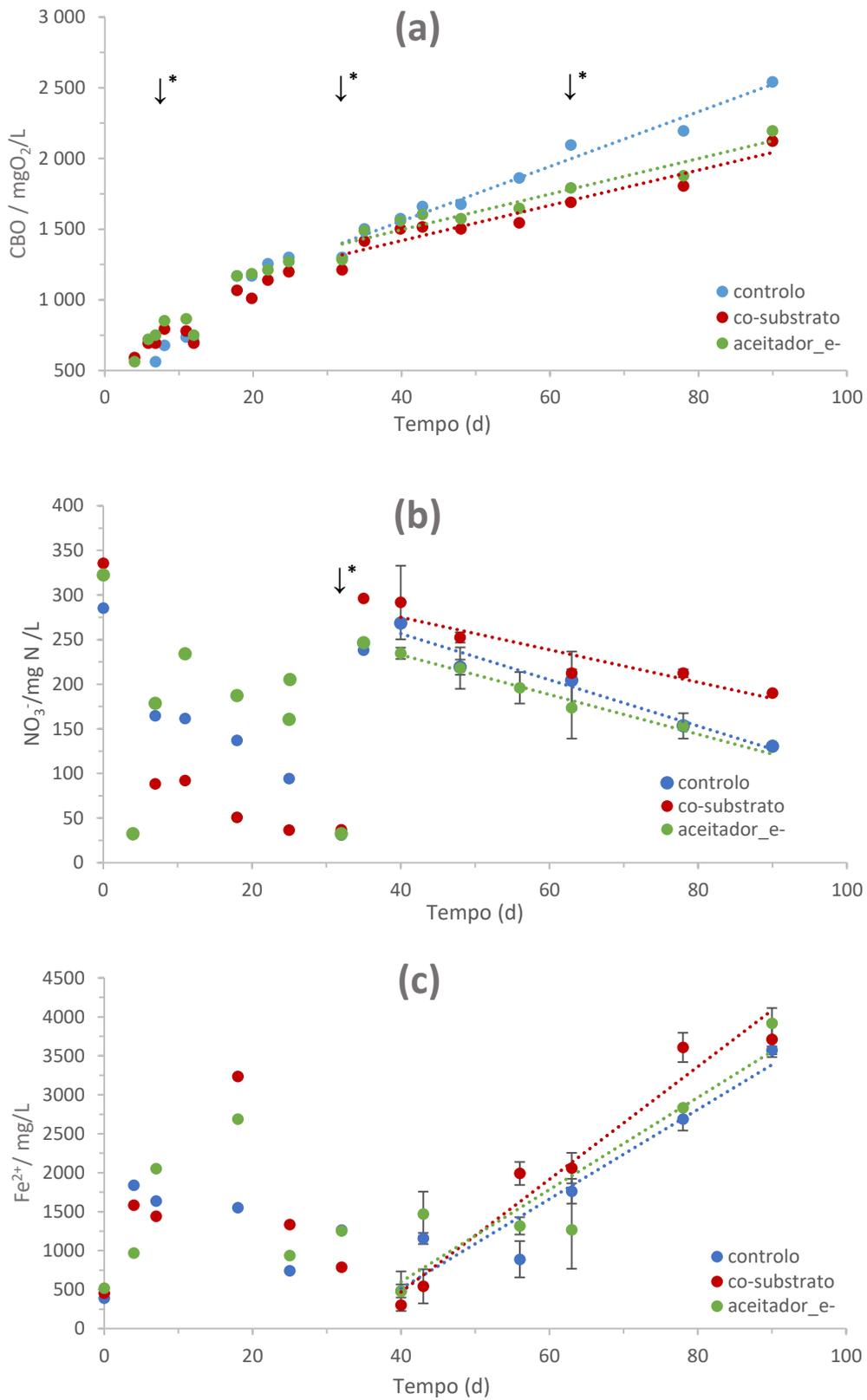


Figura II.1 Taxas de conversão da CBO (a), do NO₃⁻ (b) e do Fe²⁺ (c) ao longo do tempo. O símbolo ↓* representa em (a) a abertura do frasco (renovação do O₂) e em (b) a adição de NO₃⁻.

Para uma melhor compreensão acerca da evolução dos ensaios de biodegradação apresenta-se no ANEXO I a variação dos valores médios da CBO, da concentração de NO_3^- e de Fe^{2+} ao longo do tempo.

Uma vez que os resultados obtidos indiciam a presença de substrato residual no inóculo utilizado, e de forma a baixar a incerteza dos resultados, não se considerou a fase inicial no cálculo da taxa máxima de biodegradação de hidrocarbonetos na presença de cada aceitador de eletrões. Desse modo, a taxa de biodegradação aeróbia foi determinada entre os dias 32 e 90, tendo-se escolhido o período compreendido entre os dias 40 e 90 para os ensaios na presença de NO_3^- e Fe^{3+} .

Através das equações da reta obteve-se o valor do coeficiente de determinação (r^2), o declive e o valor das taxas de biodegradação correspondentes apresentados na Tabela II.2.

Tabela II.2 Coeficiente de determinação, declive e μ_{max} obtidos para cada ensaio

Ensaio	O_2			NO_3^-			Fe^{2+}		
	r^2	declive ($\text{mg L}^{-1}\text{d}^{-1}$)	μ_{max} (d^{-1})	r^2	declive ($\text{mg L}^{-1}\text{d}^{-1}$)	μ_{max} (d^{-1})	r^2	declive ($\text{mg L}^{-1}\text{d}^{-1}$)	μ_{max} (d^{-1})
Controlo	0.99	23.13	0.94	0.84	-2.43	0.12	0.92	57.42	0.59
Aceitador_e	0.95	14.64	0.60	0.65	-1.65	0.08	0.85	59.12	0.60
Co-substrato	0.96	14.51	0.59	0.71	-1.37	0.07	0.95	72.28	0.74

Observando os valores obtidos através da equação da reta de tendência referente a cada um dos ensaios, verifica-se que os valores μ_{max} , correspondentes à taxa de biodegradação dos hidrocarbonetos, na presença de O_2 e NO_3^- são ligeiramente superiores (0.60 d^{-1} e 0.08 d^{-1} , respetivamente) do que os resultantes dos ensaios com co-substrato (0.59 d^{-1} e 0.07 d^{-1} , respetivamente). As taxas de biodegradação de hidrocarbonetos correspondentes aos ensaios com O_2 e NO_3^- (ensaio aceitador_e)

apresentaram valores aproximados aos obtidos na literatura 0.17 d^{-1} e 0.09 d^{-1} , taxas de biodegradação de hidrocarbonetos na presença de O_2 e NO_3^- (Suarez & Rifai, 1999).

No caso do ensaio na presença de Fe^{3+} , a taxa de biodegradação do hidrocarboneto foi maior quando se adicionou o co-substrato do que sem o mesmo, sendo que o valor obtido do ensaio só com Fe^{3+} (0.60 d^{-1}) foi mais elevado do que o verificado na literatura (0.01 d^{-1}) (Suarez & Rifai, 1999). Este facto pode estar relacionado com a presença de substrato residual no inoculo, o que poderá ser comprovado com as curvas relativas ao ensaio de controlo.

Uma vez que os resultados obtidos nos ensaios com co-substrato não foram conclusivos, maioritariamente devido à presença de uma grande quantidade de substrato residual no inoculo foi decidido apenas se utilizarem os valores das taxas de biodegradação do ensaio acetador_e- no desenvolvimento do modelo matemático descrito no Capítulo III.

CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO MATEMÁTICO PARA A BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS

III.1 INTRODUÇÃO

A compreensão dos processos biológicos envolvidos nos ecossistemas complexos pode ser fortemente consolidada através da utilização de modelos matemáticos. Nos solos, a mobilidade dos diferentes compostos está associada ao escoamento da água nos poros do solo, proveniente de fontes antropogénicas (e.g. a água residuais, rega, derrames acidentais) ou da precipitação. O transporte das substâncias depende, entre outros fatores, do teor de água no solo, da concentração da substância, da temperatura e de características do solo que influenciam a tortuosidade do percurso e a adsorção (Varenes, 2003; Fesch et al., 1997). Nesse quadro, a avaliação da contaminação de solos e massas de água subterrâneas pode ser efetuada, antecipadamente, por meio de modelos matemáticos (Ribeiro et al., 2006). O recurso a modelos preditivos/antecipativos para simulação de medidas de biorremediação apresenta inúmeras vantagens relativamente à simples monitorização. Os modelos permitem que sejam equacionados estados futuros do sistema em função de futuras alterações dos fatores ambientais (Martins et al., 2008).

Neste Capítulo o objetivo principal prende-se com o desenvolvimento de um modelo matemático que contemple a biodegradação aeróbia e anaeróbia dos hidrocarbonetos presentes num solo contaminado.

III.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

O modelo matemático foi implementado no software AQUASIM, e desenvolveu-se através da identificação e caracterização dos processos biogeoquímicos existentes no solo, e nas propriedades do mesmo.

O AQUASIM representa através de compartimentos conectados por links a configuração espacial do modelo a desenvolver e permite a atribuição de quaisquer substâncias a modular (Reichert, 1994). Para

o estudo de solos saturados, o AQUASIM também considera, através da Equação 4, os mecanismos de convecção, difusão e transferência de massa entre zonas móveis e imóveis. A Equação 4 é composta por três termos, sendo o primeiro referente à convecção do fluido, o segundo à dispersão do mesmo pelas partículas do solo e o terceiro é relativo à reação química que ocorre com a espécie química, *i*. (Ribeiro et al., 2003)

$$\frac{\partial C_{mob,i}}{\partial t} = -\frac{1}{A\theta} \frac{\partial}{\partial x} (QC_{mob,i}) + \frac{1}{A\theta} \frac{\partial}{\partial x} \left(A\theta E \frac{\partial C_{mob,i}}{\partial x} \right) + rC_{mob,i} \quad \text{equação 4}$$

$C_{mob,i}$ – representa a concentração do nutriente, *i*, na fase móvel;

t – tempo;

A – a área de secção transversal do solo;

θ – porosidade;

E – coeficiente de dispersão longitudinal;

r – termo da reação.

O modelo desenvolvido considerou processos de biodegradação aeróbia e anaeróbia, aumentando a representatividade dos processos de biodegradação da matéria orgânica em solos. As tarefas propostas seguidas foram:

- i) Desenvolvimento do modelo matemático
- ii) Calibração e validação do modelo através de dados recolhidos da literatura;
- iii) Simulação de diferentes estratégias de biorremediação

A modelação foi definida para um derrame já ocorrido e que resultou numa concentração de hidrocarbonetos de 0.6 gTPH/kg solo numa área de 1 m². Considerou-se ainda, a pluviosidade média

anual para a cidade de Braga, como um caudal adicional de água proveniente da chuva que representou cerca de 3.75 L/d¹¹.

Inicialmente, o modelo matemático foi desenvolvido considerando-se os processos de biodegradação, presentes da Figura III.1. No entanto, de forma a simplificar o modelo matemático e a obter uma melhor resposta do mesmo consideram-se as bactérias desnitrificantes e as redutoras de ferro e sulfato como uma biomassa anaeróbia única. Os fatores de correção da temperatura para esses microrganismos, apresentados na Tabela III.3 têm assim o mesmo valor 0.06, considerado para a biomassa anaeróbia (Martins et al., 2008).

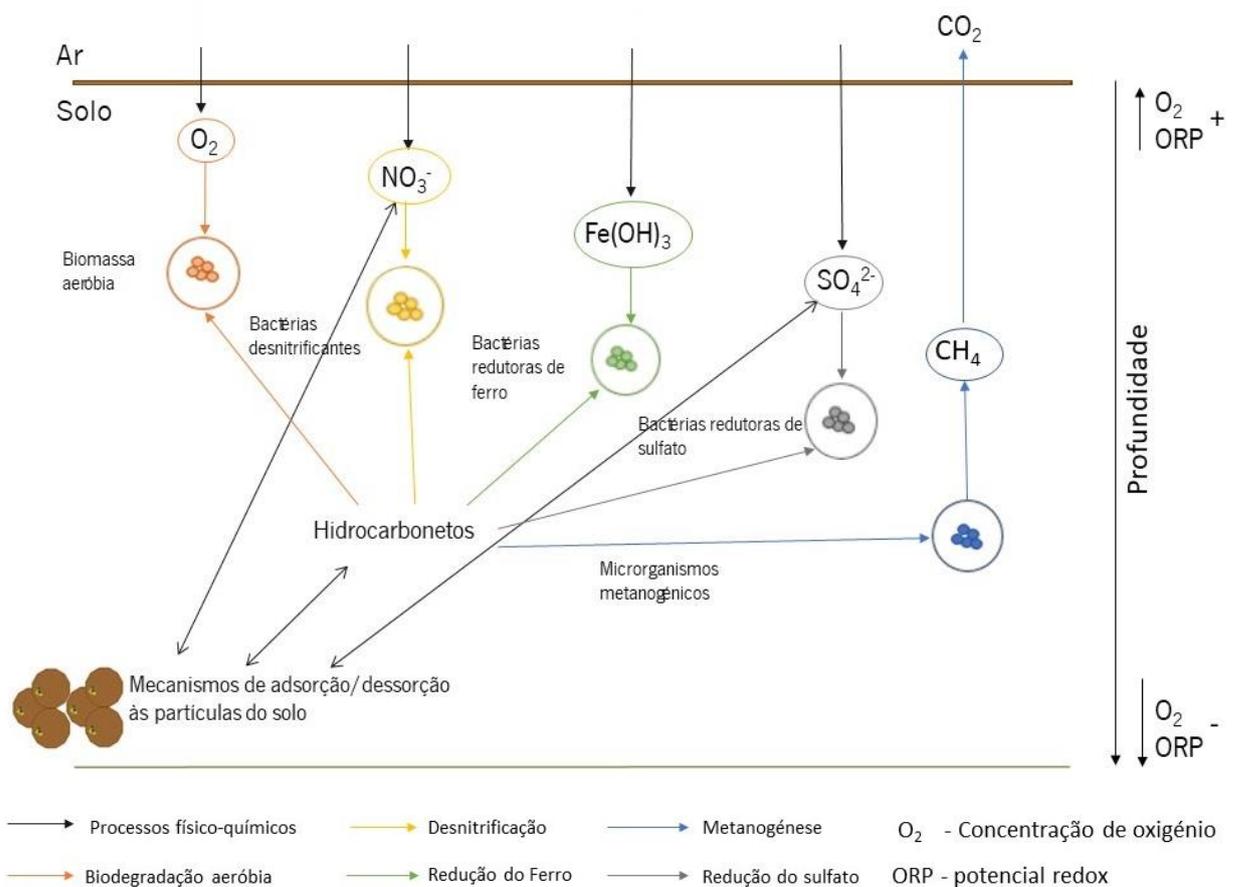


Figura III.1 Representação dos processos de biodegradação, retratados no modelo matemático desenvolvido no programa AQUASIM.

¹¹ Calculado a partir do valor anual de 1252 mm, retirado do site <https://pt.climate-data.org/europa/portugal/braga/braga-131/>

Devido à ausência de algumas constantes para o hexadecano (composto inicialmente proposto para o modelo matemático), e de forma a incorporar os valores obtidos em laboratório, a simulação do modelo foi efetuada tendo em conta um sistema integrado de derivados de petróleo, adaptando os resultados para o sistema integrado: água de produção + hexadecano + óleo.

A Tabelas apresentadas neste Capítulo (Tabela III.1 até à Tabela III.3) contém todas as variáveis, processos e condições relevantes, definidas para a primeira simulação do modelo matemático desenvolvido. Devido ao rápido processo de transformação do Fe^{2+} , pelo seu carácter instável no meio ambiente (Heron et al., 1994), e de forma a garantir uma nova oxidação do ferro na presença de O_2 , considerou-se um processo, definido como rFeOx. No Anexo II encontram-se as variáveis dependentes, não apresentadas no presente Capítulo.

Tabela III.1 Descrição da estequiometria envolvida nos processos de biodegradação do $C_{16}H_{34}$

Processos	Reação química	Par aceitador/dador de eletrões
Decomposição aeróbia	$C_{16}H_{34} + 24.5 O_2 \rightarrow 16 HCO_3^- + H_2O + 16H^+$	O_2 / H_2O
Desnitrificação	$C_{16}H_{34} + 19.6 NO_3^- + 3.6 H^+ \rightarrow 16 HCO_3^- + 9.8 N_2 + 10,8 H_2O$	NO_3^- / N_2
Redução do Fe (III)	$C_{16}H_{34} + 98 Fe^{3+} + 48 H_2O \rightarrow 98 Fe^{2+} + 16 HCO_3^- + 114 H^+$	Fe^{3+} / Fe^{2+}
Redução do sulfato	$C_{16}H_{34} + 12.25 SO_4^{2-} + 8.5 H^+ \rightarrow 16 HCO_3^- + 12.25 H_2S + H_2O$	SO_4^{2-} / H_2S
Metanogénese	$C_{16}H_{34} + 11.25 H_2O \rightarrow 3.75 HCO_3^- + 12.25 CH_4 + 3.75H^+$	$C_{16}H_{34} / CH_4$

Tabela III.2 Variáveis de estado consideradas no modelo matemático

Nome	Descrição	Unidades
C_CH4	Concentração de metano na fase líquida	mg/L
C_FeII	Concentração de ferro dissolvido	mg/L
C_NO3	Concentração de nitrato na fase líquida	mg/L
C_O2	Concentração de oxigênio dissolvido	mg/L
C_oil	Concentração de hidrocarboneto na fase líquida	mg/L
C_SO4	Concentração de sulfato na fase líquida	mg/L
S_FeIII	Concentração de ferro amorfo	mg/kg
S_NO3	Concentração de nitrato na fase sólida	mg/kg
S_oil	Concentração de hidrocarboneto na fase sólida	mg/kg
S_SO4	Concentração de sulfato na fase sólida	mg/kg
X_aero	Concentração de microrganismos aeróbios	mg/kg
X_anae	Concentração de microrganismos anaeróbios	mg/kg

Tabela III.3 Parâmetros e constantes adicionados ao modelo matemático

Nome	Descrição	Valor	Unidades	Referência
A	Área	1	m ²	Presente estudo
alfa_hexa	Exponencial da isotérmica de adsorção de Freundlich para o hexadecano	0.5		(Ferreira et al., 2016)
alfa_NO3	Exponencial da isotérmica de adsorção de Freundlich para o nitrato	(1/1.074)		(Chabani, Amrane, & Bensmaili, 2006)
alfa_SO4	Exponencial da isotérmica de adsorção de Freundlich para o sulfato	0.7623		(Alves et al., 2004)

Nome	Descrição	Valor	Unidades	Referência
beta_X_aero	Fator de correção de temperatura para os microrganismos aeróbios	0.04		(Martins et al., 2008)
beta_X_desn	Fator de correção de temperatura para os microrganismos desnitrificantes	0.06		(Martins et al., 2008)
beta_X_met	Fator de correção de temperatura para os microrganismos metanogénicos	0.06		(Martins et al., 2008)
beta_X_red_Fe(III)	Fator de correção de temperatura para os microrganismos redutores de ferro (III)	0.06		(Martins et al., 2008)
beta_X_red_sulf	Fator de correção de temperatura para os microrganismos redutores de sulfato	0.06		(Martins et al., 2008)
C_crit	Concentração crítica	0.001	mg/m ²	(Reichert, 1998)
C_inp_CH4	Concentração de entrada de metano	0	mg/L	Presente estudo
C_inp_Fe(II)	Concentração de entrada de ferro (II)	0	mg/L	Presente estudo
C_inp_NO3	Concentração de entrada de nitrato	0.1	mg/L	Presente estudo
C_inp_O2	Concentração de entrada de oxigénio	10	mg/L	Presente estudo
C_inp_oil	Concentração de entrada de hidrocarboneto	0	mg/L	Presente estudo
C_inp_S04	Concentração de entrada de sulfato	5	mg/L	(Prochnow & Boaretto, 2006)
K	Constante de relaxamento temporal	10 000	h ⁻¹	(Reichert, 1998)

Nome	Descrição	Valor	Unidades	Referência
K_cresc_X_aero_20	Taxa de crescimento dos microrganismos aeróbios a 20 °C	0.1	d ⁻¹	(Martins et al., 2008)
K_cresc_X_desn_20	Taxa de crescimento dos microrganismos desnitrificantes a 20 °C	0.01	d ⁻¹	(Martins et al., 2008)
K_cresc_X_met_20	Taxa de crescimento dos microrganismos metanogênicos a 20 °C	0.01	d ⁻¹	(Martins et al., 2008)
K_cresc_X_red_Fe(III)_20	Taxa de crescimento dos microrganismos redutores de ferro (III) a 20 °C	0.01	d ⁻¹	(Martins et al., 2008)
K_cresc_X_red_sulf_20	Taxa de crescimento dos microrganismos redutores de sulfato a 20 °C	0.01	d ⁻¹	(Martins et al., 2008)
K_FeOx	Constante de transformação do Fe ²⁺ em Fe ³⁺	1000	d ⁻¹	Presente estudo
K_morte_X_aero_20	Taxa de morte dos microrganismos aeróbios a 20 °C	0.0065	d ⁻¹	(Gödeke et al., 2008)
K_morte_X_desn_20	Taxa de morte dos microrganismos desnitrificantes a 20 °C	0.002	d ⁻¹	(Gödeke et al., 2008)
K_morte_X_met_20	Taxa de morte dos microrganismos metanogênicos a 20 °C	0.002	d ⁻¹	(Gödeke et al., 2008)
K_morte_X_red_Fe(III)_20	Taxa de morte dos microrganismos redutores de ferro (III) a 20 °C	0.002	d ⁻¹	(Gödeke et al., 2008)
K_morte_X_red_sulf_20	Taxa de morte dos microrganismos redutores de sulfato a 20 °C	0.002	d ⁻¹	(Gödeke et al., 2008)
Kc_C16H34	Constante de meia saturação para o hexadecano	0.31	mg/L	(Gödeke et al., 2008)
Kc_CH4	Constante de meia saturação para o metano	0.2	mg/L	(Bender et al, 1993)

Nome	Descrição	Valor	Unidades	Referência
Kc_Fe(III)	Constante de meia saturação para o ferro (III)	0.2	mg/L	
Kc_NO3	Constante de meia saturação para o nitrato	0.15	mg/L	(Suarez & Rifai, 1999)
Kc_O2	Constante de meia saturação para o oxigênio	1	mg/L	(Picone et al., 2013)
Kc_SO4	Constante de meia saturação para o sulfato	1	mg/L	
KF_NO3	Constante de adsorção para o nitrato	0.01265	(mg/kg).(m ² /mg) ^α	(Chabani et al., 2006)
KF_oil	Constante de adsorção para o hidrocarboneto	0.08	(mg/kg).(m ² /mg) ^α	(Yanbo, 2015)
KF_SO4	Constante de adsorção para o sulfato	0.01315	(mg/kg).(m ² /mg) ^α	(Alves et al., 2004)
Qin	Caudal de entrada na coluna de solo	0.00375	m ³ /d	Presente estudo
rho_S	Densidade do solo	1800	kg/m ³	(Ferreira et al., 2016)
S_ini_CH4	Concentração inicial de metano no solo	0	mg/kg	Presente estudo
S_ini_Fe(III)	Concentração inicial de ferro (III) no solo	66.7	mg/kg	(Vendrame, Brito, Quantin, & Becquer, 2007)
S_ini_NO3	Concentração inicial de nitrato no solo	0	mg/kg	Presente estudo
S_ini_oil	Concentração inicial de hidrocarboneto no solo	0.6	mg/kg	Presente estudo
S_ini_SO4	Concentração inicial de sulfato no solo	0	mg/kg	Presente estudo

Nome	Descrição	Valor	Unidades	Referência
T	Temperatura	20	°C	Presente estudo
umax_hexa_CH4_20	Constante de degradação do hexadecano na presença de metano a 20 °C	0.03	d ⁻¹	Presente estudo
umax_hexa_Fe(III)_20	Constante de degradação do hexadecano na presença de ferro (III) a 20 °C	0.0603*	d ⁻¹	Presente estudo
umax_hexa_NO3_20	Constante de degradação do hexadecano na presença de nitrato a 20 °C	0.084	d ⁻¹	Presente estudo
umax_hexa_O2_20	Constante de degradação do hexadecano na presença de oxigênio a 20 °C	0.598	d ⁻¹	Presente estudo
umax_hexa_SO4_20	Constante de degradação do hexadecano na presença de sulfato a 20 °C	0.05	d ⁻¹	Presente estudo
X_ini_aero	Concentração inicial de microrganismos aeróbios	0.08	mg/L	Presente estudo
X_ini_anaer	Concentração inicial de microrganismos anaeróbios	0.04	g/kg	Presente estudo
θ	Porosidade	0.46	-	(Ferreira et al., 2016)

* o valor da Constante de degradação do hexadecano na presença de ferro (III) a 20 °C foi considerado 10 vezes menor do que o valor obtido nos ensaios batch apresentados no Capítulo II.

Tabela III.4 Descrição das equações dos processos inseridos no modelo.

Nome	Equação do processo
1 Biodegradação aeróbia	$r = u_{max,aero} \left(\frac{C_{TPH}}{K_c TPH + C_{TPH}} \right) \left(\frac{O_2}{K_c O_2 + O_2} \right) X_{aero}$
2 Morte das bactérias aeróbias	$r_{morte,xaero} = k_{morte_X_aero} \times X_{aero}$
3 Desnitrificação	$r = u_{max,desn} \left(\frac{C_{TPH}}{K_c TPH + C_{TPH}} \right) \left(\frac{NO_3^-}{K_c NO_3^- + NO_3^-} \right) \left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) X_{desn}$
4 Morte dos microrganismos desnitrificantes	$r_{morte,xdesn} = k_{morte_X_desn} \times X_{desn}$
5 Redução do ferro (III)	$r = u_{max,Fe(III)} \left(\frac{C_{TPH}}{K_c TPH + C_{TPH}} \right) \left(\frac{Fe(OH)_3^-}{K_c Fe(OH)_3^- + Fe(OH)_3^-} \right) \left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) X_{red_Fe(III)}$
6 Morte dos microrganismos redutores de ferro (III)	$r_{morte,x_red_Fe(III)} = k_{morte_X_red_Fe(III)} \times X_{red_Fe(III)}$
7 Redução de sulfato	$r = u_{max,sulf} \left(\frac{C_{TPH}}{K_c TPH + C_{TPH}} \right) \left(\frac{SO_4^{2-}}{K_c SO_4^{2-} + SO_4^{2-}} \right) \left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) X_{red_sulf}$
8 Morte dos microrganismos redutores de sulfato	$r_{morte,x_red_sulf} = k_{morte_X_red_sulf} \times X_{red_sulf}$
9 Metanogénese	$r = u_{max,met} \left(\frac{C_{TPH}}{K_c TPH + C_{TPH}} \right) \left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) X_{met}$
10 Morte dos microrganismos metanogénicos	$r_{morte,x_met} = k_{morte_X_met} \times X_{met}$
11 Adsorção do $C_{10}H_{34}$	$Ads.C_{TPH} = k \times (Seq_freundlich_C_{TPH} - S_{C_{TPH}})$
12 Adsorção do NO_3^-	$Ads.NO_3 = k \times (Seq_freundlich_NO_3 - S_{NO_3})$
13 Adsorção do SO_4^{2-}	$Ads.SO_4^{2-} = k \times (Seq_freundlich_SO_4 - S_{SO_4})$
15 Taxa de conversão do Fe^{2+} em Fe^{3+}	$r_{FeOx} = k_{FeOx} \times C_{FeII} \times C_{O_2}$

Tabela III.5 Estequiometria dos processos descritos na Tabela III.1

Componente \ Processos	C_C16H34	C_NO3	C_SO4	C_CH4	C_Fe2+	C_O2	X_aero	X_desn	X_red_sulf	X_red_Fe3+	X_met	S_C16H34	S_NO3	S_SO4	S_Fe3+
1 Biodegradação aeróbia	$-\frac{1}{113}$					$-\frac{24.5}{113}$	1								
2 Morte das bactérias aeróbias							-1								
3 Desnitrificação	$-\frac{1}{113}$	$-\frac{19.6}{113}$						1							
4 Morte dos microrganismos desnitrificantes								-1							
5 Redução do ferro (III)	$-\frac{1}{113}$				$-\frac{98}{113}$					1					
6 Morte dos microrganismos redutores de ferro (III)										-1					
7 Redução de sulfato	$-\frac{1}{113}$		$-\frac{12.25}{113}$						1						

Componente	C_C16H34	C_NO3	C_SO4	C_CH4	C_Fe2+	C_O2	X_aero	X_desn	X_red_sulf	X_red_Fe2+	X_met	S_C16H34	S_NO3	S_SO4	S_Fe2+
8 Morte dos microrganismos redutores de sulfato									-1						
9 Metanogénese	$-\frac{1}{113}$			$-\frac{12.25}{113}$							1				
10 Morte dos microrganismos metanogénicos											-1				
11 Adsorção do C ₁₆ H ₃₄	$-rho_S \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right)$											1			
12 Adsorção do NO ₃		$-rho_S \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right)$											1		
13 Adsorção do SO ₄ ²⁻			$-rho_S \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right)$											1	
14 Dessorção do C ₁₆ H ₃₄	$rho_S \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right)$										-1				
15 Taxa de conversão do Fe ²⁺ em FeOx															1

III.3 SIMULAÇÃO DE UM CENÁRIO BASE

Após a definição dos processos e das variáveis do modelo matemático, definiu-se um cenário base, em que a concentração do hidrocarboneto no solo correspondia a 0.6 g/kg, a concentração inicial de oxigênio dissolvido na água presente nos poros do solo igual a 8 mg/L, a concentração inicial de NO_3^{12} e SO_4^{2-} a 10 mg/L e a concentração inicial de Fe^{3+} a 66^{13} g/kg. Neste cenário, a variação da concentração de hidrocarboneto nas fases líquida (C_{TPH}) e sólida (S_{TPH}) a diferentes profundidades durante um período de cinco anos foi representada na Figura III.2. A variação ao longo do tempo, à superfície e em profundidade (1 e 2 metros) encontra-se na Figura III.3.

Analisando a Figura III.2 percebe-se que a concentração de hidrocarboneto, na fase líquida (Figura III.2 (a)), aumenta com a profundidade conforme o esperado devido ao processo de adsorção/desorção. Verifica-se também que com o decorrer do tempo, a concentração tende a diminuir à superfície, aumentando em profundidade até atingir o máximo de 52 mg/L. Esse valor tende a diminuir à medida que a profundidade aumenta devido aos mecanismos de transporte, como difusão e percolação do contaminante.

Em relação à Figura III.2 (b), verifica-se que a variação da concentração de hidrocarboneto na fase sólida apresenta um comportamento muito idêntico à variação da concentração de hidrocarboneto na fase líquida. Nos primeiros dois anos verifica-se alguma concentração à superfície, significando que algum hidrocarboneto permanece adsorvido às partículas do solo. Ao longo da profundidade a concentração vai aumentando atingindo o máximo de 0.58 g/kg. O valor máximo é atingido a uma profundidade maior à medida que o tempo de simulação (e conseqüentemente o tempo após ter ocorrido o derrame) aumenta.

A Figura III.3 expõem a concentração de hidrocarboneto ao longo do tempo, para cada uma de três profundidades simuladas (superfície, 1 e 2 metros de profundidade). À superfície verifica-se uma redução para metade, da concentração de hidrocarboneto na fase líquida após os primeiros 6 meses e na fase

¹² Valor de concentração utilizado em Dou et al., 2011.

¹³ Valor de concentração definido tendo em conta o intervalo de concentrações verificado em Mieki et al., 2016.

sólida, 1 ano após o derrame. Esta redução justifica-se uma vez mais com os mecanismos de transporte já referidos. No entanto, a concentração de hidrocarbonetos à superfície só se aproxima de 0.1 mg/L após 3 anos, sendo que o mesmo se verifica na fase sólida.

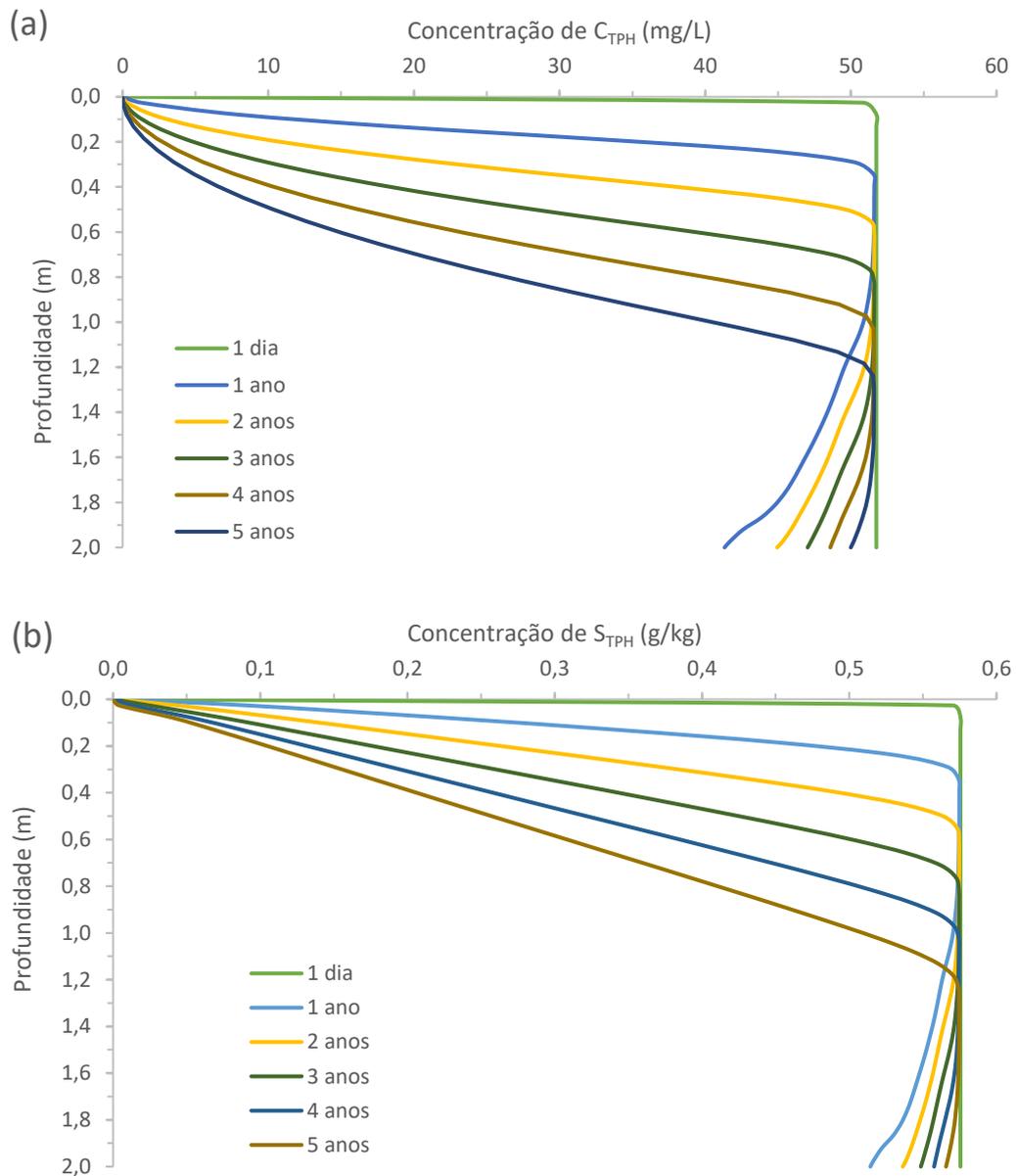


Figura III.2 Variação da concentração do hidrocarboneto na fase líquida (a) e na fase sólida (b) ao longo da profundidade da coluna de solo, durante cinco anos.

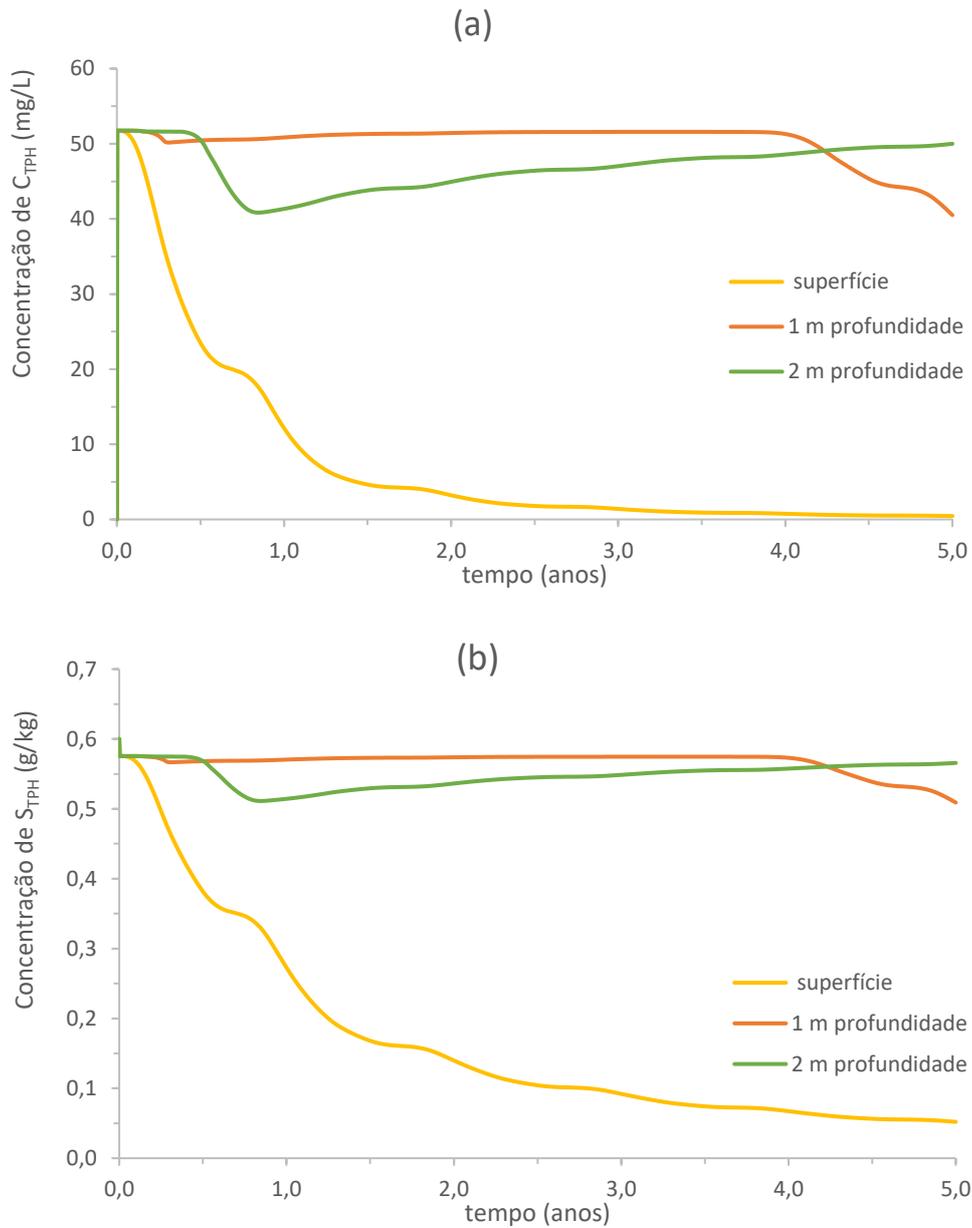


Figura III.3 Variação da concentração de hidrocarboneto na fase líquida (a) e na fase sólida (b) em diferentes profundidades (à superfície e, a 1 e 2 metros de profundidade) em função do tempo simulado de 5 anos.

À profundidade de 1 metro, a concentração de hidrocarboneto, nos primeiros quatro anos mantém-se constante (≈ 52 mg/L e ≈ 0.58 g/kg) descendo gradualmente a partir daí. Este decréscimo gradual, ocorre simultaneamente com o aumento da concentração à profundidade de 2 metros, no período de simulação entre o quarto e o quinto ano. Para esta mesma curva, observa-se que inicialmente a

concentração aumenta para ≈ 52 mg/L mantendo-se nos primeiros meses, após isso desce até ≈ 40 mg/L, esta diminuição da concentração pode justificar-se através da degradação pelos microrganismos anaeróbios, e dos processos físico-químicos de adsorção assim como pela ação dos mecanismos de transporte.

As Figuras III.4 a III.8 consideram a variação da concentração dos diferentes aceitadores de eletrões considerados (O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CH_4) assim como a variação da biomassa aeróbia e anaeróbia.

Em relação à concentração de O_2 (Figura III.4), observa-se que esta, tal como esperado, se mantém igual a 8 mg/L à superfície, aos longos dos anos considerados na simulação. Verifica-se também que a concentração diminui em profundidade, em resultado da utilização do O_2 pelo processo de biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos. À medida que os anos aumentam, verifica-se ainda que a concentração de oxigénio também aumenta ligeiramente nos primeiros 20 cm da coluna de solo.

Analisando a Figura III.5 observa-se que, no dia 1, a concentração de nitrato aumenta até 3.3 mg/L nos primeiros 13 cm da coluna de solo, mantendo essa concentração até 2 metros de profundidade, as restantes curvas, correspondentes a 5 anos simulados apresentam uma concentração de NO_3^- igual a 0 mg/L. Identifica-se um cenário idêntico para o SO_4^{2-} , Figura III.7, sendo que no dia 1, a concentração máxima no solo é aproximadamente 0.25 mg/L.

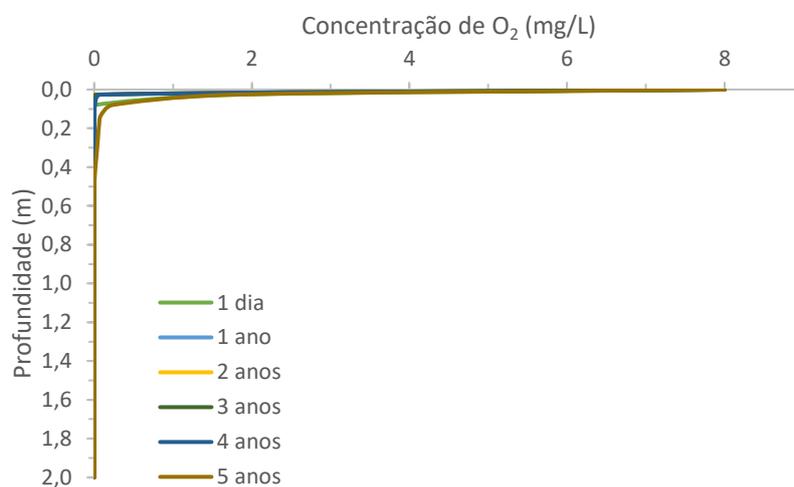


Figura III.4 Variação da concentração de oxigénio dissolvido em função da profundidade.

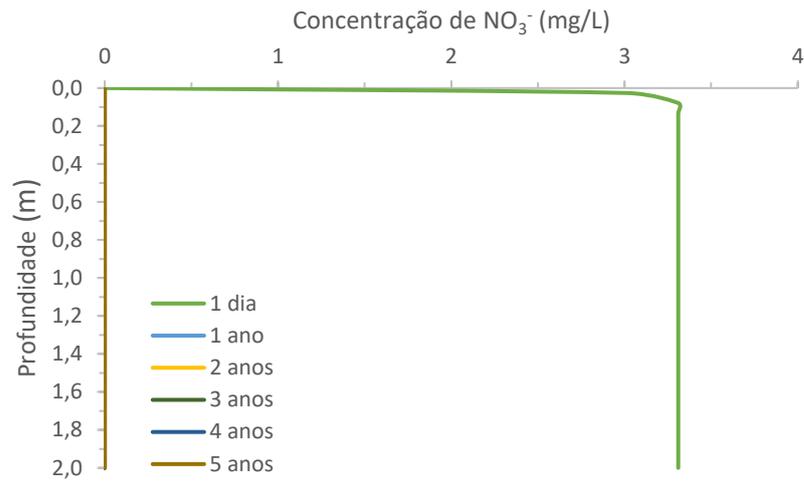


Figura III.5 Variação da concentração nitrato em função da profundidade.

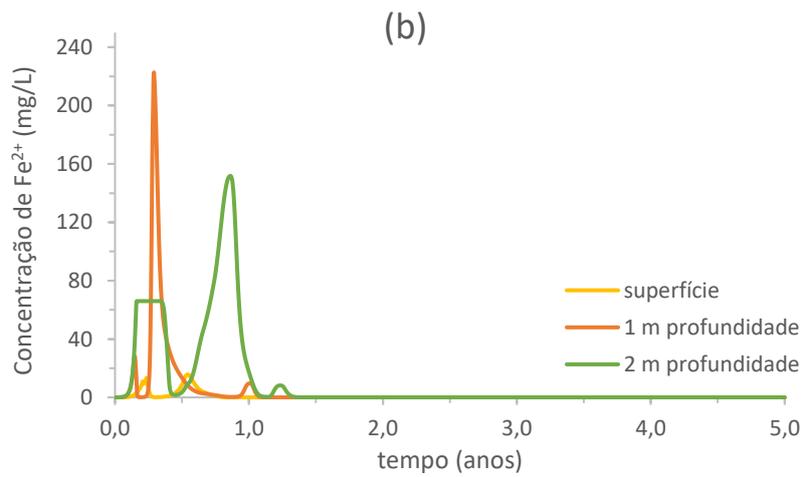
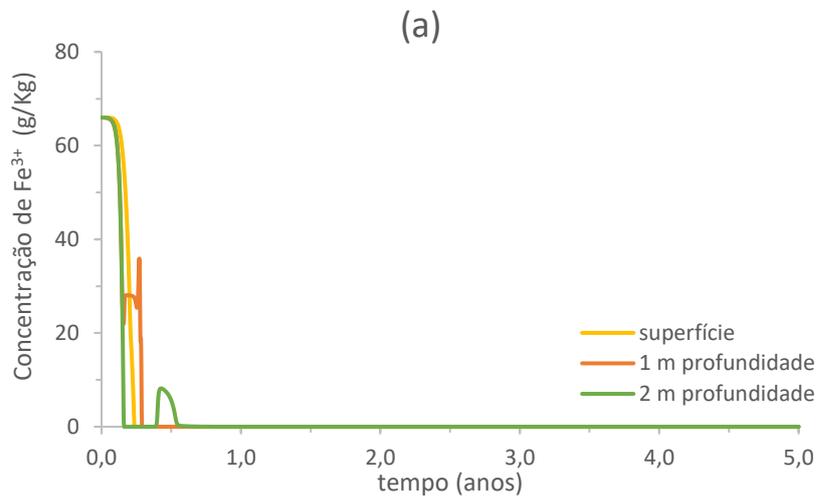


Figura III.6 Variação da concentração de Fe^{3+} (a) e Fe^{2+} (b) em função do tempo.

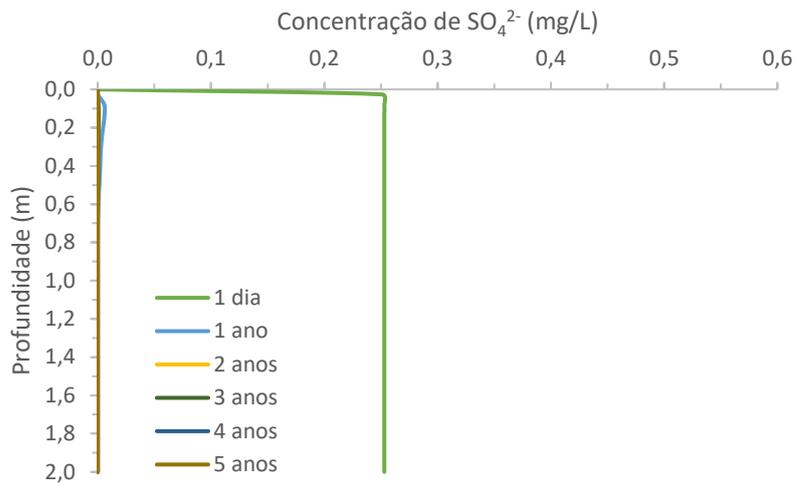


Figura III.7 Variação da concentração de SO_4^{2-} em função da profundidade.

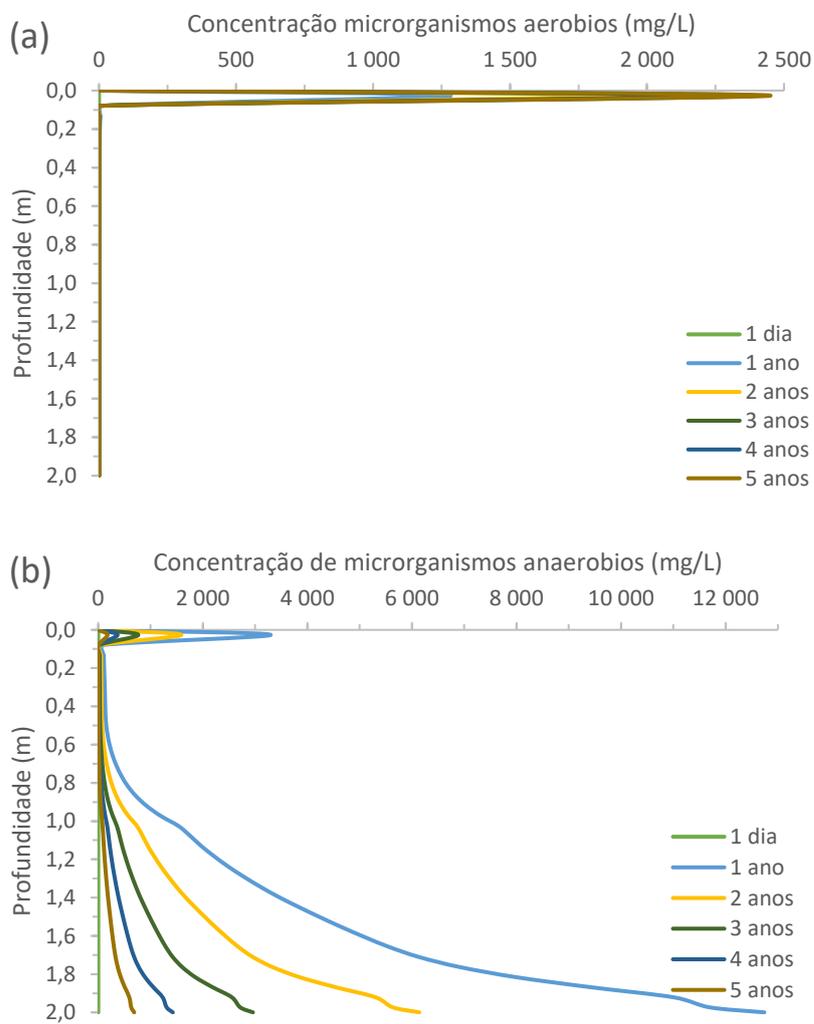


Figura III.8 Variação da concentração da biomassa aeróbia (a) e anaeróbia (b) em função da profundidade.

A Figura III.6 demonstra o comportamento do Fe^{3+} e do Fe^{2+} , respetivamente. Em relação ao Fe^{2+} , à superfície a concentração é inferior a 20 mg/L no primeiro ano, sendo 0 mg/L nos anos seguintes. A 1 metro de profundidade a concentração tende a aumentar nos primeiros 3 meses até ≈ 220 mg/L diminuindo gradualmente até ≈ 0 mg/L, após o primeiro ano, apresenta um ligeiro aumento até 5 mg/L voltando a 0 mg/L até ao final dos 5 anos. A 2 metros de profundidade verifica-se um comportamento similar, atingindo um pico, nos primeiros meses, de 60 mg/L, a concentração volta a baixar até 0 mg/L até atingir um segundo pico aos 140 mg/L seguido de uma diminuição da concentração até 0 mg/L.

Comparando a Figura III.6 (a) com (b), verifica-se que os picos de concentração de Fe^{2+} relacionam-se com os intervalos de aumento ou diminuição da concentração de Fe^{3+} , sendo evidente o aumento da concentração de Fe^{2+} com a diminuição de Fe^{3+} .

A Figura III.8 demonstra a concentração da biomassa aeróbia e anaeróbia em profundidade ao longo dos cinco anos simulados. Na Figura III.8 (a) verificamos que a biomassa aeróbia, no dia 1, se mantém constante ao longo da coluna de solo ≈ 0.08 mg/L, as restantes curvas apresentam aumentos significativos na concentração de biomassa aeróbia, representando uma concentração máxima no primeiro ano de 1200 mg/L, à superfície, até no quinto ano esse valor ser ≈ 2450 mg/L.

A biomassa anaeróbia Figura III.8 (b) comporta-se de forma diferente, aumentando a sua concentração com o aumento de profundidade. No primeiro dia, a concentração manteve-se constante (≈ 0.04 mg/L) ao longo de toda a coluna de solo. O primeiro ano apresenta maior concentração de biomassa anaeróbia ($\approx 12\,800$ mg/L), em profundidade. Esse valor é reduzido para metade no segundo ano, e assim sucessivamente, até atingir no quinto ano ≈ 700 mg/L de biomassa anaeróbia.

Relativamente ao CH_4 a concentração obtida em função da profundidade corresponde a 0 mg/L para todos os anos simulados.

CAPÍTULO IV – ESTRATÉGIAS DE BIORREMEDIAÇÃO

IV.1 INTRODUÇÃO

Várias estratégias de biorremediação foram desenvolvidas no presente Capítulo, permitindo verificar o efeito da concentração de alguns aceptores de elétrões, na biodegradação do hidrocarboneto presente no local contaminado.

Pretendeu-se verificar a variação da concentração dos hidrocarbonetos ao longo do tempo, tendo em conta os resultados obtidos para os diferentes cenários simulados no modelo matemático com o objetivo de compreender a influência da concentração de aceptores de elétrões no processo de biodegradação e remoção do contaminante do solo. Permitindo verificar qual dos aceptores de elétrões adicionados, permite uma maior remoção de hidrocarboneto ao longo do tempo.

IV.2 DIFERENTES CENÁRIOS

Os diferentes cenários simulados encontram-se representados na Tabela IV.1, e descrevem o significado das concentrações inseridas no modelo matemático.

Efetuaram-se 11 simulações, de forma a comparar os resultados obtidos, para a concentração do hidrocarboneto nas duas fases (líquida e sólida), assim como do aceptor de elétrões em estudo, através da variação de um dos parâmetros. Nas Figuras IV.1 a IV.8 são apresentados os resultados das simulações das diferentes estratégias consideradas.

Tabela IV.1 Cenários simulados como estratégia de biorremediação

	S_{THP} (g/kg)	NO_3 (mg/L)	SO_4 (mg/L)	Fe^{3+} (g/kg)
Cenário base	0.6	10	10	66
Cenário 1	0.6	100	10	66
Cenário 2	0.6	1 000	10	66
Cenário 3	0.6	10 000	10	66
Cenário 4	0.6	10	100	66
Cenário 5	0.6	10	1 000	66
Cenário 6	0.6	10	10 000	66
Cenário 7	0.6	10	10	660
Cenário 8	0.6	10	10	6 600
Cenário 9	0.6	10	10	66 000
Cenário 10	6	10	10	66
Cenário 11	60	10	10	66

A Figura IV.1 apresenta para o Cenário 1 uma diminuição da concentração de THP na fase líquida à superfície ao longo dos primeiros dois anos. Após esse período, a concentração de hidrocarboneto na fase líquida corresponde a ≈ 1.28 mg/L, continuando a diminuir até 0 mg/L no final dos 5 anos, traduzindo-se numa eficácia de remoção de 100%. A 1 metro de profundidade a concentração de hidrocarboneto mantém-se acima de 50 mg/L nos primeiros 4 anos. Essa concentração diminui cerca de 10 mg/L até ao final do quinto ano. Nesta profundidade a taxa de remoção é $\approx 22\%$. Para a curva dos 2 metros de profundidade observa-se uma diminuição da concentração no primeiro ano equivalente a 10 mg/L, depois disso há um aumento gradual e contínuo até ao final, onde a concentração equivale a 50 mg/L.

Em relação ao Cenário 2 a concentração de hidrocarboneto ao longo do primeiro ano reduz de forma acentuada até ≈ 0.1 mg/L, e mantendo-se em 0 mg/L até ao final, sendo a percentagem de remoção

igual a 100%. A 1 metro de profundidade a concentração diminui ≈ 7 mg/L nos primeiros 4 anos, e 43 mg/L no último ano, correspondendo a uma remoção de $\approx 84\%$. A 2 metros de profundidade observa-se uma diminuição da concentração no primeiro ano, sendo ≈ 40.9 mg/L o valor mais baixo da concentração. Após o primeiro ano tende a aumentar ligeiramente até atingir ≈ 50.9 mg/L no final.

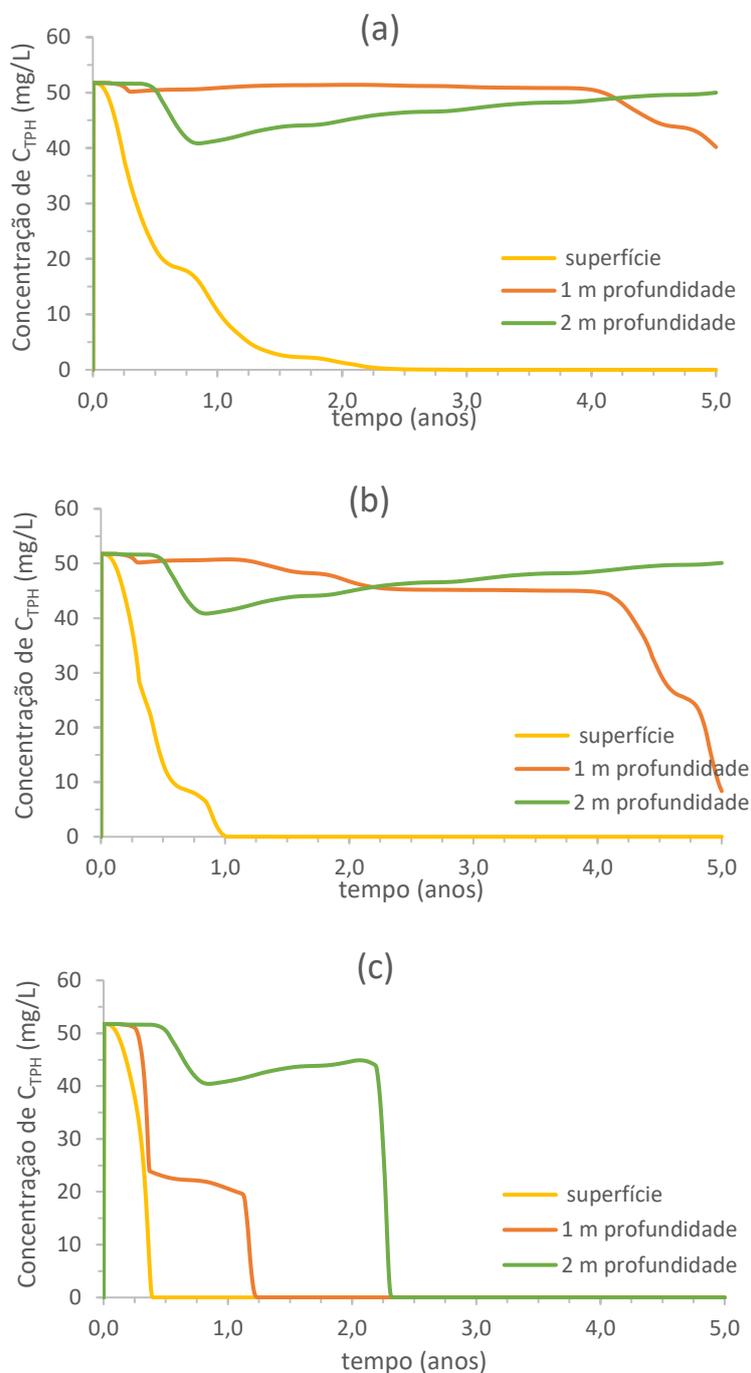


Figura IV.1 Variação da concentração de TPH, na fase líquida, ao longo do tempo, na presença de NO_3^- . (a) Cenário 1; (b) Cenário 2; (c) Cenário 3.

No Cenário 3 a concentração diminui muito rapidamente até aproximadamente 0 mg/L à superfície, nos primeiros seis meses, mantendo-se nesse valor até ao final dos 5 anos. A 1 metro de profundidade a concentração diminui para metade nos primeiros seis meses (≈ 22.9 mg/L), atingindo o valor de 0 mg/L no início do segundo ano, e mantendo-se até ao final do tempo simulado. A 2 metros de profundidade a concentração diminui ligeiramente no primeiro ano, voltando a aumentar até 44 mg/L no início do segundo ano. Após esse tempo, a concentração de hidrocarboneto na fase líquida diminui até 0 mg/L. Este cenário é o que verifica uma remoção da concentração de hidrocarboneto de forma mais rápida para as 3 curvas estudadas, e onde se encontra uma percentagem de remoção de 100% para as diferentes profundidades analisadas.

A Figura IV.2 representa a variação da concentração de S_{TFH} ao longo do tempo. No Cenário 1, a concentração de hidrocarboneto na fase sólida à superfície é de 0.58 g/kg no dia 1. Esta concentração reduz para metade no final do primeiro ano. Continua a diminuir até ao terceiro ano onde é ≈ 0 g/kg (= 0.001 g/kg), correspondendo a uma percentagem de remoção muito próxima de 100%. A 1 metro de profundidade a concentração diminui 0.01 g/kg durante 4 anos. É evidente uma maior diminuição a partir desse ponto, até ao final onde a concentração é = 0.51 g/kg, correspondendo a uma taxa de remoção $\approx 12\%$. A 2 metros de profundidade verifica-se uma diminuição no primeiro ano, até um valor de concentração de hidrocarboneto no estado sólido, igual a 0.51 g/kg, voltando a aumentar até 0.57 g/kg no final. Sendo a percentagem de remoção, neste caso, muito baixa = 1.7%.

No Cenário 2 a concentração à superfície diminui, praticamente na totalidade durante o primeiro ano, passando de 0.58 g/kg para 0.02 g/kg e mantendo-se aproximadamente 0 g/kg ao longo dos 4 anos seguintes. A percentagem de remoção para este caso, neste cenário é também próxima de 100%.

A 1 metro de profundidade a concentração diminui de forma ligeira nos quatro primeiros anos (≈ 0.02 mg/kg). Entre o 4º e o 5º ano essa concentração diminui de forma acentuada, até uma concentração final de 0.17 g/kg, equivalente a uma remoção de 70%. A 2 metros de profundidade, os resultados mostram uma ligeira diminuição da concentração no primeiro ano, seguida de um aumento gradual e constante até 0.57 g/kg, sendo a percentagem final de remoção do hidrocarboneto = 1.6%.

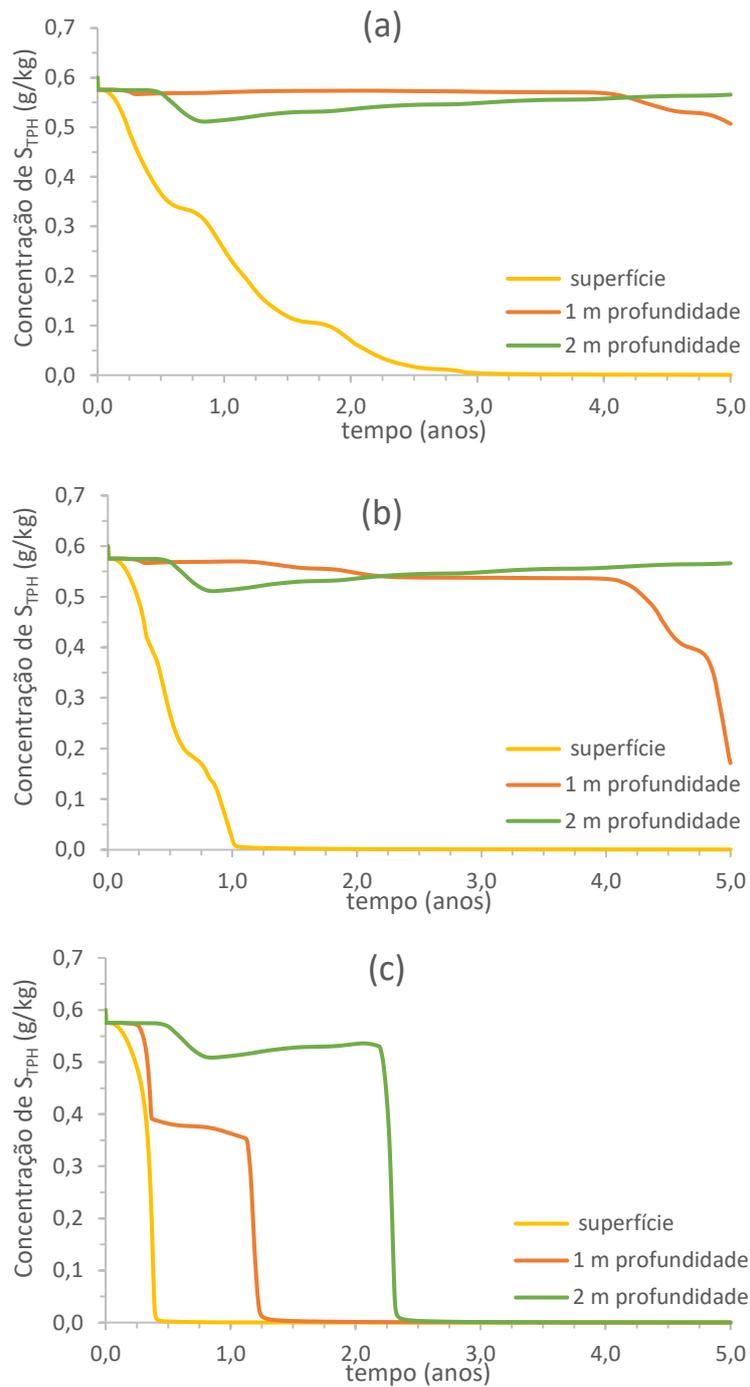


Figura IV.2 Variação da concentração de TPH, na fase sólida, ao longo do tempo, na presença de NO_x . (a) Cenário 1; (b) Cenário 2; (c) Cenário 3.

Para o Cenário 3 a remoção ocorre de forma mais rápida, tornando-se próxima de 0 mg/kg nos seis meses iniciais. A concentração mantém-se nesses valores até ao final (= 0.0001 g/kg), mais uma vez, a taxa de remoção é muito próxima de 100%. A 1 metro de profundidade verifica-se uma diminuição de \approx

0.2 g/kg nos primeiros 6 meses, a concentração continua a diminuir ligeiramente até ao início do primeiro ano (≈ 0 g/kg) mantendo-se até ao final, correspondendo a uma taxa de remoção $\approx 100\%$. A 2 metros de profundidade a concentração desce ≈ 0.08 g/kg durante o primeiro ano. Aumenta ligeiramente até aos dois anos (≈ 0.54 g/kg), a partir daí a concentração baixa acentuadamente, sendo próxima de 0 g/kg até ao final. Mais uma vez a taxa de remoção neste cenário, para esta curva, aproxima-se de 100%, tornando este cenário o mais eficiente dos 3.

A Figura IV.3 apresenta a variação da concentração de C_{TPH} para os cenários 4, 5 e 6. Para o Cenário 4, à superfície verifica-se uma eficiência de remoção próxima de 100 %. Inicialmente a concentração corresponde a 51.75 mg/L que reduz drasticamente ao longo do primeiro ano, onde o valor de concentração de hidrocarbonetos na fase líquida corresponde a 9.4 mg/L. No início do segundo ano a concentração encontra-se próxima de 0.8 mg/L tornando-se rapidamente ≈ 0 mg/L até ao final.

A 1 metro de profundidade a percentagem correspondente à concentração de hidrocarboneto removido é de $\approx 23\%$. Há uma ligeira oscilação (não significativa) na concentração de hidrocarboneto durante os primeiros quatro anos. Entre o 4º e o 5º ano a concentração desce até 39.7 mg/L. A concentração de hidrocarboneto na fase líquida a 2 metros de profundidade diminui $\approx 20\%$ no primeiro ano, aumentando seguidamente até ≈ 50 mg/L (valor correspondente ao 5º ano), isto resulta numa percentagem de remoção mínima, $\approx 3\%$.

A taxa de remoção no Cenário 5 à superfície foi igualmente $\approx 100\%$, sendo que, neste cenário a diminuição ocorre de forma mais rápida e acentuada. Nos primeiros 6 meses a concentração de hidrocarboneto na fase líquida é inferior a 5 mg/L, e no primeiro ano esta é próxima de 0 mg/L, mantendo esse valor até ao final. A 1 metro de profundidade há uma ligeira diminuição da concentração mantendo-se ≈ 50 mg/L até ao início do 3º ano. Entre o 3º e o 5º ano há uma redução de $\approx 90\%$ da concentração de hidrocarboneto na fase líquida. A 2 metros de profundidade a concentração diminui até ≈ 40 mg/L, voltando a aumentar gradualmente até ao final, obtendo uma taxa de remoção $\approx 3\%$.

Para o Cenário 6 a concentração de hidrocarbonetos na fase líquida à superfície é ≈ 0 mg/L nos primeiros 6 meses até ao final, correspondente a uma percentagem de remoção $\approx 100\%$.

A 1 metro de profundidade a concentração de hidrocarboneto mantém-se a ≈ 50 mg/L, diminuindo drasticamente no final do 1º ano. Entre o segundo e o quinto ano a concentração é aproximadamente 0 mg/L. A taxa de remoção para este cenário, nesta profundidade é $\approx 100\%$.

A 2 metros de profundidade a concentração baixa $\approx 20\%$ até ao primeiro ano, aumentando de novo até ao quarto ano. Após o quarto ano, a concentração desce drasticamente até ≈ 0 mg/L até ao final. A taxa de remoção do hidrocarboneto para esta profundidade é $\approx 100\%$, tal como as anteriores.

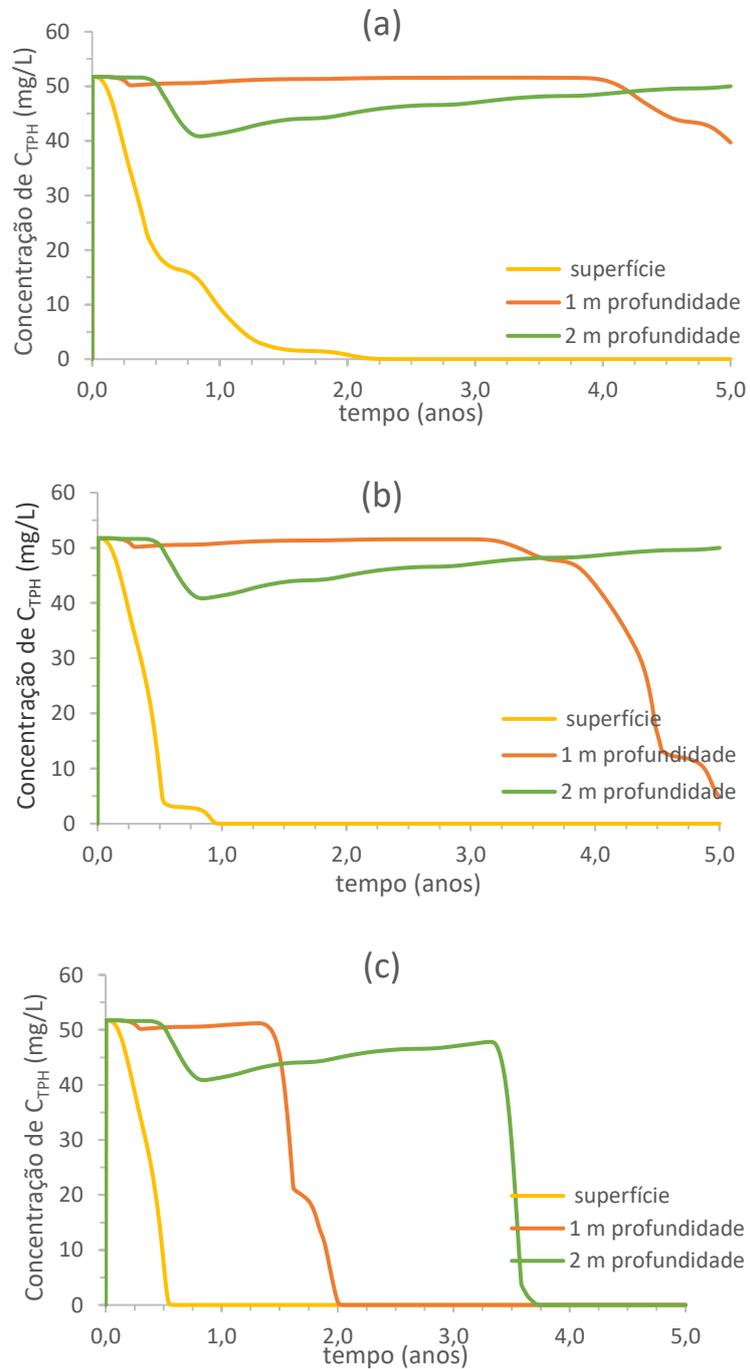


Figura IV.3 Variação da concentração de TPH, na fase líquida, ao longo do tempo, na presença de SO_4^{2-} . (a) Cenário 4; (b) Cenário 5; (c) Cenário 6.

A Figura IV.4 é relativa à concentração de S_{TPH} , no Cenário 4, à superfície, a concentração de hidrocarboneto na fase sólida diminui para metade durante o primeiro ano (≈ 0.24 g/kg), sendo no segundo ano igual a 0.05 g/kg, continuando a diminuir até ao final do tempo. A taxa de remoção para este cenário é próxima de 100%. A 1 metro de profundidade a taxa de remoção é equivalente a 12%. Diminui ligeiramente no primeiro ano (0.1 g/kg), aumentando de seguida até ao quarto ano. Entre o quarto e quinto ano, a concentração volta a diminuir até 0.50 g/kg. A 2 metros de profundidade a concentração diminui 0.09 g/kg inicialmente, voltando a aumentar gradualmente até ao final (≈ 0.57 g/kg), correspondendo a uma percentagem de remoção de aproximadamente 1.7%.

À superfície, no Cenário 5 a concentração de hidrocarboneto na fase sólida diminui no primeiro ano até ≈ 0 g/kg, mantendo-se até ao final, o que corresponde a uma percentagem de remoção próxima de 100%. A 1 metro de profundidade a concentração mantém-se acima dos 0.5 g/kg durante os primeiros 4 anos. Entre o 4º e o 5º ano a concentração de hidrocarboneto na fase sólida tende a diminuir até 0.13 g/kg, resultando numa percentagem de diminuição da concentração de 77%. A concentração de hidrocarboneto na fase sólida, a 2 metros de profundidade tende a aumentar ao longo do tempo. Inicialmente verifica-se uma diminuição de 0.09 g/kg, de seguida a concentração volta a aumentar lentamente até atingir o valor final de 0.57 g/kg. A percentagem de remoção neste caso é igual à verificada no Cenário 4 ($\approx 1.7\%$)

O Cenário 6, tal como aconteceu para a concentração de hidrocarboneto na fase líquida, é o que verifica uma maior capacidade de remoção, em todas as profundidades simuladas, ao longo de um intervalo de tempo mais curto. Analisando a diminuição da concentração à superfície, percebe-se que são necessários apenas 6 meses para esta ser ≈ 0 g/kg mantendo-se assim até ao final. A 1 metro de profundidade, a concentração, durante o primeiro ano e meio mantém valores próximos de 0.56 g/kg, baixando até ≈ 0.02 g/kg no segundo ano, continuando a diminuir até ao final. Representando uma percentagem de remoção muito próxima de 100%. Esta mesma percentagem é verificada para a variação da concentração a 2 metros de profundidade. Inicialmente esta diminui ligeiramente no primeiro ano (≈ 0.9 g/kg), voltando a aumentar até ao final do 3º ano ($= 0.54$ g/kg). Após esse momento, a concentração de hidrocarboneto na fase sólida volta a diminuir acentuadamente até ≈ 0 g/kg, correspondendo a uma percentagem $\approx 100\%$.

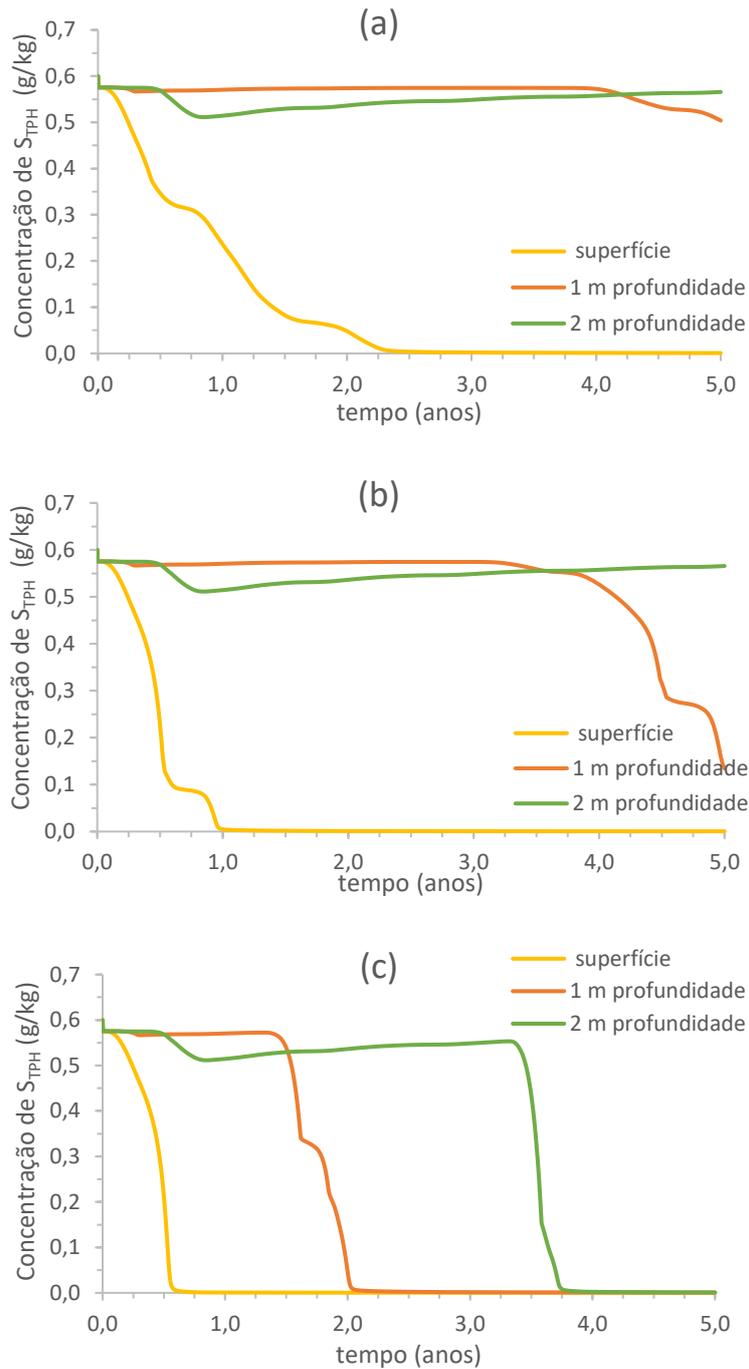


Figura IV.4 Variação da concentração de TPH, na fase sólida, ao longo do tempo, na presença de SO_4^{2-} . (a) Cenário 4; (b) Cenário 5; (c) Cenário 6.

Na Figura IV.5 estão presentes as variações da concentração de C_{TPH} para os Cenários 7,8 e 9, ao longo do tempo. No Cenário 7 a concentração de hidrocarboneto na fase líquida, à superfície vai diminuindo ao longo do tempo, verificando-se uma redução de 40.94 mg/L no primeiro ano. Entre o primeiro e o

terceiro ano a concentração reduz quase 10 mg/L apresentando um valor final de ≈ 0.20 mg/L correspondendo a uma percentagem de remoção próxima de 99.6%.

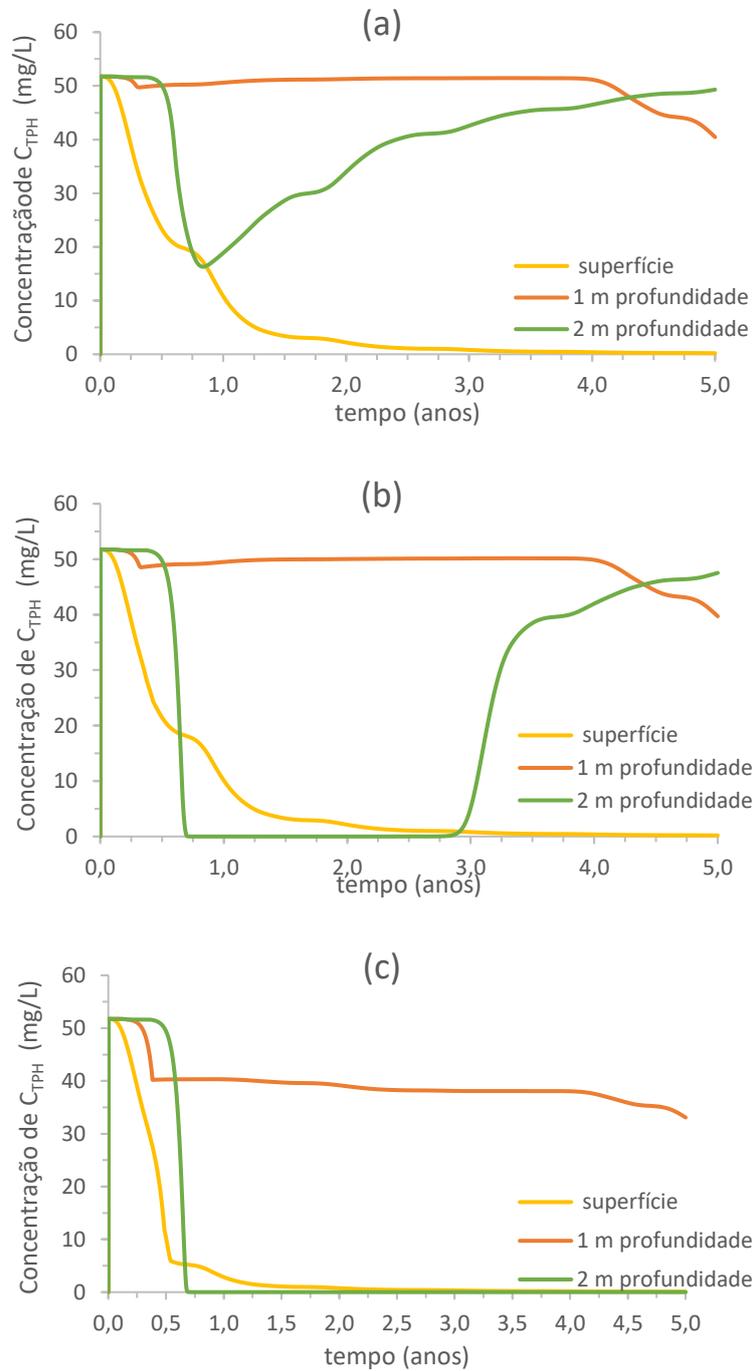


Figura IV.5 Variação da concentração de TPH, na fase líquida, ao longo do tempo, na presença de Fe^{3+} . (a) Cenário 7; (b) Cenário 8; (c) Cenário 9.

A 1 metro de profundidade, durante os primeiros quatro anos, a concentração de hidrocarboneto é superior a 50 mg/L, observando-se uma diminuição no último ano até 40.5 mg/L, sendo a percentagem de remoção $\approx 22\%$. A 2 metros de profundidade, numa fase inicial a concentração é próxima de 51.75 mg/L, descendo até 16.3 mg/L no final do primeiro ano. A concentração aumenta gradualmente até ao final, sendo a concentração = 49.3 mg/L. A percentagem de remoção de hidrocarboneto representa $\approx 4.7\%$.

Para o Cenário 8 observa-se uma variação da concentração de hidrocarboneto muito idêntica ao anterior ao longo do intervalo de tempo considerado (5 anos), a percentagem de remoção foi igualmente de $\approx 99.6\%$. Para a curva correspondente a 1 metro de profundidade, a concentração nos primeiros meses desce até ≈ 49 mg/L, mantendo esse valor durante 4 anos. Após esse tempo até ao final, verifica-se um decréscimo da concentração até ≈ 39.7 mg/L, sendo a percentagem de remoção de hidrocarboneto $\approx 23\%$. A 2 metros de profundidade, a concentração mantém-se constante nos primeiros meses ≈ 51.75 mg/L. Entre os 6 meses e o 3º ano a concentração de hidrocarboneto é ≈ 0 mg/L, voltando a aumentar, a partir desse ponto, até ao final (≈ 47.54 mg/L). Desse modo, a percentagem de remoção corresponde a $\approx 8\%$.

O Cenário 9 apresenta uma percentagem de remoção de hidrocarboneto à superfície $\approx 99.8\%$. A concentração diminuiu no primeiro ano ≈ 49 mg/L, continuando a diminuir nos anos seguintes, até atingir um valor de 0.09 mg/L no final. A 1 metro de profundidade a concentração diminui nos primeiros meses ≈ 4 mg/L, voltando a aumentar gradualmente durante os 4 anos seguintes até atingir ≈ 50 mg/L. Entre o 4º e o 5º ano começa a diminuir até atingir um valor de 33.08 mg/L, representando uma percentagem de remoção de hidrocarboneto = 36%. A variação da concentração de hidrocarboneto a 2 metros de profundidade obteve uma percentagem de $\approx 100\%$. Nos primeiros seis meses a concentração manteve-se constante (≈ 51 mg/L) diminuindo até ≈ 0 mg/L até ao final do primeiro ano, conservando esse valor até ao final dos 5 anos.

A Figura IV.6 representa a variação da concentração de S_{TPH} ao longo do tempo, para os Cenários 7,8 e 9. Observando o Cenário 7, verifica-se que a concentração de hidrocarboneto na fase sólida, durante o primeiro ano, diminui para metade à superfície (≈ 0.25 g/kg). A concentração tende a diminuir até ≈ 0.03 g/kg ao fim de 5 anos, correspondendo a uma percentagem de remoção de hidrocarboneto à superfície $\approx 94.5\%$. A 1 metro de profundidade a concentração sofre uma ligeira diminuição no início (≈ 0.02 g/kg) mantendo-se durante 4 anos a um valor de 0.57 g/kg. Após o quarto ano, sofre uma ligeira

diminuição, obtendo um valor de concentração final de hidrocarboneto na fase sólida ≈ 0.51 g/kg, correspondente a uma percentagem de remoção de $\approx 11.6\%$. À profundidade de 2 metros, a concentração varia de forma mais acentuada, diminuído de 0.58 g/kg (dia 1) para 0.32 g/kg, 10 meses após o derrame. A concentração depois de atingir esse valor, volta a aumentar de forma gradual ao longo dos 5 anos, correspondendo a 0.56 g/kg, removendo apenas 2.4% da concentração inicial.

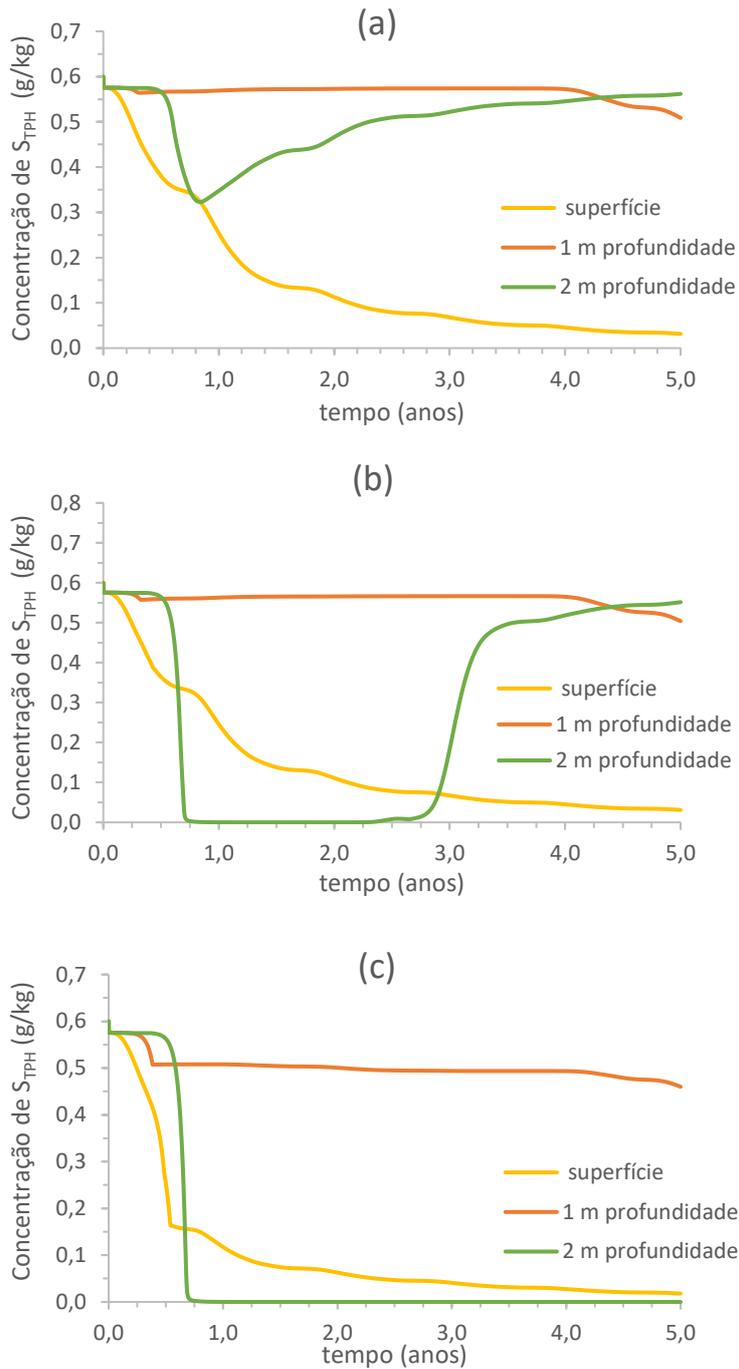


Figura IV.6 Variação da concentração de TPH, na fase sólida, ao longo do tempo, na presença de Fe^{3+} . (a) Cenário 7; (b) Cenário 8; (c) Cenário 9.

À superfície, para o Cenário 8, a curva de concentração de hidrocarboneto na fase sólida segue a mesma tendência verificada no Cenário 7, atingindo um valor de concentração final ligeiramente inferior ao verificado no Cenário 7, aumentando a percentagem de remoção de hidrocarboneto em 0.1%.

A 1 metro de profundidade a percentagem de remoção entre o dia 1 e o 5º ano corresponde a 12.4%. Durante 4 anos a concentração mantém-se superior a 0.55 g/kg, mas entre o 4º e o 5º ano há uma diminuição, até o valor final de 0.50 g/kg. A 2 metros de profundidade, verifica-se uma diminuição da concentração até ≈ 0 g/kg entre o 1º e o 2º ano, embora a concentração volte a aumentar até 0.55 g/kg no final (≈ 5 anos) o que equivale a uma percentagem de remoção de hidrocarboneto de 4.2%.

No Cenário 9 a concentração, à superfície, diminui gradualmente ao longo dos 5 anos. No final do primeiro ano a concentração corresponde a 0.12 g/kg continuando, nos seguintes anos a diminuir, atingindo um valor final de 0.02 g/kg, significando uma percentagem de remoção de hidrocarboneto na fase sólida de 96.8%. A 1 metro de profundidade a diminuição da concentração ocorre de forma mais lenta, diminuindo ao longo dos 5 anos, de 0.58 g/kg (dia 1) até 0.46 g/kg (5 anos) correspondendo uma percentagem de 20% de remoção de hidrocarboneto na fase sólida. A 2 metros de profundidade durante 6 meses a concentração de S_{TPH} é ≈ 0.57 g/kg, nos 4 meses seguintes verifica-se uma elevada diminuição da concentração até 0 g/kg (5 anos), obtendo assim uma percentagem de remoção de 100%.

Na Figura IV.7 observa-se para o Cenário 10 que a concentração de C_{TPH} à superfície diminui bastante durante o primeiro ano de remediação passando de ≈ 3166 mg/L (dia 1) para 16 mg/L no final do primeiro ano. Sendo que ao fim de 5 anos, os valores de concentração para este cenário (0.48 mg/L) se encontram similares aos valores do cenário base (0.45 mg/L). Demonstra assim que a eficácia de remoção foi bastante maior neste cenário de maior contaminação ($\approx 98\%$). A 1 metro de profundidade a eficácia de remoção manteve-se, sendo que o valor de concentração ao fim de 5 anos, para esta medida de remediação (≈ 40.6 mg/L), é similar ao valor de concentração encontrado à mesma profundidade, no mesmo espaço temporal (≈ 40.5 mg/L). A 2 metros de profundidade a eficiência de remoção é superior em comparação com a simulação base, correspondendo a 93% para este cenário comparativamente aos 3%, resultantes do cenário base, sendo que a concentração final, nesta simulação é ainda elevada (≈ 209 mg/L).

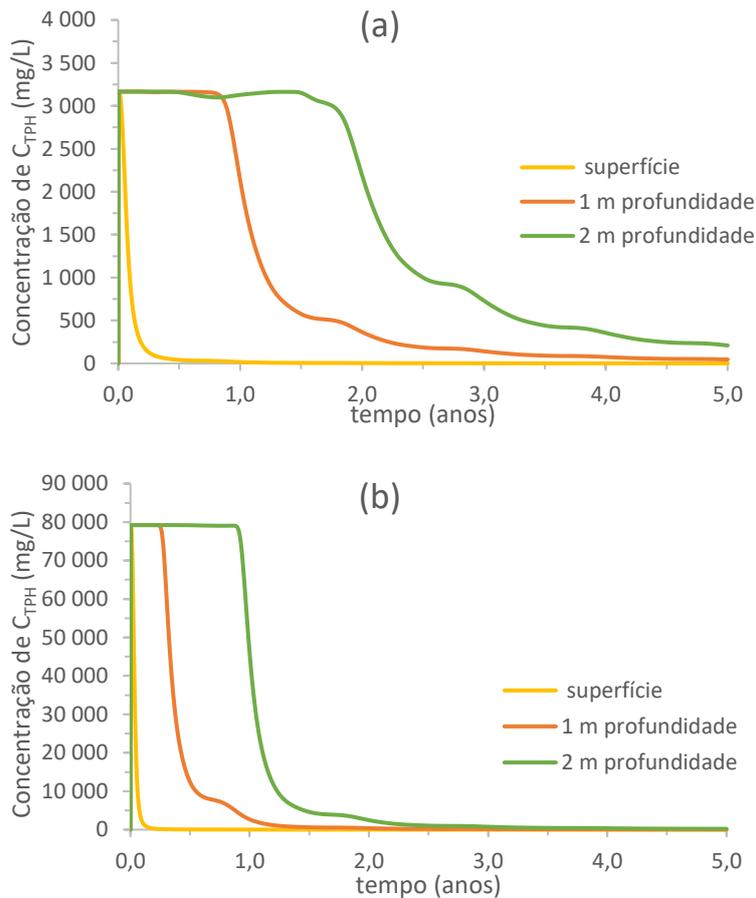


Figura IV.7 Variação da concentração de hidrocarboneto na fase líquida ao longo do tempo. (a) Cenário 10 (b) Cenário 11.

O Cenário 11 expressa concentrações de C_{TPH} mais elevadas, mas comportamentos de remediação idênticos. Neste caso, as concentrações mais elevadas são expressas durante um intervalo de tempo mais curto que o anterior, mas as eficiências de remoção correspondem a um valor próximo de 100%.

À superfície o valor de concentração no dia 1 é $\approx 79\,160$ mg/L, os 5 anos seguintes apresentam valores de concentração idênticos ao cenário base, assim como ao cenário 10, sendo esse valor ≈ 0.48 mg/L. A 1 metro de profundidade acontece algo idêntico ao retratado para a superfície, passando a concentração do dia 1, equivalente a $79\,210$ mg/L, para 46 mg/L ao fim de 5 anos, valor semelhante aos cenários anteriormente simulados. A 2 metros de profundidade a concentração inicial (dia 1) é a mesma observada a 1 m ($79\,210$ mg/L), passando a 212 mg/L após 5 anos.

Na Figura IV.8 verifica-se para o Cenário 10 que a concentração de S_{TPH} , representa um valor de 4.5 g/kg para o dia 1. Esse valor diminui para 0.31 g/kg no final do primeiro ano, atingindo o valor de 0.05 g/kg,

correspondendo a uma remoção de $\approx 99\%$. A 1 metro de profundidade, no final do primeiro ano, a concentração é igual a 3.70 g/kg, diminuindo nos anos seguintes, até atingir o valor de 0.54 g/kg valor idêntico ao encontrado no cenário base (0.51 g/kg). A 2 metros de profundidade, a concentração diminui ligeiramente no primeiro ano (≈ 0.03 g/kg) atingindo o valor de 1.16 g/kg no final dos 5 anos modulados, representando uma remoção de 74.3% da concentração inicial de TPH.

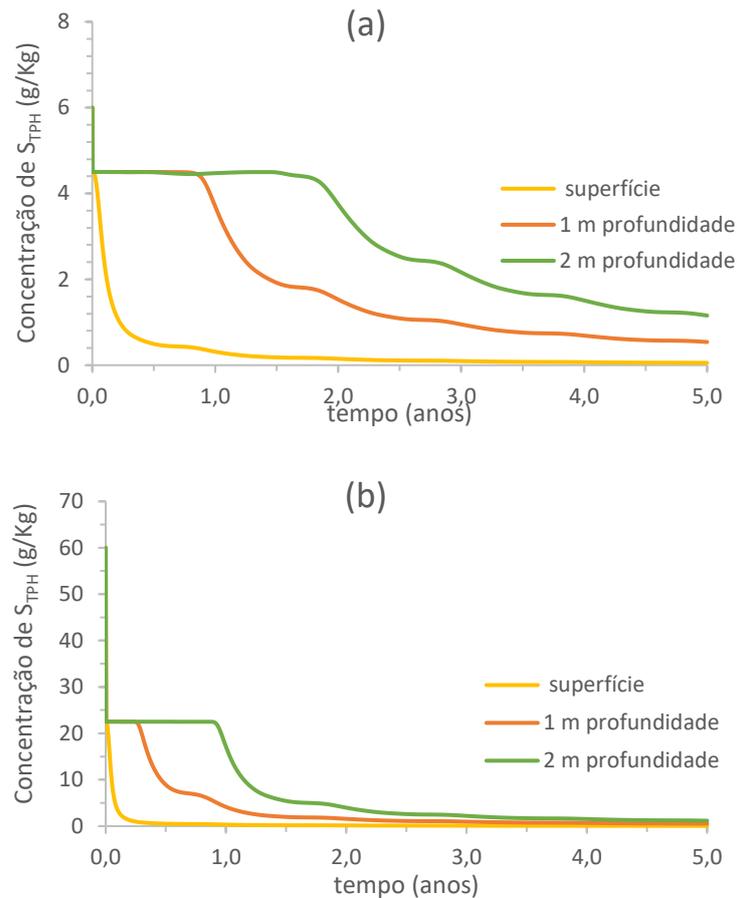


Figura IV.8 Variação da concentração de hidrocarboneto na fase sólida ao longo do tempo. (a) Cenário 10 (b) Cenário 11.

Para o Cenário 11 à superfície, a concentração de S_{TPH} , no dia 1 é de 22.5 g/kg diminuindo para 0.32 g/kg ao fim de um ano. Essa concentração tende a diminuir nos seguintes anos atingindo a mesma concentração (= 0.05 g/kg) verificada nos cenários simulados anteriormente (cenário base e cenário 10)

A 1 metro de profundidade a concentração diminui aproximadamente 18.3 g/kg durante 1 ano. Sendo que, o valor da concentração após 5 anos é igual ao obtido no cenário 10 (= 0.54 g/kg). Estes valores correspondem a uma percentagem de remoção de 98%. A 2 metros de profundidade há uma diminuição de concentração significativa, evidente entre o primeiro e o segundo ano, correspondente a aproximadamente 14 g/kg. Após 5 anos o valor da concentração de TPH na fase sólida é 1.52 g/kg, semelhante ao obtido para o cenário 10 (1.16 g/kg), traduzindo-se numa remoção de 93% do contaminante.

IV.3 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A definição do cenário base e posterior simulação de diversos cenários alternativos permitiu verificar que maiores concentrações dos aceptores de eletrões originam maior diminuição da concentração de TPH (fase sólida e líquida) num intervalo de tempo mais curto.

Através da redução dos aceptores de eletrões consegue-se determinar a biodisponibilidade dos TPH nas fases líquida e sólida. Através da análise dos resultados obtidos para a variação da concentração dos diferentes aceptores de eletrões ao longo do tempo, em simultâneo com a variação da concentração de TPH nas duas fases verifica-se uma diminuição da concentração de TPH coincidente com a diminuição da concentração dos aceptores de eletrões.

Para facilitar a discussão dos resultados, os valores referentes às concentrações de C_{TPH} e S_{TPH} , a diferentes profundidades, na presença dos diferentes aceptores de eletrões, referidos no presente Capítulo podem ser consultados nas Tabelas IV.2 a Tabela IV.7.

Tabela IV.2 Concentração de C_{TPh} na presença de NO_3^- , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respetiva percentagem de remoção

	superfície			1 metro			2 metros		
	Cenário 1 (mg/L)	Cenário 2 (mg/L)	Cenário 3 (mg/L)	Cenário 1 (mg/L)	Cenário 2 (mg/L)	Cenário 3 (mg/L)	Cenário 1 (mg/L)	Cenário 2 (mg/L)	Cenário 3 (mg/L)
1 dia	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75
1 ano	10.64	0.13	0.00	50.84	50.73	20.61	41.34	41.31	40.92
2 anos	1.28	0.00	0.00	51.41	46.72	0.00	44.93	44.92	44.71
3 anos	0.00	0.00	0.00	51.04	45.14	0.00	47.02	47.01	0.00
4 anos	0.00	0.00	0.00	50.53	44.78	0.00	48.57	48.56	0.00
5 anos	0.00	0.00	0.00	40.17	8.35	0.00	50.00	50.09	0.0001
% de remoção	99.99	99.99	99.99	22.38	83.87	99.99	3.38	3.20	99.99

Tabela IV.3 Concentração de S_{TPh} na presença de NO_3^- , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respetiva percentagem de remoção.

	superfície			1 metro			2 metros		
	Cenário 1 (g/kg)	Cenário 2 (g/kg)	Cenário 3 (g/kg)	Cenário 1 (g/kg)	Cenário 2 (g/kg)	Cenário 3 (g/kg)	Cenário 1 (g/kg)	Cenário 2 (g/kg)	Cenário 3 (g/kg)
1 dia	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
1 ano	0.25	0.02	0.00	0.57	0.57	0.00	0.51	0.51	0.51
2 anos	0.07	0.00	0.00	0.57	0.55	0.00	0.54	0.54	0.53
3 anos	0.00	0.00	0.00	0.57	0.54	0.00	0.55	0.55	0.00
4 anos	0.00	0.00	0.00	0.57	0.54	0.00	0.56	0.56	0.00
5 anos	0.001	0.00	0.0001	0.51	0.17	0.00	0.57	0.57	0.0002
% de remoção	99.91	99.90	99.98	11.92	70.25	99.98	1.70	1.62	99.96

Tabela IV.4 Concentração de C_{TPH} na presença de SO_4^{2-} , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.

	superfície			1 metro			2 metros		
	Cenário 4 (mg/L)	Cenário 5 (mg/L)	Cenário 6 (mg/L)	Cenário 4 (mg/L)	Cenário 5 (mg/L)	Cenário 6 (mg/L)	Cenário 4 (mg/L)	Cenário 5 (mg/L)	Cenário 6 (mg/L)
1 dia	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75
1 ano	9.36	0.01	0.00	50.85	50.85	50.85	41.33	41.34	41.37
2 anos	0.80	0.00	0.00	51.44	51.44	0.64	44.94	44.95	44.94
3 anos	0.00	0.00	0.00	51.59	51.55	0.00	47.03	47.03	47.02
4 anos	0.00	0.00	0.00	51.17	43.30	0.00	48.58	48.58	0.00
5 anos	0.00	0.00	0.00	39.70	4.89	0.00	50.00	50.00	0.0004
% de remoção	99.99	99.99	99.99	23.29	90.55	99.99	3.38	3.38	99.99

Tabela IV.5 Concentração de S_{TPH} na presença de SO_4^{2-} , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.

	superfície			1 metro			2 metros		
	Cenário 4 (g/kg)	Cenário 5 (g/kg)	Cenário 6 (g/kg)	Cenário 4 (g/kg)	Cenário 5 (g/kg)	Cenário 6 (g/kg)	Cenário 4 (g/kg)	Cenário 5 (g/kg)	Cenário 6 (g/kg)
1 dia	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
1 ano	0.24	0.00	0.00	0.57	0.57	0.57	0.51	0.51	0.51
2 anos	0.05	0.00	0.00	0.57	0.57	0.05	0.54	0.54	0.54
3 anos	0.00	0.00	0.00	0.57	0.57	0.00	0.55	0.55	0.55
4 anos	0.00	0.00	0.00	0.57	0.53	0.00	0.56	0.56	0.00
5 anos	0.00	0.00	0.00	0.50	0.13	0.00	0.57	0.57	0.001
% de remoção	99.86	99.91	99.94	12.44	76.68	99.88	1.70	1.70	99.83

Tabela IV.6 Concentração de C_{TPH} na presença de Fe^{2+} , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.

	superfície			1 metro			2 metros		
	Cenário 7 (mg/L)	Cenário 8 (mg/L)	Cenário 9 (mg/L)	Cenário 7 (mg/L)	Cenário 8 (mg/L)	Cenário 9 (mg/L)	Cenário 7 (mg/L)	Cenário 8 (mg/L)	Cenário 9 (mg/L)
1 dia	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75	51.75
1 ano	10.81	10.13	2.84	50.60	49.50	40.31	18.86	0.00	0.00
2 anos	2.20	2.13	0.75	51.28	50.03	39.18	33.97	0.00	0.00
3 anos	0.82	0.80	0.33	51.44	50.15	38.11	42.57	5.23	0.00
4 anos	0.38	0.38	0.17	51.16	49.87	38.05	46.47	41.99	0.00
5 anos	0.20	0.19	0.09	40.46	39.71	33.08	49.30	47.54	0.00
% de remoção	99.62	99.63	99.82	21.82	23.27	36.08	4.73	8.14	100.00

Tabela IV.7 Concentração de S_{TPH} na presença de Fe^{2+} , em profundidade, nos diferentes cenários, para o tempo correspondente a 1 dia; 1,2,3,4 e 5 anos, e a respectiva percentagem de remoção.

	superfície			1 metro			2 metros		
	Cenário 7 (g/kg)	Cenário 8 (g/kg)	Cenário 9 (g/kg)	Cenário 7 (g/kg)	Cenário 8 (g/kg)	Cenário 9 (g/kg)	Cenário 7 (g/kg)	Cenário 8 (g/kg)	Cenário 9 (g/kg)
1 dia	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
1 ano	0.25	0.25	0.12	0.57	0.56	0.51	0.35	0.00	0.00
2 anos	0.11	0.11	0.06	0.57	0.57	0.50	0.47	0.00	0.00
3 anos	0.07	0.07	0.04	0.57	0.57	0.49	0.52	0.18	0.00
4 anos	0.05	0.05	0.03	0.57	0.57	0.49	0.55	0.52	0.00
5 anos	0.03135	0.03106	0.02	0.51	0.50	0.46	0.56	0.55	0.00
% de remoção	94.55	94.60	96.89	11.61	12.42	20.07	2.40	4.15	100.00

Observando as concentrações finais de S_{TPH} (fase sólida), à superfície, estas aproximam-se de 0 g/kg para todos os cenários com nitrato e sulfato, como aceitadores de eletrões. Os cenários com Fe^{3+} apresentam uma concentração final de S_{TPH} , à superfície, de aproximadamente 0.03 g/kg. Relativamente à

concentração de hidrocarboneto na fase líquida (C_{TPH}), verificou-se uma concentração final de aproximadamente 0 mg/L para todos os cenários com NO_3^- e SO_4^{2-} , em relação ao Fe^{3+} a concentração final para o cenário 7 e 8 corresponde a 0.2 mg/L, e para o cenário 9 a 0.09 mg/L. Portanto, conclui-se que à superfície a biodegradação é melhorada com a adição de NO_3^- e SO_4^{2-} , e quanto maior a concentração inicial dos aceitadores de elétrons maior a taxa de remoção do hidrocarboneto.

À medida que a profundidade aumenta, a disponibilidade dos aceitadores de elétrons é alterada, o que também resulta na alteração das concentrações de C_{TPH} e S_{TPH} .

Analisando os valores de concentração final ($t=5$ anos), a 1 metro de profundidade para todos os cenários, conclui-se que a concentração de hidrocarboneto na fase sólida (S_{TPH}) é menor para os Cenários 2 e 5, com NO_3^- e SO_4^{2-} como aceitadores de elétrons, respectivamente 0.17 g/kg e 0.13 g/kg. A concentração de C_{TPH} , nos cenários 3 e 6, a 1 metro de profundidade é aproximadamente 0 mg/L com NO_3^- e SO_4^{2-} , apresentando valores de cerca de 40 mg/L para estes dois aceitadores de elétrons nos Cenários 1 e 4, e cerca de 8 mg/L no Cenário 2, e 8 mg/L no Cenário 5. Quanto aos cenários na presença de Fe^{3+} (Cenários 7, 8 e 9), os valores finais foram semelhantes entre si, variando entre 33 e 40 mg/L. Os valores de C_{TPH} obtidos nas simulações realizadas com a menor concentração de aceitador de elétrons (Cenários 1, 4 e 7) foram semelhantes entre si, o mesmo se verificando relativamente aos valores de S_{TPH} .

A 2 m de profundidade, a concentração de S_{TPH} (hidrocarbonetos na fase sólida) é ligeiramente menor na presença de Fe^{3+} , para os três cenários, do que na presença de NO_3^- ou SO_4^{2-} . Os cenários 1, 2, 4 e 5 apresentam uma concentração final de S_{TPH} igual a 0.57 g/kg. O cenário 9 é o que apresenta maior diminuição da concentração, sendo o valor final igual a 0 g/kg, representando uma remoção de 100%. Importa referir que no cenário 3 e 6, na presença de NO_3^- e SO_4^{2-} a concentração final de S_{TPH} é próxima de 0 g/kg, representando uma percentagem de remoção de 99.96%, para o NO_3^- e 99.8%, para o SO_4^{2-} .

A concentração de C_{TPH} a 2 metros de profundidade, ao fim de 5 anos, para os cenários 1, 4 e 5 corresponde a 50 mg/L na presença de NO_3^- e SO_4^{2-} . Na presença de Fe^{2+} a concentração final de hidrocarboneto corresponde a 49.3 mg/L para o cenário 7, e 47.54 mg/L para o cenário 8. Por consequência, as percentagens de remoção, 4.73% para o cenário 7 e 8.14% para o cenário 8, na presença de Fe^{2+} são superiores em comparação com os cenários com adição de NO_3^- (cenário 1) e SO_4^{2-} (cenários 4 e 5) como aceitadores de elétrons, onde a percentagem de remoção foi de 3.38%

Verifica-se, que a 2 metros de profundidade, ao fim de 5 anos, os cenários 3 e 6 atingem concentrações de C_{TPH} de 0.0001 mg/L (cenário 3) e 0.0004 mg/L (cenário 6). Para a mesma profundidade, a concentração de S_{TPH} , ao fim de 5 anos, é de 0.0002 g/kg (cenário 3) e 0.001 g/kg (cenário 6) representando a concentração mínima indisponível à biodegradação e aos processos de mobilidade do contaminante na coluna de solo.

As percentagens de remoção da concentração de C_{TPH} , à profundidade de 2 metros, corresponderam a 99.9 % para os cenários 3 (na presença de NO_3^-) e 6 (na presença de SO_4^{2-}), e a 100% para o cenário 9 (na presença de Fe^{3+}).

A maior parte da remoção dos hidrocarbonetos, para as duas fases, acontece devido a mecanismos físico-químicos, referidos anteriormente. Analisando as curvas de profundidade, verifica-se que as diminuições de concentração à superfície coincidem, no espaço temporal, com o aumento da concentração em profundidade, embora isto não aconteça para os mesmos valores de concentração de hidrocarbonetos, devido à biodegradação existente ao longo do tempo.

No Anexo III encontram-se as Figuras referentes à variação da concentração dos aceitadores de eletrões ao longo do tempo (Figura A.2 até à Figura A.4), podendo observar-se que em relação ao NO_3^- , à superfície, um aumento da concentração após 2 anos para o cenário 1, 1 ano para o cenário 2 e 6 meses para o cenário 3, correspondendo aos intervalos de tempo para remoção de TPH nas duas fases. A 1 metro de profundidade observa-se um aumento da concentração de NO_3^- aos 4 anos para o cenário 2, enquanto no cenário 3, identificam-se dois momentos onde a concentração de TPH diminui, entre os 4 e os 6 meses e após o primeiro ano, coincidindo com os intervalos de tempo de diminuição e aumento da concentração de NO_3^- . A 2 metros de profundidade o aumento da concentração de NO_3^- para o cenário 3 acontece ao fim de 2.3 anos.

Em relação ao SO_4^{2-} à superfície, a concentração aumenta após 2 anos para o cenário 4, e após 6 meses para os cenários 5 e 6. A 1 metro de profundidade, para o cenário 5 a concentração de SO_4^{2-} aumenta em dois momentos, um entre os 4 e os 4.4 anos, e outro após 4.9 anos, em relação ao cenário 6 a concentração de SO_4^{2-} aumenta após 1.8 anos. A 2 metros de profundidade verificam-se, para o cenário 6, dois momentos onde a concentração de SO_4^{2-} aumenta, um entre os 3.4 anos e 3.5 anos, e outro após 3.7 anos.

Em relação à concentração de Fe^{3+} verificam-se vários picos de concentração, para os três cenários. No cenário 7 a oscilação de concentração é mais expressiva entre o primeiro ano, sendo reduzido primeiro o Fe^{3+} existente à superfície. Para o cenário 8 verifica-se a redução de Fe^{3+} à superfície e a 1 metro de profundidade antes do primeiro ano, essa variação da concentração de Fe^{3+} para a curva relativa a 2 metros de profundidade prolonga-se até 2.8 anos. O cenário 9 apresenta uma redução completa de Fe^{3+} para a superfície após 11 meses, para 1 metro de profundidade após 1 ano, e a 2 metros de profundidade após 4.5 anos. O aumento e diminuição de concentração ao longo do tempo, relaciona-se com os diferentes processos de oxidação/redução que poderão ocorrer envolvendo o par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. A diminuição da concentração de Fe^{3+} está também relacionada com o facto deste aceitador de eletrões não entrar de forma permanente na coluna de solo, assim como pela ausência de O_2 , que condiciona o processo de oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} . O Fe^{2+} , que no presente modelo foi definido como um componente dissolvido, é assim arrastado pelo caudal de entrada, através dos mecanismos de transporte. O mesmo não se verifica para o NO_3^- e SO_4^{2-} , porque apresentam uma concentração de entrada constante, promovendo o aumento da concentração destes aceitadores de eletrões, aquando a biodegradação do hidrocarboneto, atingindo valores de concentração final, próximos do valor de concentração de entrada definidos para o NO_3^- e para o SO_4^{2-} .

Comparando os resultados do presente trabalho, com os resultados da literatura, verifica-se que o modelo descreve adequadamente os processos esperados, uma vez que a presença de aceitadores de eletrões em concentrações crescentes (Dou et al., 2011) promove um aumento das taxas de biodegradação (Margesin et al., 2000). Contudo, ressalva-se que a capacidade de biodegradação está associada a diversos fatores como temperatura, humidade e pH, condicionando a predição do processo de biorremediação tendo em conta os parâmetros definidos para o presente estudo (Gogoi et al., 2003).

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

V.1 CONCLUSÕES FINAIS

A biodegradação dos hidrocarbonetos para além de um processo lento, é bastante complexo, devido à multiplicidade de compostos e heterogeneidade do petróleo bruto, e às diversas propriedades físicas que lhes são intrínsecas, tais como, por exemplo, a volatilidade e baixa solubilidade. A dificuldade que os microrganismos poderão apresentar na sua readaptação ao ambiente recentemente contaminado, constitui também uma das causas que torna este processo moroso.

No presente trabalho foi possível concluir que:

- a remoção do hidrocarboneto ao longo do tempo, à superfície, ocorre maioritariamente, devido a processos físico-químicos, tais como os mecanismos de transporte e de adsorção/dessorção, verificando-se uma extensão da pluma de contaminação em profundidade, pela ação do caudal de entrada de água.
- quanto maior a concentração dos aceitadores de eletrões, mais rápida é a biodegradação do hidrocarboneto. À medida que a concentração de TPH nas fases líquida e sólida se aproxima de 0 mg/L ou 0 g/kg, verifica-se um aumento significativo da concentração dos aceitadores de eletrões, comprovando assim a biodegradação, à exceção do Fe^{3+} que apresenta uma diminuição da concentração ao longo do tempo, devido aos mecanismos de transporte que promovem a sua remoção da coluna de solo.
- a adição de NO_3^- , de modo a estimular os processos de desnitrificação, é a estratégia mais eficaz, uma vez que o hidrocarboneto é consumido num intervalo de tempo mais curto (= 2.3 anos), seguida pela adição de SO_4^{2-} (= 3.7 anos) e pela presença de Fe^{3+} (o processo mais lento verificado, = 4.5 anos).
- a variação da concentração de TPH (fase líquida e sólida) apresenta um comportamento na presença de SO_4^{2-} bastante idêntico ao verificado na presença de NO_3^- .

- a adição de Fe^{3+} é a estratégia que apresenta maior percentagem de remoção de TPH à profundidade de 2 metros, ao fim de 5 anos, sendo a mesma igual a 100%.
- a concentração de TPH nas fases líquida e sólida a 2 metros de profundidade aproxima-se de 0.0001 mg/L e 0.0002 g/kg no cenário 3, no cenário 6 corresponde a 0.0004 mg/L e 0.001 g/kg, no cenário 9 (na presença de Fe^{3+}) a concentração é igual a 0 mg/L e 0 g/kg. Demonstrando a existência de uma concentração residual do contaminante indisponível à biodegradação nos cenários 3 e 6.

V.2 PERSPETIVAS FUTURAS

Como trabalho futuro, recomenda-se o desenvolvimento de um estudo que contorne algumas limitações presentes neste modelo. Uma das limitações mais impactantes, prende-se à incerteza associada a algumas variáveis fundamentais para o modelo, tais como constantes de adsorção. A complexidade do petróleo, dificulta a definição do melhor composto a utilizar no modelo, assim como a existência de literatura muito direcionada para compostos mais aromáticos como os BTEX, representando uma limitação na obtenção de constantes referidas na bibliografia para outro tipo de compostos como o hexadecano, inicialmente pensado para este modelo. No futuro poderão ser desenvolvidos modelos matemáticos que integrem diferenciadamente hidrocarbonetos alifáticos (de cadeia longa) e hidrocarbonetos aromáticos, permitindo uma comparação de degradação entre eles, em função do tempo de biodegradação.

As características físico-químicas do local em estudo integram outra das limitações. Recomenda-se o desenvolvimento de um modelo capaz de integrar diversos processos e variáveis para diferentes tipos de solos (arenosos, argilosos e com maior percentagem de matéria orgânica), onde a ativação das variáveis e processos seria efetuada de acordo com o tipo de solo contaminado.

A adição de matéria orgânica no solo, seria outro fator a considerar, tendo em conta que através de ciclos metabólicos de biodegradação anaeróbia, promoveria a formação de co-substratos, como acetato, assim como através da última etapa da biodegradação anaeróbia da matéria orgânica (metanogénese) promoveria o aumento da concentração de metano (produto resultante da decomposição anaeróbia da

matéria orgânica) no solo, proporcionando o crescimento da biomassa que, por consequência, aumentaria a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo.

Alguma literatura relacionada com hidrocarbonetos de petróleo, sugere a utilização de biosurfactantes como catalisador da biodegradação. A inclusão de processos biológicos capazes de produzir biosurfactantes seria interessante para a simulação, de forma a prever a taxa de biodegradação dos hidrocarbonetos na presença deste tipo de biomassa, assim como o tempo de degradação, permitindo uma análise comparativa dos resultados obtidos, com este tipo de bactérias e sem as mesmas.

BIBLIOGRAFIA

- Abdelbagi, H., Ahmed, M. (2017). Fractional distillation of fuel from mixed plastic waste. (December 2016).
- Agamuthu, P., Tan, Y. S., Fauziah, S. H. (2013). Bioremediation of Hydrocarbon Contaminated Soil Using Selected Organic Wastes. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.094>
- Alleoni, L., Camargo, O. A., Casagrande, J. C. (1998). Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. (January). <https://doi.org/10.1590/S0103-90161998000300005>
- Alves, M. E., Lavorenti, A., 2004, Sulfate adsorption and its relationships with properties of representative soils of the São Paulo State, Brazil, *Geoderma* 118 (2004) pp. 89–99.
- Banat, F. A., Al-bashir, B., Al-asheh, S., Hayajneh, O. (2000). Adsorption of phenol by bentonite. 107, 391–398.
- Bender, M., Conrad R. (1993). Kinetics of methane oxidation in oxic soils. *Chemosphere* (26), 1-4, 687-696. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90453-C](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90453-C)
- Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A. (1979) *Soil chemistry*. New York: John Wiley and Sons. 329p
- Bruice, P. Y. (2004). *Organic chemistry*. 6^aed. Upper Saddle River, NJ: Pearson/Prentice Hall.
- Chen, M., Xu, P., Zeng, G., Yang, C., Huang, D., Zhang, J. (2015). Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons , petroleum , pesticides , chlorophenols and heavy metals by composting : Applications , microbes and future research needs. *Biotechnology Advances*, 33(6), 745–755. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.05.003>
- Coates, J. D., Bhupathiraju, V. K., Achenbach, L. A., Mcinerney, M. J., Lovley, D. R. (2001). *chappellei* and *Geobacter grbiciae* , three new , strictly anaerobic , dissimilatory Fe (III) -reducers. 335182, 581–588.

- Costa, C. N. (2015). Solos Contaminados - O Problema e as Soluções de Remediação SOLOS CONTAMINADOS O Problema e as Soluções de Remediação Brochura Técnica. (January 2016). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4103.6887>
- Costa, Joaquim Botelho (1999). Caracterização e Constituição do Solo. 6ªed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
- Das, K., Mukherjee, A. K. (2007). Crude petroleum-oil biodegradation e Y ciency of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* strains isolated from a petroleum-oil contaminated soil from North-East India. 98, 1339–1345. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.032>
- Dexter, A. R. (1988). Advances in characterization of soil structure, In Soil and Tillage Research, Volume 11, 3–4, 199-238. [https://doi.org/10.1016/0167-1987\(88\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0167-1987(88)90002-5), Consultado em 21/05/2019
- Dittrich, M., Wehrli, B., Reichert, P. (2009). Lake sediments during the transient eutrophication period : Reactive-transport model and identifiability study. 220, 2751–2769. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2009.07.015>
- Dou, J., Li, S., Cheng, L., Ding, A., Liu, X., Yun., Y (2010) The Enhancement of Naphthalene Degradation in Soil by Hydroxypropyl- β -cyclodextrin, *Procedia Environmental Sciences*, Volume 10, 26-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.006>
- E. Voudrias, F. Fytianos and E. Bozani (2002). Sorption Description isotherms of Dyes from aqueous solutions and Waste Waters with Different Sorbent materials, *Global Nest, The Int. J4(1)*,75-83
- Ferreira, A. I., Martins, G., Cavaleiro, A. J. (2016). Biorremediação de solos contaminados com hexadecano : modelação matemática como ferramenta para avaliação de cenários alternativos.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- George A. Olah, Árpád Molnár (2003) *Hydrocarbon Chemistry*. 2ªed, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

- Gödeke, S., Vogt, C., Schirmer, M., 2008, Estimation of Kinetic Monod Parameters for Anaerobic Degradation of Benzene in Groundwater, *Environ. Geol.* 55, pp. 423 – 431. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-007-0988-z>
- Godleads Omokhagbor, Prekeyi Tawari Fufeyin, Samson Eruke Okoro, I. E. (2015). Bioremediation, Biostimulation and Bioaugmentation. *International Journal of Environmental Bioremediation and Biodegradation*, 3 (1), 28–39. <https://doi.org/10.12691/ijebb-3-1-5>
- Gogoi, B. K., Dutta, N. N., Goswami, P., Mohan, T. R. K. (2003). A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site. 7, 767–782.
- Hamby, D. M. (1994). A review of techniques for parameter sensitivity analysis of environmental models. (c), 135–136.
- Heron, G., Crouzet, C., Bourg, A. C. M., Christensent, T. H. (1994). (15), 1698–1705.
- Hu, F., Xu, C., Li, H., Li, S., Yu, Z., Li, Y., He, X. (2015). Soil & Tillage Research Particles interaction forces and their effects on soil aggregates breakdown. *Soil & Tillage Research*, 147, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.11.006>
- ITOPF. (2019). Oil Tanker Spill Statistics 2018.
- Lacasa, E., Moliterni, E., Rodríguez, L., Villaseñor, J. (2016). Science of the Total Environment Kinetic modelling of a diesel-polluted clayey soil bioremediation process. In *Science of the Total Environment*, The (Vol. 557–558). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.074>
- Langmuir, D. (1997). Aqueous environmental. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Bayan_Hussien/post/how_pH_is_related_to_metal_solubility_in_solution_Is_there_anyway_to_compare_metal_solubility_in_acidic_and_basic_solutions/attachment/5aace3ecb53d2f0bba589203/AS%3A605106244423680%401521279979315/do
- Lepsch, Igo F. (2010) *Formação e conservação dos solos* – 2^a ed.
- Marchant, R., Sharkey, F. H., Banat, I. M., Rahman, T. J., Perfumo, A. (2006). The degradation of n - hexadecane in soil by thermophilic geobacilli. 56, 44–54. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2006.00061.x>
- Margesin, R., Zimmerbauer, A., Schinner, F. (2000). Monitoring of bioremediation by soil biological

- activities. 40 (April 1999), 339–346.
- Mariano, R., Federal, U., Pernambuco, R. De. (2016). *Ecologia e Manejo de Patógenos Radiculares em Solos Tropicais*.
- Martins, G., Ribeiro, D.C., Pacheco, D., Cruz, J.V., Cunha, R., Gonçalves, V., Nogueira, R., Brito, A.G. (2008) Prospective scenarios for water quality and ecological status in Lake Sete Cidades (Portugal): the integration of mathematical modelling in decision processes. *Applied Geochemistry*, 23, (2008) 2171-2181.
- Mateus, A. (2008). *Solo: a pele da Terra*. Departamento de Geologia Da FCUL, Lisboa, 45 pp. Retrieved from <http://geologia.fc.ul.pt/documents/163.pdf>
- Meyer, D., Beker, S. A., Bücken, F., Peralba, M. do C. R., Guedes Frazzon, A. P., Osti, J. F., Bento, F. M. (2014). Bioremediation strategies for diesel and biodiesel in oxisol from southern Brazil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 95 (PB), 356–363. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.026>
- Mielki, G., Novais, R., Ker, J. C., Vergutz, L., Franco de Castro, G. (2015) Iron availability in tropical soils and Iron uptake by plants. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 2016;40:e0150174.
- Mohan, S., Karthikeyan, J. (1997). Removal of lignin and tannin color from aqueous solution by adsorption on to activated carbon solution by adsorption on to activated charcoal, *Environ. Pollut.* 97, pp.183-187
- Morales, A. R., Paniagua-Michel, J. (2014). Bioremediation of Hexadecane and Diesel Oil is Enhanced by Bioremediation & Biodegradation Bioremediation of Hexadecane and Diesel Oil is Enhanced by Photosynthetically Produced Marine Biosurfactants. (July). <https://doi.org/10.4172/2155-6199.S4-00>
- Morgan, R. P. C. (1995) *Soil Erosion and Conservation – 2^a ed.*
- Nzila, A. (2018). Current Status of the Degradation of Aliphatic and Aromatic Petroleum Hydrocarbons by Thermophilic Microbes and Future Perspectives. 1–23. <https://doi.org/10.3390/ijerph15122782>
- Ojewumi, M. E., Emetere, M. E., Babatunde, D. E., Okeniyi, J. O. (2017). *In Situ Bioremediation of Crude Petroleum Oil Polluted Soil Using Mathematical Experimentation*. 2017.

- Rabus, R., Jarling, R., Lahme, S., Kühner, S., Heider, J., Widdel, F., Wilkes, H. (2011). Co-metabolic conversion of toluene in anaerobic n -alkane-degrading bacteria. 13, 2576–2586. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2011.02529.x>
- Raina M.Maier, Ian L. Pepper, Charles P Gerba (2000). Environmental Microbiology, San Diego, Calif Libraries Australia, pp 391.
- Ribeiro, D., Martins, G., Rodrigues, A. C., Cunha, J., Brito, A. G., Nogueira, R. (2003). REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS : MODELAÇÃO DA ADSORÇÃO DE NUTRIENTES NO SOLO. 1–12.
- Ritz, K., Young, I. (2004). Interactions between soil structure and fungi. *Mycologist*, 18(2), 52-59. doi:10.1017/S0269915X04002010
- Shi, W., Liu, J., Du, Z., Song, Y., Chen, C., Yue, T. (2009). Geoderma Surface modelling of soil pH. *Geoderma*, 150(1–2), 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.01.020>
- Stams, A. J. M., Dijk, J.B., Dijkema, C., Plugge, C.M. (1993) Growth of syntrophic propionate-oxidizing bacteria with fumarate in the absence of methanogenic bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 1114–1119.
- Suarez, M. P., Rifai, H. S. (1999). Biodegradation rates for fuel Hydrocarbons and Chlorinated Solvents in groundwater. *Bioremediation Journal*, 3(4), 337–362. <https://doi.org/10.1080/10889869991219433>
- Ujowundu, C. O., Kalu, F. N., Nwaoguikpe, R. N., Kalu, O. I., Ihejirika, C. E., Nwosunjoku, E. C., Okechukwu, R. I. (2018). Biochemical and Physical Characterization of Diesel Petroleum Contaminated Soil in Southeastern Nigeria Biochemical and Physical Characterization of Diesel Petroleum Contaminated Soil in Southeastern Nigeria. (November 2011).
- Uzukwu, C., Dionisi, D. (2017). Comparison of the Biodegradation of n-alkanes and Readily Biodegradable Substrates Using Open Mixed Culture under Aerobic , Anoxic and Anaerobic Conditions. 5(2), 65–76. <https://doi.org/10.12691/ijebb-5-2-5>
- Wise, W. R., Molz, F. J., Benefield, L. D. (1994). Modeling biodegradation of residual petroleum in a saturated porous column. 30(12), 3313–3325.
- Yanbo, W., Langenhoff, A., Cavaleiro, A. J. (2015). Effects of Adsorption on Biodegradation of Petroleum in Soil. Department of Environmental Technology, Wageningen UR, NL.

van Liedekerke M, Prokop G, Rabl-Berger S, Kibblewhite M, Louwagie G. Progress in the management of contaminated sites in Europe. Report EUR 26376 EN. JRC Reference Reports. 2014; Publications Office of the European Union, Luxembourg.
<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC85913/lbna26376enn.pdf>

Varenes, A. (2003) Produtividade dos Solos e Ambiente, Escolar Editora, Lisboa.

ANEXO I - Cálculo dos valores μ_{max} obtidos em laboratório.

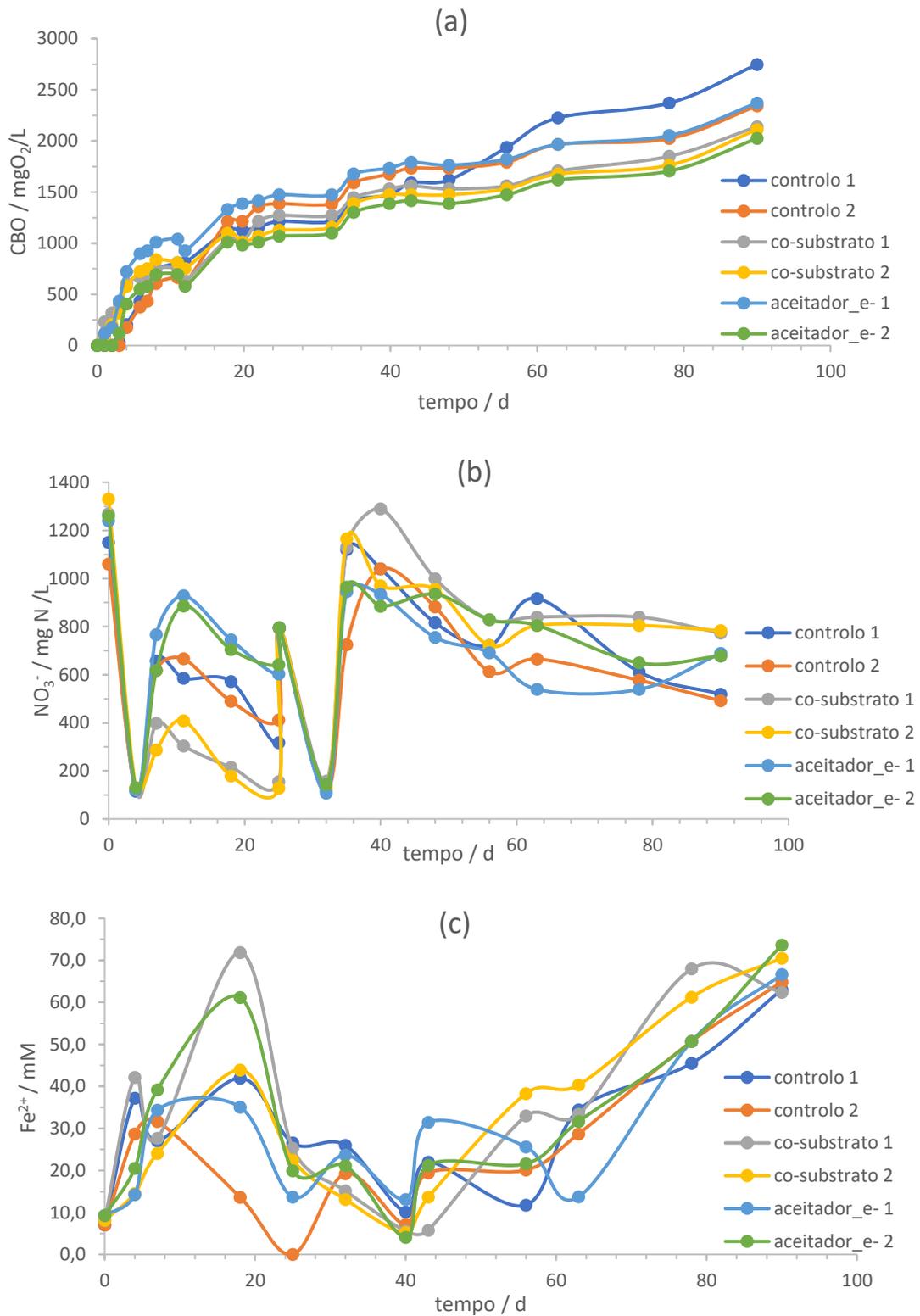


Figura A.1 (a) Taxa de conversão da CBO ao longo do tempo; (b) Taxa de conversão do NO₃ ao longo do tempo; (c) Taxa de conversão do Fe²⁺ ao longo do tempo.

- CBO

A partir dos gráficos correspondentes às médias da carência bioquímica de oxigênio (CBO), dos três ensaios obteve-se as equações das respectivas retas.

Tabela A.1 Equações das retas obtidas através dos dados laboratoriais para a CBO, e respectivos coeficientes de correlação

Ensaio	Equação da reta	R ²
Controlo	$y = 23.126x + 749.79$	0.9915
Aceitador_e	$y = 14.512x + 923.2$	0.9447
Co-substrato	$y = 14.644x + 996.19$	0.9624

Considerando a equação de biodegradação do hidrocarboneto na presença de O₂, apresentada no Capítulo III, Tabela III.1 Descrição da estequiometria envolvida nos processos de biodegradação do C₁₆H₃₄, sabe-se que por cada mole de C₁₆H₃₄ são consumidas 24.5 moles de O₂, então o valor de declive da reta, corresponde à taxa de biodegradação do hidrocarboneto na presença de oxigênio, dividido pelo fator estequiométrico de correção (24.5). Resultando assim no valor de μ_{max} obtido em laboratório, apresentados na Tabela II.2, do Capítulo II.

- NO₃⁻

Os valores de μ_{max} foram obtidos pelo mesmo método descrito no ponto acima, sendo que as retas obtidas se apresentam descritas na Tabela seguinte.

Tabela A.2 Equações das retas obtidas através dos dados laboratoriais para a NO_3^- , e respectivos coeficientes de correlação

Ensaio	Equação da reta	R^2
Controlo	$y = -2.4306x + 343.18$	0.8374
Aceitador_e	$y = -1.3692x + 277.55$	0.7143
Co-substrato	$y = -1.6533x + 329.76$	0.6531

Considerando a equação de biodegradação do hidrocarboneto na presença de NO_3^- , apresentada na Tabela III.1 no Capítulo III, sabe-se que por cada mole de $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ são consumidas 19.6 moles de NO_3^- . Os valores dos declives apresentam-se negativos devido à tendência negativa que as retas apresentam, pelo consumo do aceitador de eletrões. Tornando este valor de declive positivo, e dividindo o mesmo pelo fator estequiométrico de conversão (19.6), são obtidos os respetivos valores μ_{max} apresentados na Tabela II.2, do Capítulo II.

- Fe^{2+}

Os valores μ_{max} para Fe^{2+} , obtiveram-se pela mesma forma que os anteriores, tendo em conta, desta vez, a equação de biodegradação do hidrocarboneto na presença de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. As equações das respetivas retas encontram-se na Tabela A.3.

Tabela A.3 Equações das retas obtidas através dos dados laboratoriais para o Fe II, e respectivos coeficientes de correlação.

Ensaio	Equação da reta	R ²
Controlo	$y = 57.417x - 1782.8$	0.9191
Aceitador_e-	$y = 59.123x - 1764.9$	0.853
Co-substrato	$y = 72.278x - 2421.9$	0.9544

No Capítulo III, Tabela III.1 Descrição da estequiometria envolvida nos processos de biodegradação do C₁₆H₃₄, verificamos que por cada mole de C₁₆H₃₄ são consumidas 98 moles de Fe(OH)₃, então ao valor do declive das retas dividiu-se pelo fator estequiométrico de conversão (98), de forma a obter o valor de μ_{max} correspondente.

ANEXO II

O cálculo da estequiometria dos processos é efetuado tendo em conta a massa molecular relativa de cada um dos componentes da equação, tornando os balanços de massa dos reagentes iguais ao dos produtos da reação. Considerou-se $C_5H_7NO_2$ como a única constituição química dos microrganismos sendo eles: aeróbios, desnitrificantes, redutores de sulfato, redutores de ferro amorfo e metanogénicos. Obtendo-se a massa molar de:

$$M(C_5H_7NO_2) = 113 \text{ gDM.mol}^{-1}$$

As restantes variáveis, inseridas no modelo desenvolvido no programa AQUASIM, encontram-se na Tabela A.4.

Tabela A.4 Variáveis dependentes inseridas no modelo.

Variáveis de Fórmula				
Nome	Descrição	Expressão	Valor	Unidades
K_cresc_X_aero	Constante de crescimento dos microrganismos aeróbios	$K_{cresc_X_aero_20}^{beta_X_aero(T-20)}$	-	h^{-1}
K_cresc_X_desn	Constante de crescimento dos microrganismos desnitrificantes	$K_{cresc_X_desn_20}^{beta_X_desn(T-20)}$	-	h^{-1}
K_cresc_X_red_Fe(III)	Constante de crescimento dos microrganismos redutores de ferro (III)	$K_{cresc_X_red_Fe(III)_20}^{beta_X_red_Fe(III)(T-20)}$	-	h^{-1}
K_cresc_X_red_sulf	Constante de crescimento dos microrganismos redutores de sulfato	$K_{cresc_X_red_sulf_20}^{beta_X_red_sulf(T-20)}$	-	h^{-1}
K_cresc_X_met	Constante de crescimento dos microrganismos metanogénicos	$K_{cresc_X_met_20}^{beta_X_met(T-20)}$	-	h^{-1}
K_morte_X_aero	Constante de morte dos microrganismos aeróbios	$K_{morte_X_aero_20}^{beta_X_aero(T-20)}$	-	h^{-1}

Variáveis de Fórmula

Nome	Descrição	Expressão	Valor	Unidades
K_morte_X_desn	Constante de morte dos microrganismos desnitrificantes	$K_morte_X_desn_20^{beta_X_desn(T-20)}$	-	h ⁻¹
K_morte_X_red_Fe(III)	Constante de morte dos microrganismos redutores de ferro (III)	$K_morte_X_red_Fe(III)_20^{beta_X_red_Fe(III)(T-20)}$	-	h ⁻¹
K_morte_X_red_sulf	Constante de morte dos microrganismos redutores de sulfato	$K_morte_X_red_sulf_20^{beta_X_red_sulf(T-20)}$	-	h ⁻¹
K_morte_X_met	Constante de morte dos microrganismos metanogénicos	$K_morte_X_met_20^{beta_X_met(T-20)}$	-	h ⁻¹
Seq_freundlich_C16H34	Isotérmica de Freundlich para o hexadecano	if C_C16H34>C_crit then KF_C16H34*C_C16H34^alfa_hexa else KF_C16H34*C_crit^alfa_hexa*C_C16H34/C_crit endif	-	mg/kg
Seq_freundlich_oil	Isotérmica de Freundlich para o óleo de motor	if C_oil>C_crit then KF_oil*C_oil^alfa_oil else KF_oil*C_crit^alfa_oil*C_oil/C_crit endif	-	mg/kg
Seq_freundlich_NO3	Isotérmica de Freundlich para o nitrato	if C_NO3>C_crit then KF_NO3*C_NO3^alfa_NO3 else KF_NO3*C_crit^alfa_NO3*C_NO3/C_crit endif	-	mg/kg
Seq_freundlich_SO4	Isotérmica de Freundlich para o sulfato	if C_SO4>C_crit then KF_SO4*C_SO4^alfa_SO4 else KF_SO4*C_crit^alfa_SO4*C_SO4/C_crit endif	-	mg/kg
umax_hexa_O2	Constante de degradação do hexadecano na presença de oxigénio	$umax_hexa_O2_20^{beta_X_aero(T-20)}$	-	d ⁻¹
umax_hexa_NO3	Constante de degradação do hexadecano na presença de nitrato	$umax_hexa_NO3_20^{beta_X_desn(T-20)}$	-	d ⁻¹
umax_hexa_Fe(III)	Constante de degradação do hexadecano na presença de ferro (III)	$umax_hexa_Fe(III)_20^{beta_X_red_Fe(III)(T-20)}$	-	d ⁻¹

Variáveis de Fórmula

Nome	Descrição	Expressão	Valor	Unidades
umax_hexa_SO4	Constante de degradação do hexadecano na presença de sulfato	$umax_hexa_SO4_20^{beta_X_red_sulf(T-20)}$	-	d ⁻¹
umax_hexa_CH4	Constante de degradação do hexadecano na presença de metano	$umax_hexa_CH4_20^{beta_X_met(T-20)}$	-	d ⁻¹
umax_oil_O2	Constante de degradação do óleo de motor na presença de oxigênio	$umax_oil_O2_20^{beta_X_aero(T-20)}$	-	d ⁻¹
umax_oil_NO3	Constante de degradação do óleo de motor na presença de nitrato	$umax_oil_NO3_20^{beta_X_desn(T-20)}$	-	d ⁻¹
umax_oil_Fe(III)	Constante de degradação do óleo de motor na presença de ferro (III)	$umax_oil_Fe(III)_20^{beta_X_red_Fe(III)(T-20)}$	-	d ⁻¹
umax_oil_SO4	Constante de degradação do óleo de motor na presença de sulfato	$umax_oil_SO4_20^{beta_X_red_sulf(T-20)}$	-	d ⁻¹
umax_oil_CH4	Constante de degradação do óleo de motor na presença de metano	$umax_oil_CH4_20^{beta_X_met(T-20)}$	-	d ⁻¹

Tabela A.5 Variáveis de Programa

Nome	Descrição	Unidades
t	tempo	d
Z	Profundidade da coluna de solo	m

ANEXO III

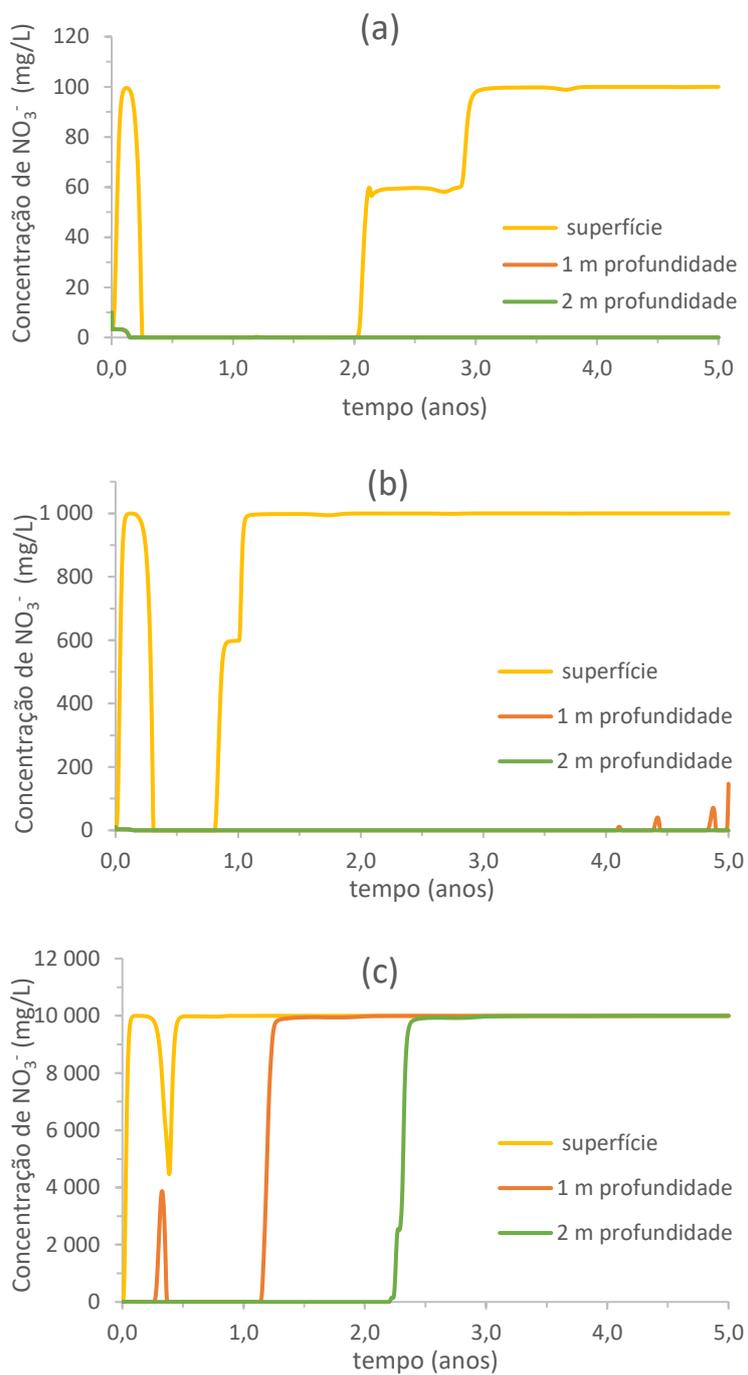


Figura A.2 Variação da concentração de NO_3^- ao longo do tempo. (a) Cenário 1; (b) Cenário 2; (c) Cenário 3.

A Figura A.2 representa a variação da concentração de NO_3^- ao longo do tempo para os Cenários 1,2 e 3. Verifica-se para o Cenário 1 à superfície que a concentração de nitrato diminui passando de 3.3 mg/L do dia 1 para 0.1 mg/L após 2 anos. A concentração de nitrato, após 2 anos volta a aumentar, atingindo um valor $\approx 100\text{mg/L}$.

A 1 metro de profundidade a concentração de nitrato é igual a 0 mg/L ao longo dos 5 anos. A mesma diminuição verifica-se nos 2 metros de profundidade.

No Cenário 2 a concentração de nitrato no dia 1 é de 3.5 mg/L aumentando no primeiro ano para ≈ 600 mg/L. A concentração tende a aumentar ao longo dos anos, representando um valor final (após 5 anos) de 1 000 mg/L.

A 1 metro de profundidade a concentração do dia 1 é de 3.31 mg/L, reduzindo para 0 mg/L durante os primeiros 4 anos. Entre o quarto e o quinto ano a concentração aumenta para 147 mg/L.

A concentração a 2 metros de profundidade reduz de 3.31 mg/L do dia 1, para 0 mg/L até ao final.

Relativamente ao Cenário 3 à superfície a concentração de nitrato no primeiro dia é de 5.64 mg/L aumentando até 9 999 mg/L durante o primeiro ano. Mantendo-se a concentração de nitrato entre o segundo e o quinto ano, em 10 000 mg/L.

A 1 metro de profundidade a concentração reduz-se para 0 mg/L no primeiro ano, aumentando para 9 979 mg/L no segundo ano. Há um ligeiro aumento até ao terceiro ano, mantendo-se o valor de concentração em 9 999 mg/L até ao final.

A 2 metros de profundidade a concentração de nitrato inicia em 3.31 mg/L reduzindo para 0 mg/L nos 2 primeiros anos, voltando a aumentar para 9 974 mg/L no terceiro ano até 9 998 mg/L no final.

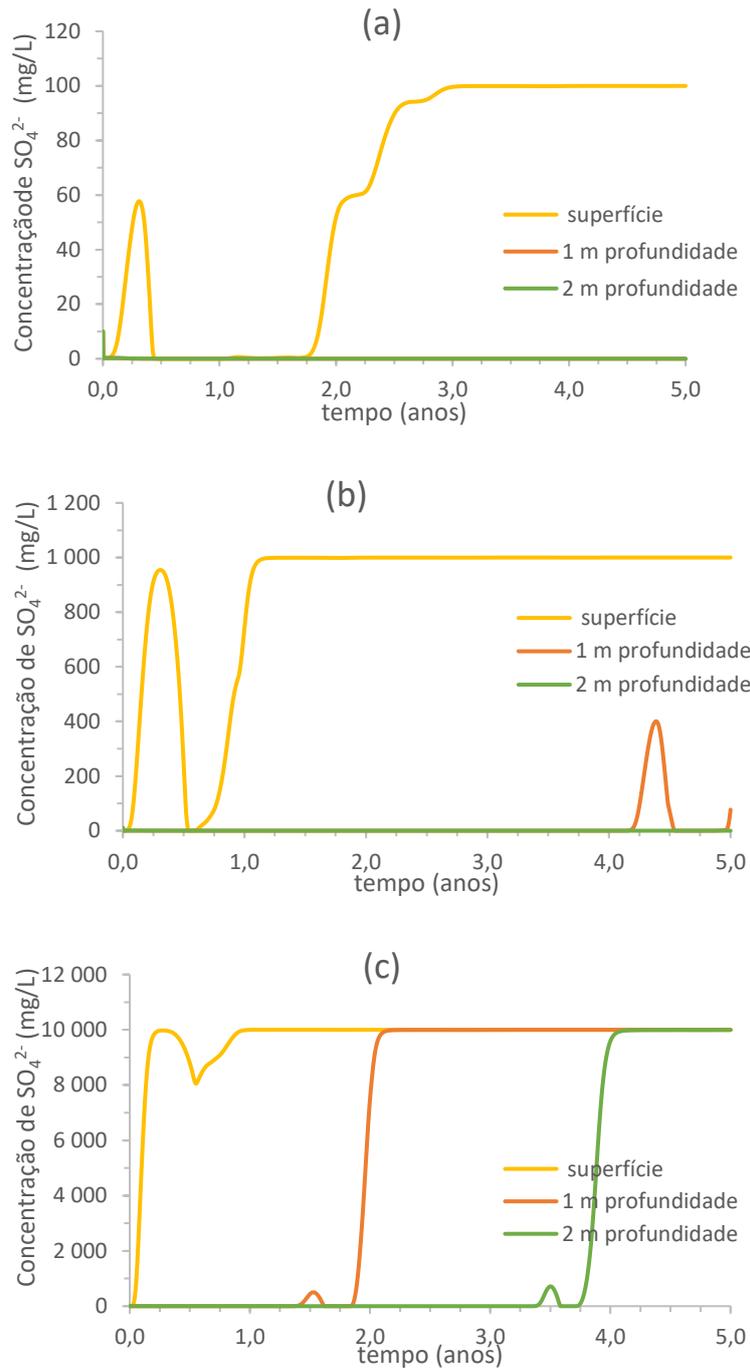


Figura A.3 Variação da concentração de SO_4^{2-} ao longo do tempo. (a) Cenário 4; (b) Cenário 5; (c) Cenário 6.

A Figura A.3 representa a variação da concentração de SO_4^{2-} ao longo do tempo para os Cenários 4,5 e 6. No Cenário 4 a concentração de SO_4 , à superfície, sofre uma diminuição de 0.25 mg/L até 0.01 mg/L durante o primeiro ano. Entre o final do primeiro ano e o terceiro há um aumento para uma concentração igual a 99.61 mg/L de SO_4 mantendo-se aproximadamente este valor (= 99.98 mg/L) até ao final.

A 1 metro de profundidade a concentração reduz de 0.25 mg/L a 0 mg/L durante os 5 anos. Verifica-se igual situação a 2 metros de profundidade.

À superfície, para o Cenário 5 a concentração aumenta entre o dia 1 (= 0.25 mg/L) e o primeiro ano (= 740.4 mg/L). Nos anos seguintes, a concentração continua a aumentar até atingir o valor de 1 000 mg/L.

A 1 metro de profundidade, a concentração após o dia 1 passa de 0.25 mg/L a 0 mg/L durante os 4 primeiros anos. Nos primeiros meses do 4º ano, verifica-se um pico de concentração \approx 400 mg/L. No quinto ano a concentração atinge o valor de \approx 77 mg/L.

A 2 metros de profundidade a concentração reduz de 0.25 mg/L no dia 1 para 0 mg/L até ao final.

Para o Cenário 6, à superfície, verifica-se um aumento de concentração de 0.26 mg/L até 9 997 mg/L durante os primeiros meses, havendo uma diminuição da concentração, equivalente a 1 500mg/L, voltando a aumentar a partir do início do primeiro ano, até ao final, onde a concentração é de 10 000 mg/L.

A 1 metro de profundidade observa-se que a concentração inicial é de 0 mg/L, apresentando um ligeiro aumento (\approx 334 mg/L) próximo do primeiro ano e meio. A concentração volta a aumentar ainda antes dos dois anos, até atingir uma concentração de \approx 9 900 mg/L. A concentração de SO_4 aumenta ligeiramente entre o segundo e o quinto ano, atingindo um valor final de 10 000 mg/L.

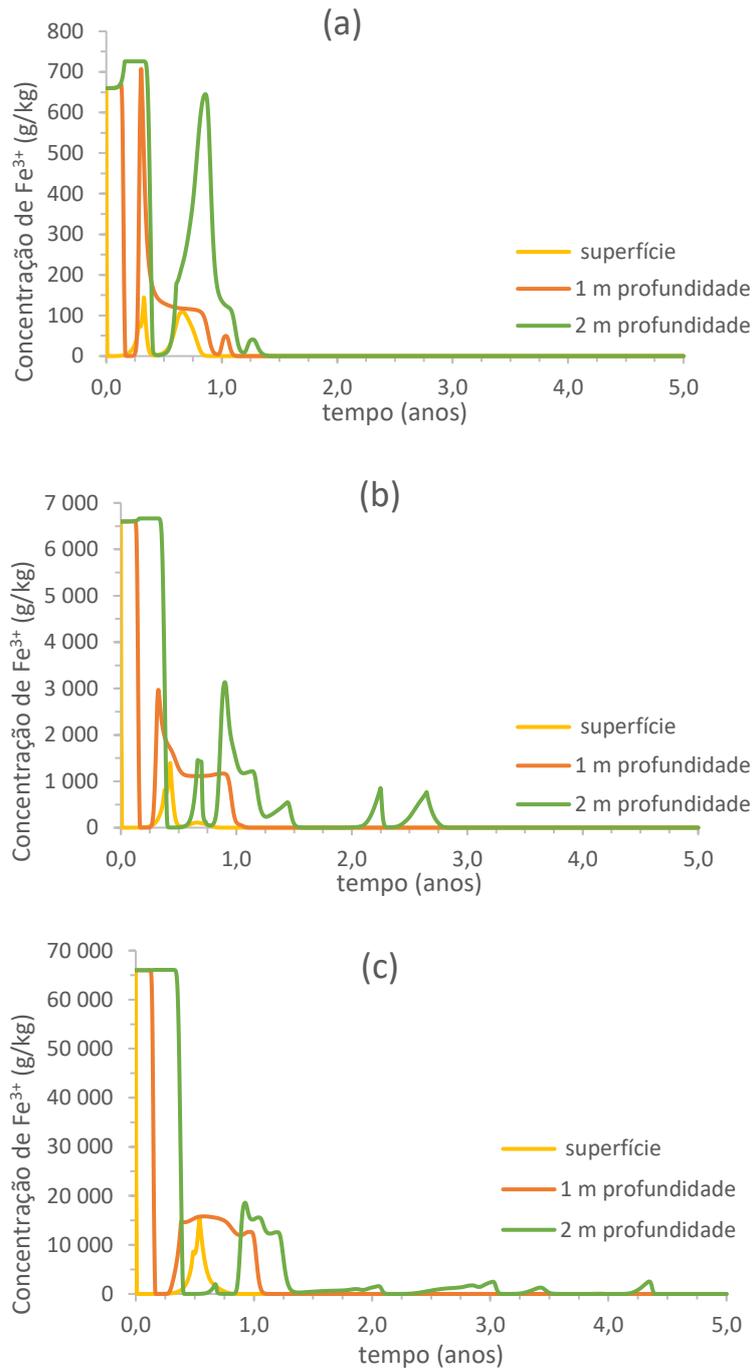


Figura A.4 Variação da concentração de Fe^{3+} ao longo do tempo. (a) Cenário 7; (b) Cenário 8; (c) Cenário 9.

A Figura A.4 representa a variação da concentração de Fe^{3+} ao longo do tempo para os Cenários 7, 8 e 9. Analisando a concentração de Fe^{2+} à superfície, no Cenário 7, verifica-se que a concentração diminui drasticamente após o dia 1, passando de 660 g/kg para 0 g/kg nos primeiros 4 dias. Durante o primeiro ano verificam-se dois picos com concentrações próximas de 109 g/kg voltando a concentração a ser igual a 0 g/kg até ao final.

A 1 metro de profundidade, a concentração mantém-se nos 660 g/kg nos primeiros dias. Esta curva apresenta dois picos de concentrações entre os 660 g/kg e os 700 g/kg durante o primeiro ano após o derrame. A concentração no final do primeiro ano volta a ser 0 g/kg, embora apresente um ligeiro aumento nos meses seguintes (≈ 44 g/kg), voltando a ser 0 g/kg até ao final.

A concentração de Fe^{3+} no Cenário 8, à superfície diminui nos primeiros dias de 6 600 g/kg até 0 g/kg, este valor volta a aumentar até ≈ 815 g/kg, voltando a diminuir até 0 g/kg, mantendo-se assim até ao final dos 5 anos.

A 1 metro de profundidade a concentração mantém-se inicialmente nos 6 600 g/kg, descendo até 0.11 g/kg, depois de atingir esse valor, volta a aumentar até $\approx 2 900$ g/kg. Após os primeiros 6 meses, a concentração volta a diminuir, sendo que só depois do primeiro ano é que se torna inferior a 1 g/kg.

A 2 metros de profundidade a concentração mantém-se nos 6 600 g/kg durante os primeiros 4 meses, até atingir uma concentração mínima de 2.6 g/kg. Após esse ponto a concentração tende a aumentar até ≈ 1460 g/kg. O maior pico encontra-se antes do primeiro ano, onde a concentração de Fe^{2+} atinge um valor de 3 135 g/kg. Entre o primeiro e o terceiro ano verifica-se uma oscilação da concentração num intervalo inferior a $\approx 1 500$ g/kg. Entre o terceiro e o quinto ano a concentração é de 0 g/kg.

Em relação ao Cenário 9, à superfície verifica-se o início de uma concentração de Fe^{2+} correspondente a 66 000 g/kg, baixando para 0 g/kg após 3 dias. A concentração volta a aumentar até os 15 660 g/kg, após essa concentração volta a diminuir para 0 g/kg até ao final.

A 1 metro de profundidade a concentração tende a baixar nos primeiros dias até ≈ 0.11 g/kg. sensivelmente 2 meses depois, a concentração volta a aumentar até 15 810 g/kg, este valor mantém-se durante alguns meses, começando a diminuir acentuadamente após o 1º ano, atingindo 0 g/kg até ao final.

A 2 metros de profundidade, observa-se uma diminuição da concentração até 2.9 g/kg (\approx 5 meses), aumentando a partir desse ponto até um máximo de 18 580 g/kg. Essa concentração diminui gradualmente ao longo do tempo. Analisando os valores de concentração correspondentes ao 2º, 3º, 4º e 5º ano, obtemos as respectivas concentrações 1 312 g/kg; 2 349 g/kg; 0.68 g/kg; 2.48 g/kg; comprovando as oscilações das concentrações verificadas na Figura A.4.