



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

ESTUDO DE BIORREMEDIAÇÃO APLICADA EM ÁREAS CONTAMINADAS POR
HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO

LUCAS GABRIEL COUTO BRAGA

BELO HORIZONTE

2018

LUCAS GABRIEL COUTO BRAGA

ESTUDO DE BIORREMEDIAÇÃO APLICADA EM ÁREAS CONTAMINADAS POR
HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para
obtenção do título de Engenheiro Ambiental e
Sanitarista.

Orientador: Prof. Dr. Evandro Carrusca de Oliveira

BELO HORIZONTE

2018

BRAGA, Lucas Gabriel Couto

S ---

Estudo de biorremediação aplicada em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo / Lucas Gabriel Couto Braga. – Registro: 2018

46f; 31 cm

Orientador: Prof. Dr. Evandro Carrusca de Oliveira

Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental e Sanitária) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018.

1. Biorremediação. 2. Hidrocarbonetos. 3. Áreas contaminadas. I. Oliveira, Evandro Carrusca de. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. III. Estudo de biorremediação aplicada em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo.

CDD -----

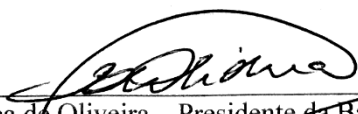
LUCAS GABRIEL COUTO BRAGA

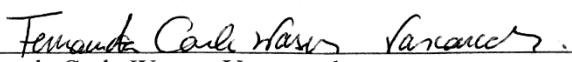
ESTUDO DE BIORREMEDIAÇÃO APLICADA EM ÁREAS CONTAMINADAS
POR HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO

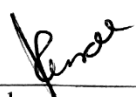
Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais como
requisito parcial para a obtenção do título
de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Data de Aprovação: 30/11/2018

Banca Examinadora:


Evandro Carrusca de Oliveira – Presidente da Banca Examinadora
Prof. Dr. – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais


Fernanda Carla Wasner Vasconcelos
Prof. Dra – Centro Universitário UNA


Patrícia Sueli de Rezende
Prof. Dra – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

RESUMO

BRAGA, L. G. C. *Estudo de biorremediação aplicada em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo*. 2018. 46f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

A indústria do petróleo impacta o solos, ar, água superficiais e subterrâneas, através da exploração, refino, transporte, armazenamento, derrames e vazamentos. O avanço deste mercado favorece o crescimento econômico das nações envolvidas, porém é um alerta para a integridade do meio ambiente. É crescente o número de áreas contaminadas, entretanto, em muitas delas o gerenciamento e o tratamento não é implementado. Uma das diversas alternativas em desenvolvimento é o tratamento destas áreas contaminadas por processos biológicos baseados na biodegradabilidade do contaminante, uma remediação biológica, que no presente estudo, será tratado como biorremediação, que tem, comprovada eficiência na degradação de compostos tóxicos ao ser humano. O método possui grande potencial de sucesso no Brasil, tendo em vista as condições favoráveis a técnica que o país oferece, principalmente no parâmetro temperatura. Este trabalho tem como objetivo, abordar a eficácia da aplicação da técnica de biorremediação em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo tendo como referência resultados obtidos da literatura especializada. As principais legislações vigentes que auxiliam o processo de gerenciamento de áreas contaminadas relacionadas com o processo de biorremediação também são abordadas. A identificação do contaminante é de grande valia pois favorece o entendimento dos processos de migração e fases de uma pluma de contaminação, possibilitando assim entender o comportamento desta pluma e quais os procedimentos mais indicados a serem adotados. Foram abordados os fatores hidrogeológicos e geológicos essenciais para uma biorremediação eficiente, seguido das principais etapas de um gerenciamento de áreas contaminadas. As diferentes técnicas de biorremediação expõem diversas peculiaridades específicas para cada tratamento, com variações na duração dos processos, custo-benefício associado, diferentes estímulos para a microbiota, entre outros. Em síntese, foi possível apresentar estudos que mostram a biorremediação com margens de eficiência em torno de 90%, mostrando também alguns casos que não obtiveram sucesso. Outro ponto importante é a necessidade de estudos prévios a implementação das técnicas, visto que são muitas as variáveis capazes de influenciar no resultado do tratamento.

Palavras-chave: Biorremediação. Hidrocarbonetos. Petróleo. Áreas contaminadas

ABSTRACT

BRAGA, L. G. C. *Biorremediation study applied in areas contaminated by hydrocarbones derived from petroleum* 2018. 46p. Monograph (Graduate) - Department of Environmental Science and Technology, Federal Center of Technological Education of Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

The petroleum industry impacts the soil, air, surface water and groundwater through exploration, refining, transportation, storage, spills and leaks. The advance of this market favors the economic growth of the nations involved, but it is an alert for the integrity of the environment. The number of contaminated areas is increasing, however, in many of them management and treatment is not implemented. One of several alternatives under development is the treatment of these areas contaminated by biological processes based on the biodegradability of the contaminant, a biological remediation, which in the present study, will be treated as bioremediation, which has proven efficiency in the degradation of toxic compounds to humans. The method has great potential for success in Brazil, considering the favorable conditions the technique offers the country, mainly in the temperature parameter. This work aims to address the efficacy of the bioremediation technique in areas contaminated by petroleum - derived hydrocarbons, based on results obtained from the specialized literature. The main current legislation that assist the process of management of contaminated areas related to the bioremediation process are also addressed. The identification of the contaminant is of great value because it favors the understanding of the migration processes and the phases of a contamination plume, thus making it possible to understand the behavior of this plume and which procedures are most suitable to be adopted. Essential hydrogeological and geological factors were addressed for efficient bioremediation, followed by the main steps of managing contaminated areas. The different techniques of bioremediation expose several specific peculiarities for each treatment, with variations in the duration of the processes, associated cost-benefit, different stimuli for the microbiota, among others. In summary, it was possible to present studies that show bioremediation with efficiency margins around 90%, also showing some cases that were not successful. Another important point is the need for previous studies to implement the techniques, since many variables are capable of influencing the treatment outcome.

Keywords: Bioremediation. Hydrocarbons. Petroleum. Contaminated areas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do composto Benzeno (C ₆ H ₆)	8
Figura 2: Tolueno, Etilbenzeno e Xileno	10
Figura 3: Fórmulas estruturais dos 16 HAP de maior interesse	11
Figura 4: Exemplo esquemático das fases de contaminação.....	13
Figura 5: Fluxograma das etapas do gerenciamento de áreas contaminadas	19
Figura 6: Sistema Landfarming	23
Figura 7: Exemplo de biopilhas	25
Figura 8: Sistema de extração de vapor do solo	26
Figura 9: Sistema conjugado com SVE e Air sparging	27
Figura 10: Esquema de funcionamento da biorremediação eletrocínética.....	30
Figura 11: Esquema representando os mecanismos da fitorremediação.....	32

LISTA DE TABELAS

Quadro 1: Principais vantagens e desvantagens da fitorremediação	31
Quadro 2: Comparação entre os resultados de técnicas de remediação de hidrocarbonetos, em um período aproximado de 20 anos	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA – Atenuação natural acelerada

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

BTX – Benzeno, tolueno e xileno

CERH – Conselho Estadual de Recursos Hídricos

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CMA – Concentrações máximas aceitáveis

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

COT – Carbono orgânico total

COV – Compostos orgânicos voláteis

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente

GAC – Gerenciamento de áreas contaminadas

HAP – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

N₂ – Nitrogênio

NAPL – Líquido de fase não aquosa (do inglês, *Non-aqueous Phase Liquid*)

O₂ – Oxigênio

pH – Potencial Hidrogeniônico

PLA – Padrões legais aplicáveis

Ppb – Partes por bilhão

Ppm – Partes por milhão

SVE – Extração de vapor do solo (do inglês, *Soil vapor extraction*)

TEX – Tolueno, etilbenzeno e xileno

TPH – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (do inglês, *Total petroleum hydrocarbons*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Legislação Brasileira	4
3.2 Caracterização do poluente: gasolina e óleo diesel	6
3.3 Efeitos do etanol na gasolina	7
3.4 Ecotoxicidade, avaliação e detecção de uma contaminação	7
3.4.1 Benzeno (C ₆ H ₆).....	8
3.4.2 Tolueno (C ₇ H ₈), Etilbenzeno (C ₈ H ₁₀) e Xileno (C ₈ H ₁₀).....	9
3.4.3 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	10
3.5 Comportamento do contaminante	12
3.5.1 Fases do processo de transporte dos hidrocarbonetos.....	12
3.5.2 Migração dos contaminantes	13
3.6 Biorremediação de ambientes contaminados	14
3.6.1 Fatores hidrogeológicos e geológicos que favorecem a biorremediação	14
3.7 Biodegradação microbiana	16
3.8 Gerenciamento de áreas contaminadas	17
3.9 Técnicas de biorremediação	19
3.9.1 Atenuação natural	20
3.9.2 Bioestimulação.....	20
3.9.3 Bioaugmentação.....	21
3.9.4 <i>Landfarming</i>	22
3.9.5 Compostagem	23
3.9.6 Biopilhas.....	24

3.9.7 Extração de vapor do solo (SVE), <i>Bioventing</i> e <i>Air sparging</i>	25
3.9.8 Biorreatores.....	28
3.9.9 Biorremediação eletrocinética	29
3.9.10 Fitorremediação	30
3.11 Inovações da remediação biológica de solos	32
4 METODOLOGIA	34
5 APLICAÇÕES E COMPARAÇÕES	35
5.1 Atenuação natural, Bioestimulação e Bioaugmentação	35
5.2 <i>Landfarming</i>, Compostagem e Biopilhas	37
5.3 Vapor do solo (SVE), <i>bioventing</i> e <i>air sparging</i>.....	39
5.4 Biorreatores	40
5.5 Biorremediação eletrocinética.....	41
5.6 Fitorremediação.....	42
5.7 Comparativo entre algumas das técnicas.....	43
6 CONCLUSÃO E PROPOSTA DE CONTINUIDADE.....	45
7 REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados constituem uma das principais fontes energéticas usada no mundo. A sua exploração, produção, transporte, comercialização e utilização em larga escala ocasionam diversos impactos ambientais no solo, água e ar decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e armazenamento (DA SILVA *et al.*, 2016).

Como a maioria dos tanques de armazenamento são subterrâneos, torna-se mais difícil a realização de manutenções, monitoramentos e aferições de possíveis vazamentos e contaminações (DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA LOUREIRO, 1998). Os vazamentos ocorrem principalmente devido à degradação microbiana (biocorrosão), interna ou externa, do próprio material da estrutura dos tanques de armazenamento, o que resulta em uma série de impactos ambientais graves (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

Após um acidente como vazamentos ou derramamentos existem algumas legislações que funcionam como instrumento na tentativa de minimizar e reduzir os danos e recuperar a área, como a Resolução CONAMA nº 420/2009, Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938/1981) e, até mesmo legislações do âmbito estadual, como a Lei nº 13.577/2009 de São Paulo, a Deliberação Normativa COPAM nº 108, de 24 de maio de 2007 e a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010 ambas de Minas Gerais.

Tanto a gasolina quanto o óleo diesel apresentam em sua composição os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e os BTEX, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (MAZZUCO, 2004; MORALES, 2008). Estas substâncias são os mais prejudiciais em casos de contaminações por combustíveis porque são lipossolúveis e apresentam toxicidade mesmo em baixas concentrações, com ação depressora do sistema nervoso central (DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA LOUREIRO, 1998). Além disso, a gasolina no Brasil é comercializada em uma mistura com etanol, o que pode contribuir no processo de solubilização dos componentes BTEX e, conseqüentemente, a um aumento na mobilidade da pluma de contaminação. (CORSEUIL; MARINS, 1997; DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA LOUREIRO, 1998).

Em contato com o solo e a água subterrânea, o contaminante pode se comportar de diferentes maneiras a partir das propriedades físicas e químicas tanto do meio em que se encontra, quanto do próprio contaminante e, assim, migrar pelas zonas saturadas e não saturadas, gerando as fases líquida residual, líquida livre, a fase dissolvida e de vapor, uma vez

que, cada estágio promove uma diferente configuração no solo e na água (FERNANDES, 1997; OLIVEIRA, 1992; MARIANO, 2006).

Como alternativa para tratar solos e águas subterrâneas contaminadas por vazamentos de derivados de petróleo em postos de combustíveis, o processo de biorremediação se destaca por ser uma tecnologia de implantação simples e de baixo custo, pode ser realizada no próprio local contaminado, evitando custos com transportes, além de ser um mecanismo biológico o que evita o risco associado com resíduos sintéticos perigosos (BAKER; HERSON, 1994). A eficácia da biorremediação é influenciada por diversos fatores, portanto, para sua aplicação são necessários estudos prévios. A biodegradação é o ponto forte para o sucesso da técnica, por ser o principal mecanismo para a redução da concentração dos contaminantes (JACQUES *et al.*, 2010). O uso de microrganismos e seus processos metabólicos podem conduzir à total mineralização, resultando na eliminação permanente dos contaminantes.

Antes da implantação de quaisquer técnicas de biorremediação, é necessário o gerenciamento de área contaminada conforme estabelecido pelo Resolução CONAMA nº 420/2009. O gerenciamento contém basicamente a confirmação da contaminação seguido da reabilitação da área para o uso pretendido (IPT, 2014).

As tecnologias de biorremediação podem ser *in situ*, no local da contaminação, ou *ex situ*, externo ao local da contaminação. Como biorremediação *in situ*, pode-se citar a atenuação natural, bioaugmentação, bioestimulação, fitorremediação, *landfarming*. Como *ex situ*, a compostagem, biopilhas e biorreatores (BOOPATHY, 2000; JACQUES *et al.*, 2007). Alguns autores consideram a atenuação natural como uma das principais biotecnologias, quando for possível sua implantação, porque esta é de baixo investimento e operação, é eficaz, e pode ser usada para grandes volumes de solo, caracterizada também como biorremediação passiva (JACQUES *et al.*, 2007; ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). É válido ressaltar que outras técnicas de remediação para contaminações por hidrocarbonetos derivados de petróleo são mais complexas. Salienta-se que, o fator crítico para se definir a técnica de biorremediação mais apropriada é a biodegradabilidade do contaminante (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Abordar a eficácia da aplicação da técnica de biorremediação em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo, tendo como referência resultados obtidos na literatura especializada.

2.2 Objetivos específicos

- Descrever o funcionamento das técnicas de biorremediação.
- Levantar os principais fatores que atuam sobre a biorremediação, considerando as várias classes de contaminantes.
- Identificar as metodologias mais utilizadas pela biorremediação em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo.
- Comparar resultados práticos presentes da literatura especializada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Legislação Brasileira

O Brasil possui leis para a proteção ambiental que servem para regulamentar, fiscalizar e aplicar multas e punições em quem não respeitar o ecossistema. Este conjunto de leis abrange a esfera federal, e também estaduais e municipais. As leis funcionam como um instrumento de amparo capazes de auxiliar as decisões dos órgãos responsáveis e, para isso, existem três leis eficazes para os mais diversos casos de impactos ambientais. São elas:

- ❖ Lei nº 6.938/81 – Política Nacional do Meio Ambiente
 - Entre os vários objetivos, destaca-se a recuperação de áreas degradadas, que é obrigatória ao poluidor, em conjunto com a responsabilidade de ressarcimento pelos danos causados ao meio ambiente e a terceiros, independentemente da existência de culpa.
 - Delimita, define e estabelece os bens a se proteger.
 - Assegura ao Ministério Público as ações de responsabilidade civil e criminal por danos causados ao meio ambiente.
- ❖ Lei nº 9605/98 – Lei de Crimes Ambientais
 - “Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências.”
- ❖ Lei nº 7.347/85 – Lei da Ação Civil Pública
 - Disciplina a ação civil pública de responsabilidade por danos causados ao meio-ambiente em que poderia ser usado ou pelo Ministério Público ou pelo cidadão comum para assim, submeter o poluidor a ressarcir ou a recuperar os referidos impactos ambientais decorrentes da área contaminada.

As leis apresentadas (Política Nacional do Meio Ambiente, Lei de Crimes Ambientais e Lei da Ação Civil Pública) não são específicas para gerenciamento de áreas contaminadas, porém são os instrumentos mais eficientes para a resolução deste tipo de impacto ambiental até a chegada da Resolução CONAMA nº 420 de 2009.

A Resolução CONAMA nº 420 de 2009 “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.” Isto significa que a Resolução visa prevenir a contaminação do subsolo

e das águas subterrâneas que são bens públicos e reservas estratégicas para o abastecimento e o desenvolvimento ambientalmente sustentável, através de um direcionamento com procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas. O gerenciamento de áreas contaminadas tornou-se factível com adoção de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos por ela causados, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas. A proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, a fim de garantir a manutenção da sua funcionalidade ou, de maneira corretiva, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos. É válido lembrar que a obrigação pela restauração ou recuperação da área se faz através da Política Nacional do Meio Ambiente. A CONAMA nº 420/09 estabelece uma diretriz nacional, portanto, no âmbito estadual também existem legislações para o gerenciamento de áreas contaminadas como em São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. São elas respectivamente: Lei nº 13.577, de 08 de Julho 2009; Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010 e Resolução CONEMA nº 44 de 14 de Dezembro de 2012.

A Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM, 2017) registra que Minas Gerais possui 655 áreas contaminadas cadastradas em todo o território, uma vez que, o maior número de empreendimentos com áreas contaminadas corresponde aos postos de combustíveis (76%), incluindo o comércio varejista de combustíveis e revendedores no estado de Minas Gerais. A origem principal da contaminação vem de vazamentos ou infiltrações de produtos no solo e subsolo, somando 83% do total, provenientes principalmente, dos sistemas de armazenamento dos combustíveis. A Resolução CONAMA nº 273 de 29 de Novembro de 2000, “Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição”. Todo o empreendimento e sistemas de armazenamento para compostos derivados de petróleo e outros combustíveis, são classificados como empreendimentos potencialmente ou parcialmente geradores de poluição e acidentes ambientais, e devem passar pelo processo de licenciamento ambiental. Considerando que os vazamentos podem contaminar corpos d’água subterrâneos e superficiais, o solo e o ar; ocasionar riscos de explosões, uma vez que este tipo de estabelecimento se localiza em áreas de alta densidade demográfica; o aumento significativo do número de vazamentos devido à falta de treinamento dos profissionais, manutenção inadequada, sistemas e equipamentos obsoletos; a ausência e/ou uso inadequado de sistemas confiáveis para a detecção de vazamento, já que a maioria dos tanques de armazenamentos são subterrâneos. Para a complementação da

CONAMA nº 273 no estado de Minas Gerais, a Deliberação Normativa COPAM nº 108, de 24 de maio de 2007, estabelece os procedimentos para o licenciamento ambiental de postos revendedores, postos de abastecimento, instalações de sistemas retalhistas e postos flutuantes de combustíveis e dá outras providências, auxiliando e enfatizando a necessidade e o cuidado ambiental para com os estabelecimentos revendedores de combustíveis.

Outra legislação importante é a Resolução CONAMA nº 463, de 29 de julho de 2014 “Dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação”, isto é, esta Resolução é responsável por cuidar dos produtos ou agentes de processo físico, químico ou biológico voltados à recuperação de ecossistemas contaminados e ao tratamento de efluentes e resíduos decorrentes de acidentes com vazamentos de substâncias potencialmente poluidoras, incluindo petróleo e seus derivados e prevê cautela por parte dos produtores, importadores, exportadores, comercializadores em sua utilização, em linha com os padrões regulatórios aplicáveis, harmonizando seu emprego à necessária proteção ao meio ambiente.

3.2 Caracterização do poluente: gasolina e óleo diesel

A gasolina e o óleo diesel são compostos alcançados a partir da destilação e craqueamento do petróleo em seu processo de refinamento. Abrangem uma mistura complexa de mais de 200 tipos de hidrocarbonetos, porém a composição exata é variável em função da fonte do petróleo extraído (MORALES, 2008). A gasolina apresenta em sua formação, hidrocarbonetos mais leves que variam em cadeias de 5 a 12 átomos de carbono, enquanto o óleo diesel possui como característica, hidrocarbonetos mais pesados diversificados em cadeias de 6 a 22 átomos de carbono. Assim, a gasolina apresenta menor viscosidade, e maior solubilidade e volatilidade em relação ao óleo diesel. Em conjunto, estes fatores garantem à gasolina maior mobilidade no solo, logo, um potencial de impacto ambiental mais relevante que o óleo diesel (DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA LOUREIRO, 1998).

Os BTEX são os hidrocarbonetos mais preocupantes constituintes da gasolina e óleo diesel, são conhecidos por serem os mais solúveis, e representam as substâncias de maior interesse para os processos de biorremediação de solos contaminados (DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA LOUREIRO, 1998; MORALES, 2008). Estes compostos possuem toxicidade crônica, mesmo em baixas concentrações, da ordem de parte por bilhão (ppb) e são fortes depressores do sistema nervoso central. O mais conhecido e mais tóxico é o benzeno, que é uma substância comprovadamente cancerígena, mesmo com uma ingestão em baixas concentrações, e pode causar até a morte em casos de altas concentrações em curtos períodos.

Em uma situação de contaminação, a concentração dissolvida em água pode chegar a 30.000 ppb (DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA LOUREIRO, 1998).

3.3 Efeitos do etanol na gasolina

No Brasil, existem dois tipos básicos de gasolinas comercializadas: gasolina A, sem adição de etanol anidro, que é vendida pelos produtores e importadores, e a gasolina C, com adição de etanol, que é vendida aos postos de combustíveis e encaminhada ao consumidor final tendo a seguinte proporção atual, 73% gasolina e 27% etanol anidro (ANP, 2018).

A solubilidade efetiva em água de um composto orgânico particular presente na gasolina ou em uma mistura de líquidos de fase não aquosa (NAPL - do inglês, *Non-aqueous Phase Liquid*) pode aumentar se a esta gasolina for misturada com compostos oxigenados tais como álcoois e éteres. Em um derramamento, a gasolina entra em contato com a água subterrânea, o álcool existente neste combustível, sendo completamente miscível em água, formará uma pluma de contaminação na água subterrânea. A grande concentração do etanol poderá facilitar a mudança dos BTEX para a fase aquosa, logo, colaborando com a solubilidade dos hidrocarbonetos no aquífero, este procedimento recebe o nome de co-solvência. Com o efeito da co-solvência, a magnitude do impacto ambiental poderá aumentar significativamente, uma vez que representará uma mobilidade maior aos contaminantes, atingindo assim, grandes áreas. A co-solvência também aumenta a massa de contaminantes o que deixariam os processos de remediação mais caros (CORSEUIL; FERNANDES, 1999).

A mistura de etanol e gasolina representa um problema grave para o meio ambiente, que pode ser: a solubilização dos compostos BTEX de forma a aumentar a mobilidade dos mesmos na dispersão no solo e nas águas, a biodegradação do etanol pode ser feita em preferência aos BTEX e consumir a parcela do oxigênio necessária para a degradação dos hidrocarbonetos e, finalmente, o etanol pode ser inibidor ou tóxico aos organismos degradadores dos BTEX. A presença do etanol na gasolina simboliza uma necessidade de adaptações das práticas de remediação, levando em conta a especificidade da gasolina brasileira (CORSEUIL; MARINS, 1997; DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA LOUREIRO, 1998).

3.4 Ecotoxicidade, avaliação e detecção de uma contaminação

A partir da ocorrência ou suspeita de uma contaminação, é importante realizar análises químicas para fornecer informações sobre a presença, concentração e variabilidade dos contaminantes no solo e na água subterrânea. Para acidentes com derivados de petróleo a

distinção entre os diversos compostos existentes, pode se apresentar de modo bastante complexo. O método mais convencional é a utilização do índice de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH, *Total Petroleum Hydrocarbons*), porém este indicador não é capaz de fornecer informações qualitativas sobre os compostos presentes, tão pouco prever de maneira eficaz os possíveis efeitos nocivos dos contaminantes aos seres vivos, uma vez que, a biodisponibilidade e a diversidade de poluentes apresentam notável variação, em conjunto as características ambientais únicas de cada área atingida (FINOTTI; CAICEDO; RODRIGUEZ, 2001; SEABRA, 2005).

O que normalmente é feito para o estabelecimento de padrões avaliativos é selecionar algumas substâncias, as mais perigosas, as mais tóxicas, as mais inflamáveis, as carcinogênicas e analisar as respectivas amostras adotando desta forma um critério como fator de segurança e de comparação (FINOTTI; CAICEDO; RODRIGUEZ, 2001). Porém, o estabelecimento somente dos níveis de contaminação são insuficientes quando se necessita recuperar uma área ou um corpo hídrico. Nestes processos, os testes ecotoxicológicos têm aplicação nas avaliações de risco ambiental de sítios contaminados, no controle da eficiência de processos de remediação de solos e na avaliação do potencial ecotoxicológica de solos tratados, como pré-requisito para o seu uso futuro (SEABRA, 2005). Entretanto, para a escolha correta do teste, é necessário o conhecimento dos atributos do contaminante e do meio físico responsável pelo transporte e destino das substâncias. Em seguida, será apresentada uma breve lista dos compostos normalmente escolhidos em casos de contaminações por combustíveis, principalmente, gasolina e óleo diesel.

3.4.1 Benzeno (C₆H₆)

O benzeno (Figura 1) é um composto líquido volátil, inflamável, transparente, incolor e altamente tóxico, com odor característico. É considerado como a substância mais tóxica e carcinogênica presente nos combustíveis derivados de petróleo, no qual, a gasolina é a maior fonte de benzeno (DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA LOUREIRO, 1998; FINOTTI; CAICEDO; RODRIGUEZ, 2001).

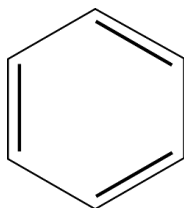


Figura 1: Fórmula estrutural do composto Benzeno (C₆H₆)

Fonte: ALINGER, [s.d.].

Em contato com o solo, grande parte do benzeno irá evaporar. O mesmo apresenta características de baixa tendência em adsorver à matéria orgânica, portanto se define como um poluente de alta mobilidade. Em conjunto com a evaporação, parte infiltra no solo sendo capaz de atingir a água subterrânea. Se derramado na água, a evaporação também ocorrerá de maneira rápida. Tem pouca tendência em adsorver aos sedimentos, em bioacumular ou em hidrolisar. Na atmosfera, a remoção pode ser através de sua solubilização em água pluvial retornando aos solos ou para os mananciais pela precipitação (FINOTTI; CAICEDO; RODRIGUEZ, 2001).

A exposição humana ao benzeno ocorre especialmente pelo ar contaminado em locais próximos aos postos revendedores de combustíveis, pelo tráfego intenso de veículos automotores e na contaminação das águas subterrâneas, em que, muitas vezes a fonte são os tanques de armazenamento subterrâneos (FINOTTI; CAICEDO; RODRIGUEZ, 2001). O contato com o benzeno pode causar dores de cabeça, confusão, perda de consciência, irritação moderada nos olhos e pele, a exposição também pode causar câncer e má formação de fetos (OMS, 2018). Segundo o Ministério da Saúde, a Portaria nº 2.914 de 2011 a concentração alvo para o benzeno na água de abastecimento, equivale a $5\mu\text{g.L}^{-1}$.

3.4.2 Tolueno (C_7H_8), Etilbenzeno (C_8H_{10}) e Xileno (C_8H_{10})

O tolueno, etilbenzeno e xileno (TEX), juntamente com o benzeno, fazem parte dos compostos chamados BTEX. São os principais componentes monoaromáticos encontrados em muitos produtos do petróleo e, frequentemente, são encontrados na água subterrânea como resultado de vazamento e derramamentos. Da mesma maneira que o benzeno, os TEX são geralmente compostos tóxicos e possuem grande mobilidade em água, em função da sua alta solubilidade, também são inflamáveis, incolores, voláteis e de odor característico (DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA LOUREIRO, 1998; MAZZUCO, 2004).

Apesar do BTEX ser biodegradável, o benzeno possui grande estabilidade estrutural o que torna sua a degradação mais difícil dependendo das condições do ambiente (aeróbicas ou anaeróbicas). Entretanto, em relação à estabilidade estrutural, os compostos TEX degradam com maior facilidade no ambiente anaeróbico; porém, o benzeno é de difícil degradação no sistema de água subterrânea, nessas mesmas condições (JOHNSON *et al.*, 2003 *apud* MAZZUCO, 2004).

A exposição humana aos compostos TEX geram diferentes reações. O tolueno (Figura 2) é capaz de danificar o sistema nervoso e causar perda de consciência e desmaio, ou ainda provocar problemas mentais em fetos ou problemas no sistema imunológico (ATSDR, 2015).

Sua concentração limite é de $0,17\text{mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). Já o etilbenzeno (Figura 2) é um composto que pode ser degradado em menos de três dias com a influência da radiação solar, o que gera poluentes secundários. Este causa irritação nos olhos e garganta com vertigem e tontura e até mesmo perda auditiva, câncer de rim e fígado e prejudicar a fertilidade (ATSDR, 2010). A concentração alvo do etilbenzeno segundo o Ministério da Saúde, pela Portaria nº 2.914 de 2011, equivale a $0,2\text{mg.L}^{-1}$. E por último a exposição ao xileno (Figura 2) pode acarretar dores de cabeça, falta de coordenação, confusão, problemas respiratórios, perda de consciência e até a morte (ATSDR, 2017). Sua concentração alvo é de $0,3\text{mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

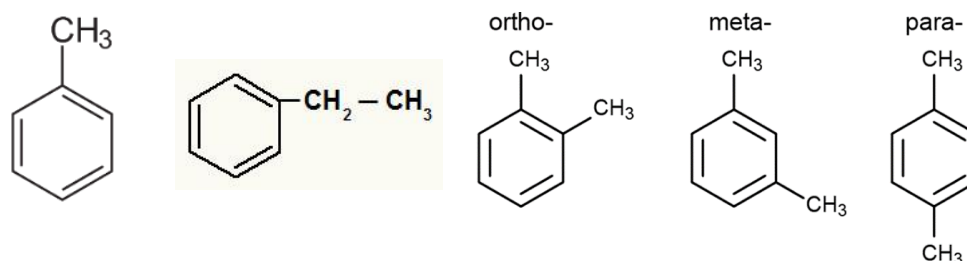


Figura 2: Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

Fonte: ALINGER, [s.d.].

3.4.3 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

Em solos contaminados por hidrocarbonetos derivados de petróleo, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), assim como os BTEX (hidrocarbonetos monoaromáticos), são compostos que se destacam por serem os mais perigosos e prejudiciais ao meio ambiente. Por isso, estes compostos exigem grande preocupação ambiental, sendo importantes também para o sucesso de um trabalho de remediação, que terá como um dos objetivos, a remoção destes contaminantes do meio (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Os HAP fazem parte de uma família de compostos com dois ou mais anéis aromáticos condensados. Essas substâncias têm ampla distribuição e são encontradas como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (MAZZUCO, 2004). Porém, a contaminação do solo e corpos hídricos é um típico efeito da atividade antropogênica, devido à produção industrial de corantes, de fibras sintéticas, de preservantes de madeira e aos processos de extração, transporte, refino, transformação e utilização do petróleo e de seus derivados (BAMFORTH; SINGLETON, 2005). Apesar da atividade industrial, os locais propícios para a maior contaminação por HAP são os grandes centros urbanos, devido a existência de postos de combustíveis.

Existe um grande número de HAP, entretanto, apenas 16 (Figura 3) são apontados como os de maior interesse, devido relevância ambiental, industrial e toxicológica, são eles: acenaftaleno, acenaftileno, antraceno, benzo (a) antraceno, benzo (a) pireno, benzo (b) fluoranteno, benzo (k) fluoranteno, benzo(g,h,i)pirileno, criseno, dibenzo (a,h) antraceno, fenantreno, fluoreno, fluoreno, indeno (1,2,3-c,d) pireno, naftaleno e pireno (JACQUES, 2007). Os HAP apresentam uma solubilidade que decresce com o aumento no número de anéis aromáticos. Assim, a volatilidade também diminui com o acréscimo de anéis, aumentando a aromaticidade do composto. Dentre os HAP, muitos deles são carcinogênicos e são de grande interesse ambiental como contaminantes. Os compostos que apresentam um, dois ou três anéis aromáticos na composição, são de alta toxicidade, enquanto HAP de alto peso molecular, são assinalados como genotóxicos, ou seja, podem ser carcinogênicos, podem causar problemas congênitos e anomalias reprodutivas. A ação carcinogênica dos HAP possuem uma característica peculiar, são geradas após passar por uma transformação metabólica na geração de subprodutos, estes que são os verdadeiros compostos capazes de causar o câncer (JUHASZ; NAIDU, 2000).

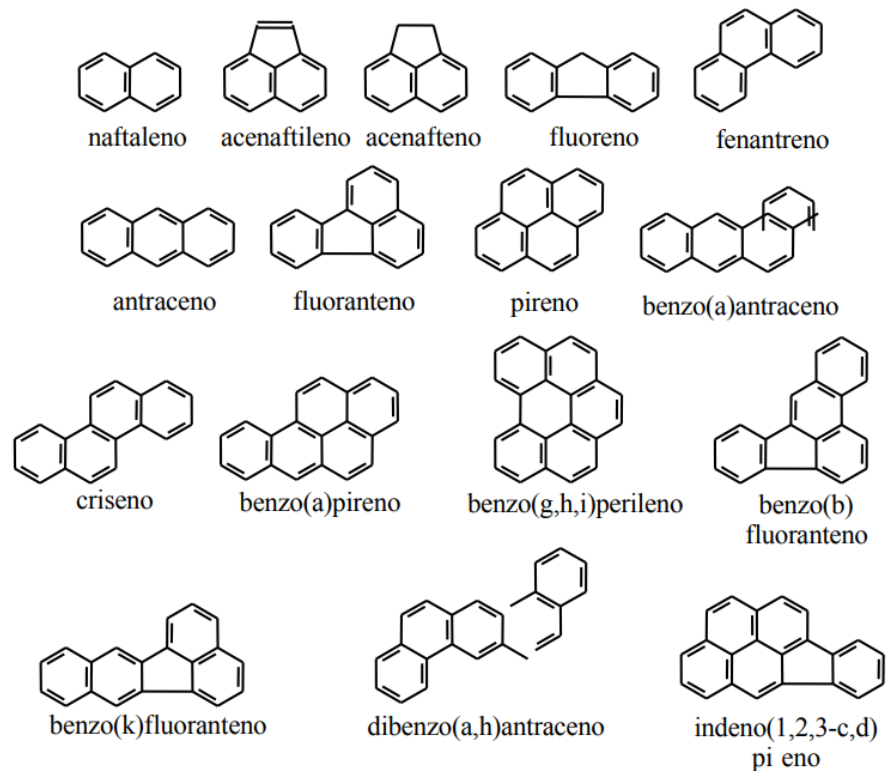


Figura 3: Fórmulas estruturais dos 16 HAP de maior interesse

Fonte: VALENTIN (2006)

3.5 Comportamento do contaminante

O comportamento dos constituintes de um contaminante no solo é definido pelas propriedades físicas e químicas do composto e pelas características do solo por onde o contaminante migra (FERNANDES, 1997). O procedimento migratório afeta a distribuição e a retenção do contaminante no solo. O solo é o material mineral não consolidado que se encontra com a rocha. Em sua constituição, o mesmo apresenta ar ou vapor, diversos tipos de sólidos e água, subdividindo-se em zona saturada e zona não saturada (LEINONEN; MACKAY, 1973 *apud* FERNANDES, 1997). A zona não saturada engloba o vapor do solo e a menor quantidade de água, abrangendo a área da superfície do chão até o topo da franja capilar. A zona saturada se apresenta desde a franja capilar até o fundo do lençol freático, que contém todos os espaços vazios do solo ocupados por líquidos. A água encontrada nesta região é conhecida como água subterrânea. E por fim, a franja capilar é a região em que se localiza a porção mais elevada da zona saturada no qual situa-se a água subterrânea, logo acima do lençol freático onde existem as forças capilares (FERNANDES, 1997).

Quando um hidrocarboneto é liberado para o meio ambiente, ocorre uma movimentação vertical do poluente na zona não saturada. Os responsáveis por este fenômeno são as forças gravitacionais e capilares (MARIANO, 2006). As forças capilares atuam no deslocamento dos hidrocarbonetos em fase líquida pelos vazios ou poros do solo. Essas forças dependem de: a) caso o solo esteja molhado com água ou com hidrocarbonetos em fase líquida; b) as propriedades físicas e químicas dos hidrocarbonetos em fase líquida; c) as características do solo (GUIGUER, 2000 *apud* MARIANO, 2006).

3.5.1 Fases do processo de transporte dos hidrocarbonetos

O processo de transporte dos hidrocarbonetos é representado por quatro fases que caracterizam o funcionamento da migração. Sendo elas (Figura 4): fase líquida residual (I), fase líquida livre (II), fase dissolvida (III) e fase de vapor (IV) (MARIANO, 2006).

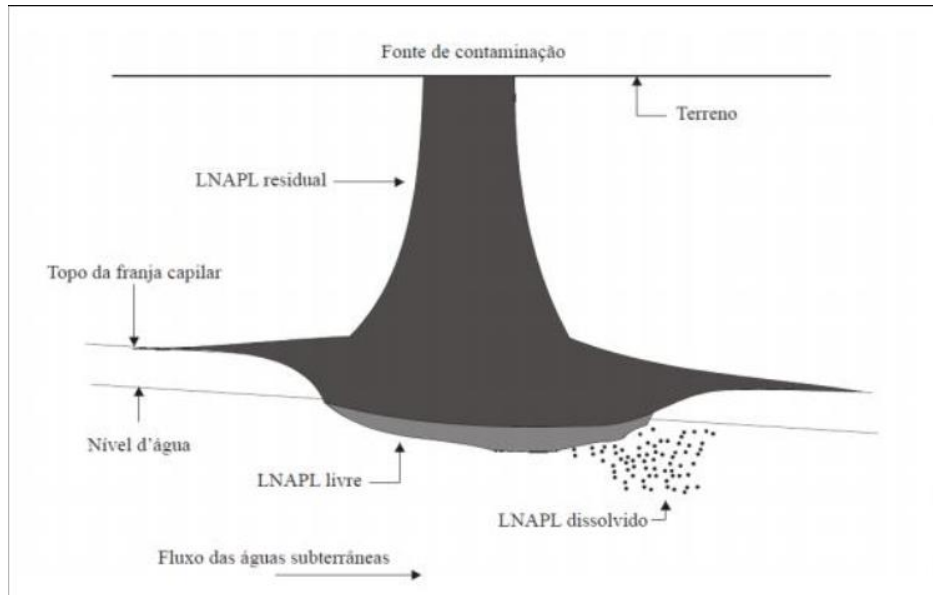


Figura 4: Exemplo esquemático das fases de contaminação

Fonte: HASAN (1996)

Ao migrar pela zona não saturada, o contaminante que é retido forma a fase líquida residual. Esta fase pode existir como resíduos líquidos que foram adsorvidos nos vazios do solo. Quando alcançar o lençol freático, os compostos passam a flutuar sobre o mesmo, este processo recebe o nome de fase líquida livre. Entrando em contato com o lençol freático, os hidrocarbonetos se dissolvem na água subterrânea dando início ao que é chamado de pluma de contaminação. Assim, têm-se a fase dissolvida. Por fim, os hidrocarbonetos em fase de vapor podem existir como componentes do vapor do solo, contudo, os vapores dos hidrocarbonetos podem se condensar e adsorver em sólidos do solo ou se dissolver na água do solo (FERNANDES, 1997; OLIVEIRA, 1992; MARIANO, 2006).

3.5.2 Migração dos contaminantes

Os mecanismos de movimentação dos contaminantes responsáveis por gerar as fases do processo de transporte são: a advecção, dispersão hidrodinâmica, adsorção, retardamento e as transformações químicas e biológicas. A advecção é a atividade no qual os elementos químicos são transportados pelos movimentos das águas subterrâneas. A dispersão hidrodinâmica significa a habilidade que um composto possui de se espalhar em distintas direções, diferentes daquelas que foram designadas pela atividade da água subterrânea. Enquanto isso, o procedimento de biodegradação também é capaz de influenciar o transporte dos hidrocarbonetos, na fase dissolvida e estabelecer a movimentação na água subterrânea e no solo. O retardamento acontece quando o composto em questão é adsorvido pela parte sólida. E

por fim, a adsorção representa um fenômeno de forças de atração molecular entre superfícies, como o solo e o fluido (FERNANDES, 1997).

3.6 Biorremediação de ambientes contaminados

Para o tratamento de áreas contaminadas existem técnicas de remediação que trabalham de acordo com os parâmetros químicos e físicos do meio, diferentemente da biorremediação que se baseia principalmente nos critérios para a eficiência da atividade biológica. As técnicas de remediação podem ser: *Pump and Treat*, dessorção térmica, barreiras reativas permeáveis, incineração, solidificação/estabilização, lavagem do solo entre outras. A remediação também apresentam especificidades em cada técnica (TAVARES, 2013). Para o presente estudo foi escolhido o tratamento através da biorremediação pois, o mesmo, muitas vezes apresenta um custo menor, pode ser realizado no local e se caracterizar como um procedimento natural ocasionando um menor impacto.

A biorremediação envolve a utilização de microrganismos nativos ou cultivados, para degradar ou imobilizar contaminantes em águas subterrâneas e em solos. Geralmente, são utilizados bactérias, fungos filamentosos e leveduras. As bactérias são as mais empregadas e, por este motivo, são o elemento principal nos trabalhos que envolvem a biodegradação de contaminantes (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Os processos de biorremediação baseiam-se nas atividades aeróbicas ou anaeróbicas dos microrganismos degradadores dos derivados do petróleo (BOOPATHY, 2000). Desta forma, vários tipos de microrganismos fazem uso de vias bioquímicas complexas para transformar os hidrocarbonetos em intermediários comuns do seu metabolismo e, assim, utilizá-los como fonte de carbono e energia para o aumento de biomassa. É válido lembrar que a via bioquímica aeróbia é a atividade alvo para o processo de biorremediação, por possuírem a maior cinética de degradação dos componentes derivados do petróleo (BOOPATHY, 2000; JACQUES *et al.*, 2007; TONINI; REZENDE; GRATIVOL, 2010).

3.6.1 Fatores hidrogeológicos e geológicos que favorecem a biorremediação

A biorremediação pode ser limitada se as condições físicas e químicas do meio não forem favoráveis à sobrevivência e à atividade dos microrganismos degradadores. Para o seu sucesso, são necessários estudos prévios antes da implementação de técnicas de biorremediação (JACQUES *et al.*, 2010).

A biorremediação deve ser adaptada às condições locais específicas, havendo necessidade de caracterizar o ambiente a ser tratado e de fazer estudos prévios em pequena escala antes da limpeza do local contaminado (TONINI; REZENDE; GRATIVOL, 2010).

- Permeabilidade do solo e materiais de subsuperfície

A permeabilidade é quem define se será mais fácil a distribuição dos nutrientes e dos receptores de elétrons na água subterrânea e no solo contaminado. A permeabilidade do solo facilita a ampliação da extensão da contaminação (MARIANO, 2006).

- Tipo de solo

Em conjunto com a permeabilidade, o tipo de solo tem influência no grau de adsorção de contaminantes e nutrientes. Areia e cascalho são os materiais mais favoráveis para o transporte de nutrientes; argilas são os menos favoráveis principalmente devido a existência da adsorção (MARIANO, 2006).

- Profundidade do nível d'água

A profundidade do nível d'água não deve ser considerada tanto como um fator favorável ou desfavorável à biodegradação, mas pode interferir em sistemas de bombeamento da fase livre, injeção de nutrientes e um fator de risco para a contaminação (MARIANO, 2006).

- Umidade

A umidade é o fator ambiental mais crítico na biodegradação, uma vez que uma atividade microbiana elevada ocorre apenas com disponibilidade de água adequada. Porém, a quantidade de água no substrato tem relação inversa com a disponibilidade de oxigênio, isto é, um alto teor de água resulta em baixa concentração de oxigênio (O₂), causando prejuízos diretos à atividade dos microrganismos aeróbios, que são os importantes e eficazes agentes na degradação (JACQUES *et al.*, 2010; TONINI; REZENDE; GRATIVOL, 2010).

- Temperatura

A temperatura é um dos fatores mais importantes no meio ambiente que influenciam a atividade e sobrevivência dos microrganismos. As baixas temperaturas são capazes de reduzir o fluxo e a permeabilidade das membranas celulares. Já as temperaturas mais elevadas, entre 25°C e 35°C (JACQUES *et al.*, 2007), estão associadas a maiores atividades enzimáticas com taxas mais rápidas de biodegradação (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996). Nesta faixa, por exemplo, a taxa de biodegradação dos BTEX pode triplicar em função de um aumento de

temperatura em 10°C (CORSEUIL e WEBER, 1994). Porém se a temperatura exceder o valor referente as melhores taxas de biodegradação, as proteínas, enzimas, e os ácidos nucleicos podem se tornar desnaturados e inativos.

- pH

O pH do solo, assim como a temperatura, afeta diretamente a atividade dos microrganismos através dos efeitos dos íons H^+ na permeabilidade celular e na atividade enzimática, assim como, indiretamente pela influência na disponibilidade de macro e micronutrientes e na solubilidade do alumínio e demais metais pesados, que podem ser tóxicos aos microrganismos (JACQUES *et al.*, 2007). Na água subterrânea, o pH ótimo para a ação dos microrganismos é usualmente próximo da neutralidade, mas muitos microrganismos presentes em aquíferos podem agir sem prejuízos de suas funções para valores de pH entre 5 e 9 (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996). Em locais onde o pH tem sido alterado pela ação antrópica, o processo biodegradativo é comumente prejudicado.

- Ausência de nutrientes tóxicos

Alguns metais pesados podem estar presentes no solo ou nas águas subterrâneas em concentrações suficientemente altas para inibir a atividade microbiológica. Não é incomum a presença de metais pesados potencialmente tóxicos como Pb, Hg, Cd e Cr. Quantidades traços destes metais são necessárias para os objetivos nutricionais dos microrganismos, mas estes metais podem ser prejudiciais à vida microbiana se presentes em concentrações maiores que 1 mg/L. Embora a gasolina brasileira não tenha chumbo, análises geoquímicas com amostras representativas do aquífero e solo devem ser realizadas para verificar a ausência dessas substâncias inibitórias (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996).

3.7 Biodegradação microbiana

A degradação tem como objetivo principal, a mineralização completa dos contaminantes, ou seja, transformá-los em produtos com pouca ou nenhuma toxicidade, como o dióxido de carbono, água e biomassa. Também existe a possibilidade de uma degradação parcial, na qual, o contaminante tóxico não é degradado por completo. Em alguns casos, os metabólitos são de fácil degradação em relação à substância original, porém, a degradação parcial pode acarretar na transformação de metabólitos ainda mais tóxicos. De maneira geral, os microrganismos metabolizam as substâncias orgânicas, das quais se obtém nutrientes e

energia. Estes podem desenvolver a capacidade de degradar contaminantes após longos períodos de exposição (BERGER, 2005; ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

O processo de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo, é uma reação de oxidação-redução, em que os compostos são oxidados (doam elétrons) na presença de receptores terminais de elétrons, tais como: oxigênio, nitrato, ferro(III), sulfato e dióxido de carbono (MAZZUCO, 2004). Portanto, o procedimento pode ser aeróbio ou anaeróbio, requerendo ou não o oxigênio como terminal de elétrons (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

A complexidade dos processos metabólicos necessários à degradação dos hidrocarbonetos, leva à formação de consórcios, com bactérias, fungos ou leveduras de diferentes gêneros e espécies, cada uma especializada em degradar uma ou várias frações do óleo derramado. Os consórcios, quando formados por populações de grande capacidade enzimática, serão eficientes em decompor substâncias complexas de hidrocarbonetos (CRAPEZ *et al.*, 2002 *apud* MAZZUCO, 2004). Por este motivo é necessário o conhecimento das espécies e associações dos organismos microbianos, capazes de serem usados tecnologicamente de maneira eficaz nas técnicas de biorremediação. Os principais gêneros de bactérias degradadoras de hidrocarbonetos derivados de petróleo são: *Acidovorans sp.*, *Acinetobacter sp.*, *Agrobacterium sp.*, *Alcaligenes sp.*, *Aeromonas sp.*, *Arthrobacter sp.*, *Beijemickia sp.*, *Burkholderia sp.*, *Bacillus sp.*, *Comomonas sp.*, *Corynebacterium sp.*, *Cycloclasticus sp.*, *Flavobacterium sp.*, *Gordonia sp.*, *Microbacterium sp.*, *Moraxella sp.*, *Mycobacterium sp.*, *Micrococcus sp.*, *Neptunomonas sp.*, *Nocardia sp.*, *Paracoccus sp.*, *Pasteurella sp.*, *Polaromonas sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Ralstonia sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Sphingomonas sp.*, *Stenotrophomonas sp.*, *Streptomyces sp.* e *Vibrio sp.* (JACQUES *et al.*, 2007; TONINI; REZENDE; GRATIVOL, 2010).

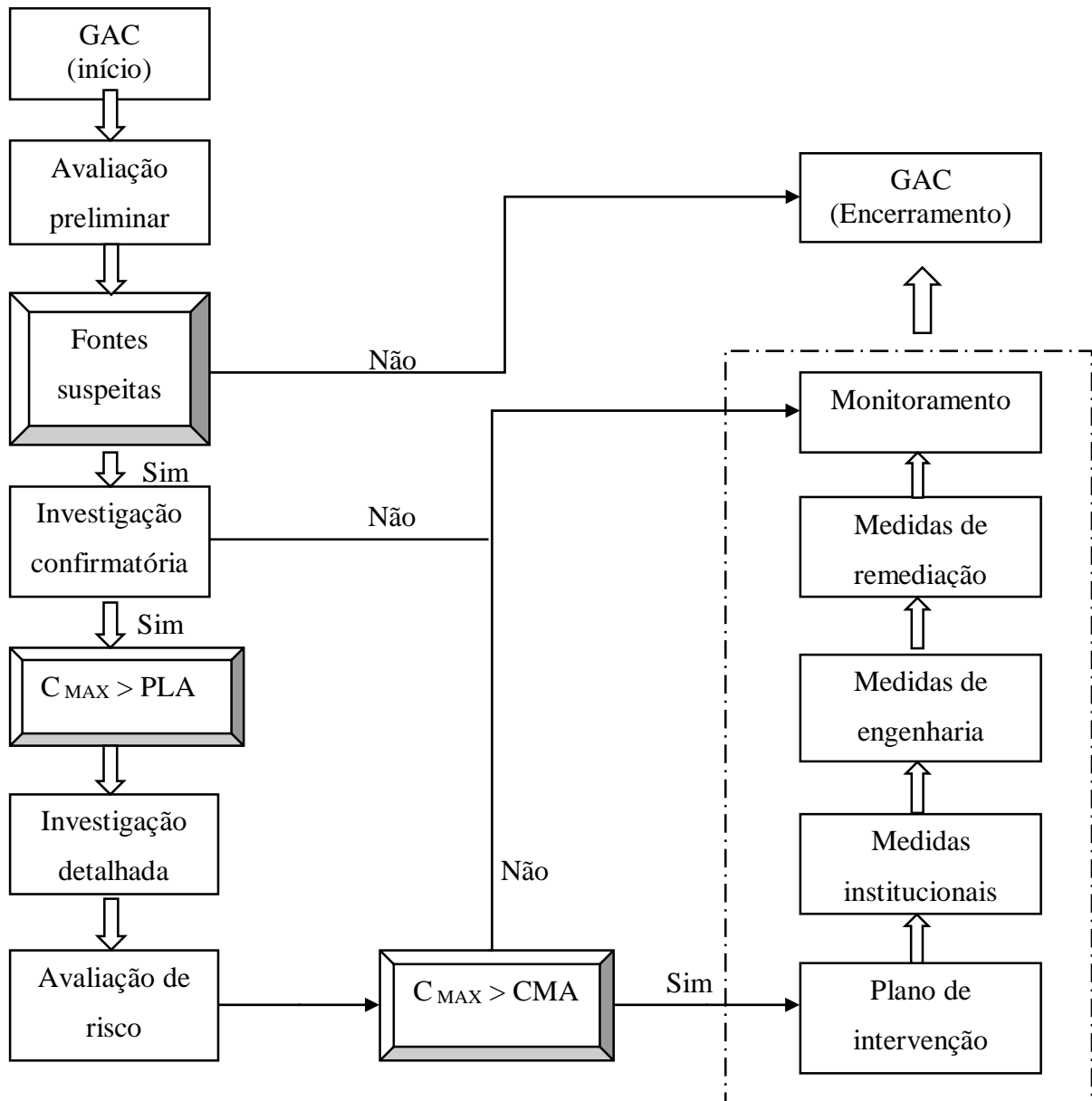
3.8 Gerenciamento de áreas contaminadas

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), uma área contaminada é a caracterização de um espaço, local ou terreno em que é comprovado a introdução de poluição ou contaminação a partir da presença de quaisquer substâncias ou resíduos que nele tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados, infiltrados de maneira arquitetada ou natural (CETESB, 2007 *apud* IPT, 2014). A área contaminada é assim classificada quando a mesma incluir quantidades ou concentrações de contaminantes, em condições que possam causar danos ao meio ambiente, a saúde humana ou a outros bens a se proteger.

É de grande importância a existência de mecanismos de gestão compartilhada do meio ambiente específicos para a contaminação do solo. Assim, a Resolução CONAMA nº 420/2009 estabelece em caráter federal, o gerenciamento de áreas contaminadas, exigindo o cadastramento e divulgação pública das mesmas.

De acordo com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT, 2014), o gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) é a reunião de parâmetros que garantem o conhecimento das áreas contaminadas, das medidas de intervenção mais adequadas para eliminar ou diminuir os danos e os riscos causados pelo impacto. No GAC, encontram-se duas fases de execução, na primeira acontece a identificação do contaminante, avaliação preliminar com verificação investigativa para confirmar o impacto. A segunda fase é classificada como a etapa de reabilitação da área, formada pela investigação detalhada, análise de risco, plano de intervenção e monitoramento. O gerenciamento de áreas contaminadas só é finalizado com a reabilitação da área para o seu uso pretendido, que foi declarado ao órgão ambiental no início do processo de gerenciamento. A seguir, na figura 5, estará representado o fluxograma das etapas do gerenciamento de áreas contaminadas e como tudo é realizado.

Figura 5: Fluxograma das etapas do gerenciamento de áreas contaminadas



Fonte: IPT (2014)

Legenda: Concentrações máximas aceitáveis (CMA)
Gerenciamento de áreas contaminadas (GAC)
Padrões legais aplicáveis (PLA)

3.9 Técnicas de biorremediação

As técnicas de biorremediação são classificadas segundo o tratamento e a fase de contaminação. De acordo com o local a ser tratado, as técnicas de biorremediação podem ser *in situ* (no local da contaminação) ou *ex situ* (com o transporte do material contaminado, para realizar o tratamento em outro local). A remoção pode ser necessária quando há possibilidade dos poluentes contaminarem pessoas e o ambiente próximo do solo a ser biorremediado, ou quando existe a presença de altas concentrações de contaminantes (JACQUES *et al.*, 2007).

Esta tecnologia leva em consideração os poluentes, o custo dos processos e, especialmente, a concentração final do contaminante na conclusão do tratamento, em concordância com o uso futuro pretendido da área (SCHMIDT, 2004).

3.9.1 Atenuação natural

A atenuação natural é a remediação passiva ou biorremediação intrínseca, em que envolve diversos processos naturais, como a biodegradação, volatilização, dispersão, diluição, sorção e a adsorção realizada em subsuperfície. Somente a biodegradação, entre os processos, é capaz de eliminar os contaminantes de interesse. A técnica consiste na previsão e monitoramento dos processos (SCHMIDT, 2004). A principal vantagem da atenuação natural, é que, a redução do contaminante pode ocorrer de maneira eficiente e contínua, sem o acréscimo de nutrientes no solo ou adequação de qualquer condição ambiental (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

É válido lembrar que, a atenuação natural não se trata de uma alternativa de nenhuma ação de tratamento, mas como uma forma de minimizar os riscos para a saúde humana e para o meio ambiente, monitorando-se o deslocamento da pluma e assegurando-se que os pontos receptores (rios, lagos, postos de abastecimento de água) não serão atingidos. Assim, a determinação da taxa de degradação é de grande importância para se prever o potencial de deslocamento da pluma (CORSEUIL; MARINS, 1997).

Por depender exclusivamente de processos naturais, a atenuação natural pode ser muito lenta, exigindo o uso conjunto de outras técnicas de remediação, enquanto que o monitoramento obrigatório do local, pode durar por longos períodos de tempo (JACQUES *et al.*, 2007). Para garantir que a atenuação natural é a maneira adequada para a descontaminação por gasolina e óleo diesel, é preciso uma caracterização hidrogeológica completa da área degradada, no qual deve ser determinado a magnitude e extensão do impacto e demonstrar que a pluma não migrará para regiões de risco potencial, caso contrário, tecnologias que acelerem o processo de degradação deverão ser implantadas (CORSEUIL; MARINS, 1997).

3.9.2 Bioestimulação

A bioestimulação possui um conceito bastante similar a biorremediação intrínseca, conhecida também como, atenuação natural acelerada (ANA) que é uma técnica de biorremediação *in situ*, que o objetivo é, instigar o crescimento da população microbiana nativa. Isto ocorre, fundamentalmente, pelo condicionamento do habitat natural desses microrganismos (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). Para se utilizar o processo de bioestimulação, é

preciso demonstrar que no local contaminado existe uma microbiota natural, capaz de biodegradar os contaminantes presentes e que as condições ambientais, são insuficientes para se obter taxas de degradação adequadas (MARIANO, 2006).

A atenuação natural acelerada deve ser precedida de criteriosa avaliação, visando a determinar os nutrientes e as doses que necessitam ser adicionados ao solo (JACQUES *et al.*, 2007). Quando utilizada de forma controlada, é capaz de acelerar o processo e diminuir o tempo necessário de biorremediação no local, e para isso, são adicionados como principais compostos: oxigênio, hidrogênio e nutrientes. A bioestimulação ainda pode oferecer um baixo custo de implantação (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

3.9.3 Bioaugmentação

Uma menor taxa de biodegradação de um contaminante pode representar um número pequeno ou inexistente de organismos com capacidade efetiva para o processo de degradação do composto alvo (JACQUES *et al.*, 2007). A partir desta situação pode-se configurar o uso de um processo conhecido como bioaugmentação. A técnica é caracterizada pelo aumento da microbiota nativa através da inoculação de microrganismos alóctones (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). A bioaugmentação está submetida a todas as variáveis dos processos de biorremediação como o tipo de contaminante, de solo, pH, umidade, entre outros, porém quando realizada de maneira correta é capaz de acelerar completamente a biodegradação do contaminante (SPILBORGHS, 1997).

A bioaugmentação é usada pela necessidade a) de uma biodegradação rápida do composto poluente e b) da redução do período de adaptação que normalmente antecede o processo de degradação pelos microrganismos autóctones (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). O uso deste procedimento deve ser, inicialmente, aprovado pelos órgãos governamentais e de agências de fiscalização ambiental, de forma que o produto biotecnológico e sua utilização deve ser identificado, caracterizado e testado em sua toxicidade e ecotoxicidade, em concordância com sua eficiência e inocuidade ao ambiente. Os microrganismos aplicados devem ser avaliados, de forma a se comprovar a especificidade da degradação total do contaminante (mineralização) gerando gás carbônico e água, sem acúmulos de subprodutos e metabólitos. Os microrganismos usados também devem atuar em sinergia com as espécies nativas do local, sem interferir nos procedimentos biogeoquímicos naturais (SPILBORGHS, 1997).

3.9.4 Landfarming

O sistema de *landfarming* (Figura 6) é aplicado para o tratamento da fase sólida de solos contaminados e pode ser realizado *in situ* ou *ex situ* (BOOPATHY, 2000). Sua utilização *in situ* é limitada aos casos de contaminação superficial do solo, sendo que, nos casos de contaminação subsuperficial, faz-se necessário a remoção, tratamento *ex situ*. É uma técnica de biorremediação muito utilizada para o tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos, principalmente, para o tratamento de resíduos da indústria petroquímica. A técnica pode ser considerada como um sistema de tratamento de resíduos (JACQUES *et al.*, 2007). O procedimento é capaz de tratar resíduos como, lodos químicos e biológicos de despejos industriais; lodos de estação de tratamento de água; e borras oleosas do fundo de tanques de petróleo (GUARACHO; DE SANTANA PONTE; ADAMOSKI, 2005).

O *landfarming* é a aplicação e incorporação do resíduo na camada arável do solo, para reduzir as concentrações dos constituintes de petróleo por meio de biodegradação microbiana. Entretanto, não é eficiente para remover todos os contaminantes, especialmente os compostos mais recalcitrantes, necessitando assim, de técnicas complementares para a total remoção (NAKATANI *et al.*, 2008).

Nesse processo, os microrganismos presentes na camada de superfície do solo são estimulados a degradar os contaminantes existentes, convertendo-os em substâncias inertes. A estimulação é realizada a partir do revolvimento do solo com operações de aração e gradagem, para homogeneizar as concentrações dos contaminantes nas camadas, promovendo também a aeração. Podem ser adicionados corretivos, fertilizantes, e até água por meio da irrigação. É possível utilizar em conjunto à técnica de bioaumento, adicionando microrganismos com capacidade efetiva de degradação e adição de surfactantes, que podem auxiliar na biodisponibilidade dos contaminantes. Para contaminações em que envolvam componentes tóxicos, o órgão ambiental responsável deverá licenciar esta atividade de remediação (JACQUES *et al.*, 2007).

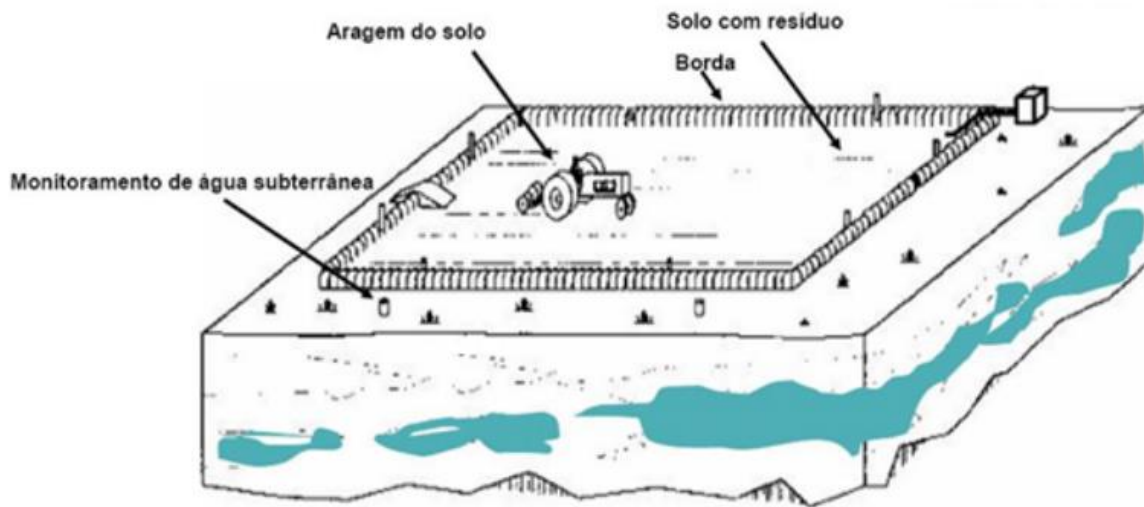


Figura 6: Sistema *Landfarming*

Fonte: Adaptado MPHEKGO e CLOETE (2004)

3.9.5 Compostagem

A compostagem é outro processo de biorremediação que atua na descontaminação de solos, realizados por microrganismos aeróbios, *ex situ*. No emprego desta técnica, o substrato contaminado é removido do local de origem e colocado em pilhas, com ou sem aeração, controlando de melhor maneira, a lixiviação, volatilização e o escoamento superficial dos efluentes provenientes destas pilhas. Por isso, pode ser mais adequado e seguro no tratamento de solos que abrangem compostos de elevado risco ambiental (JACQUES *et al.*, 2007; TONINI; DE REZENDE; GRATIVOL, 2010).

Na pilha de compostagem, os microrganismos aeróbios serão estimulados a degradar os contaminantes orgânicos, com objetivo de atingir a mineralização (JACQUES *et al.*, 2007). Durante a decomposição, haverá geração de energia pelos organismos, em que, parte dela será usada para o aumento da biomassa e o remanescente em forma de calor que atua na conservação da pilha (LOUREIRO *et al.*, 2007). Tais fatores colaboram para as duas etapas principais existentes na compostagem, são elas: a primeira caracterizada pela biodegradação do resíduo orgânico e a segunda denominada como maturação ou humificação do composto (BERTICELLI *et al.*, 2016).

Na primeira fase, ocorre intensa atividade microbiológica e rápida transformação da matéria orgânica. Assim, existe elevado consumo de oxigênio (O₂), seguido do aumento da temperatura, com mudanças visíveis na pilha de compostagem (a massa de resíduos passa para uma coloração escura com ausência de odores). Na segunda fase, a maturação, há uma

diminuição na atividade microbológica e menor consumo de oxigênio (diminui a necessidade de aeração). Tudo ocorre na temperatura ambiente, no qual, predominam-se transformações químicas: polimerização de moléculas orgânicas estáveis no processo conhecido como humificação (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

A compostagem se completa em um prazo variável de 90 a 120 dias. O resultado da mistura dos materiais orgânicos é um composto normalmente escuro e de textura turfa, que poderá ser usado como um condicionador de propriedades físicas e biológicas do solo, isto é, um composto fertilizante que fornece os nutrientes para as plantas (OLIVEIRA; SARTORI; GARCEZ, 2008 *apud* BERTICELLI *et al.*, 2016).

3.9.6 Biopilhas

A biopilha é um processo de biorremediação *ex situ* que é operado sob condições aeróbias, no qual, se assemelha com a técnica de compostagem. A biopilha envolve a organização dos materiais contaminados em amontoados que recebem o nome de pilhas (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). Estas pilhas, na grande maioria dos casos, são dispostas em locais impermeabilizados com mantas para que o lixiviado não entre em contato com regiões de subsuperfície não contaminadas (SEABRA, 2005). Além do mais, elas são cobertas por uma membrana, que é impermeável, de forma a prevenir a liberação de contaminantes voláteis e semivoláteis do solo para a atmosfera, e que protegem o solo de eventos naturais, como ventos e chuvas (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

O sistema de biopilhas (Figuras 7) é uma tecnologia já desenvolvida em escala industrial, basicamente para solos arenosos. Para a utilização desta tecnologia, o solo deverá ser escavado e organizado na configuração em biopilhas, em que, será realizado a estimulação da atividade microbiana para reduzir a concentração de contaminantes por biodegradação (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). Umidade, nutrientes, oxigênio, temperatura e pH podem ser controlados para estimular a atividade degradativa dos microrganismos presentes no solo.

Como vantagens o processo de biopilhas possui projetos e implementações simples; possibilidade de regular as condições do ambiente físicas, químicas e biológicas; pode contemplar um sistema de coleta de emissão de vapores; eficaz em contaminações com hidrocarbonetos derivados de petróleo. As desvantagens têm-se: a necessidade de remanejar e escavar o solo (*ex situ*); redução da concentração de poluentes em proporções maiores que 95% se apresentam como uma difícil tarefa; vapores gerados precisam ser tratados; baixa efetividade em solos de baixa condutividade e de alto teor de argila e silte (SEABRA, 2005).



Figura 7: Exemplo de biopilhas

Fonte: SEABRA (2005)

3.9.7 Extração de vapor do solo (SVE), Bioventing e Air sparging

A ventilação do solo (Figura 8), também conhecida como *soil vapor extraction* (SVE), é uma técnica de remediação que tem como objetivo promover a volatilização dos contaminantes, através de uma tecnologia no qual é aplicado uma fonte de vácuo à matriz do solo. Este método é normalmente aplicado para compostos leves como a gasolina, o que possibilita a volatilização de compostos voláteis e semivoláteis. Os compostos volatilizados passam por um sistema separatório gás-líquido, para a retirada da fase líquida. O transporte na corrente gasosa se dá ao mesmo tempo por difusão e advecção. Ao final, a fase gasosa extraída é tratada, através de processos de adsorção por carvão ativado, antes do efluente ser destinado para a atmosfera (DE CARVALHO, 2014; PEREIRA, 2015).

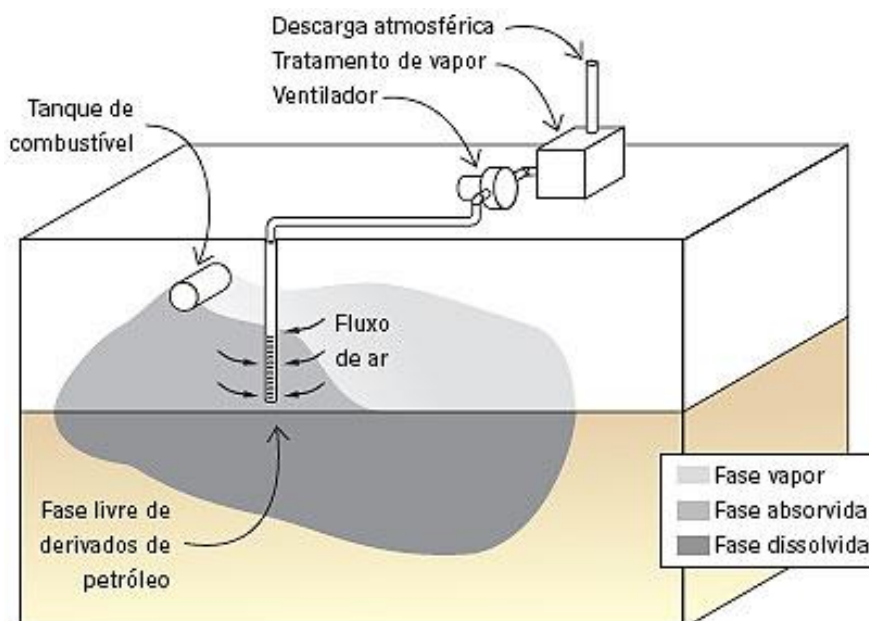


Figura 8: Sistema de extração de vapor do solo

Fonte: TÉCHNE (2010)

Em contrapartida, a bioventilação é uma técnica de biorremediação que vai utilizar os microrganismos para degradar os compostos orgânicos situados nas zonas de infiltração do solo (DE CARVALHO, 2014; PEREIRA, 2015). Esta técnica que é normalmente utilizada para o tratamento de solos contaminados, baseia-se na introdução de oxigênio no substrato para estimular a atividade dos microrganismos aeróbios, que favorece o crescimento, desenvolvimento e metabolização de microrganismos autóctones (organismos nativos) e alóctones (organismos estrangeiros ao meio), utilizada para produtos de peso molecular intermediário (para evitar a volatilização de compostos). Pode ser aplicada *in situ* ou *ex situ*, de acordo com o local a ser tratado (BOOPATHY, 2000; TONINI; DE REZENDE; GRATIVOL, 2010; WEBER; SANTOS, 2013).

A bioventilação possui como principais vantagens o baixo custo seguido da capacidade de tratamento de grandes volumes de terra, enquanto que nas desvantagens, a dependência de solos com maiores permeabilidades, necessidade de uma caracterização detalhada da área antes da implantação e uma eficácia mais expressiva somente para o grupo dos hidrocarbonetos (SPILBORGHS, 1997). De maneira geral, a bioventilação e o SVE são processos com características semelhantes, porém, um tem o foco principal em estimular a biodegradação para compostos de peso molecular intermediários, enquanto o outro tem o objetivo de volatilizar compostos de baixo peso molecular respectivamente (PEREIRA, 2015).

Em semelhança às duas técnicas já apresentadas neste tópico que utilizam como base de funcionamento a injeção de ar, têm-se também o *Air sparging* (Figura 9) que é uma técnica para o tratamento da água subterrânea. É uma tecnologia que pode ser utilizada para remover compostos voláteis da subsuperfície e/ou induzir a biodegradação aeróbia na zona saturada (MARIANO, 2006). O *air sparging* também é uma tecnologia que favorece o tratamento para compostos de menor peso molecular como por exemplo os BTEX, é um sistema de aeração *in situ* e apresenta como problemas de implantação a profundidade da contaminação, nível d'água local e as rochas ou sedimentos pouco permeáveis que podem impossibilitar a subida dos gases (WEBER; SANTOS, 2013). Esta técnica é capaz de promover com eficiência o oxigênio para os microrganismos aeróbios, que normalmente são encontrados em áreas contaminadas e podem ser capacitados para oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos, incluindo os compostos semivoláteis, que não são retirados pela volatilização (MARIANO, 2006). Esta técnica consiste na introdução de ar no aquífero contaminado para produzir borbulhamento na água. As bolhas de ar são atravessadas horizontalmente e verticalmente pela coluna de solo, criando uma aeração que remove os contaminantes por volatilização e ao mesmo tempo induz a microbiota a degradar os contaminantes de forma aeróbia (WEBER; SANTOS, 2013).

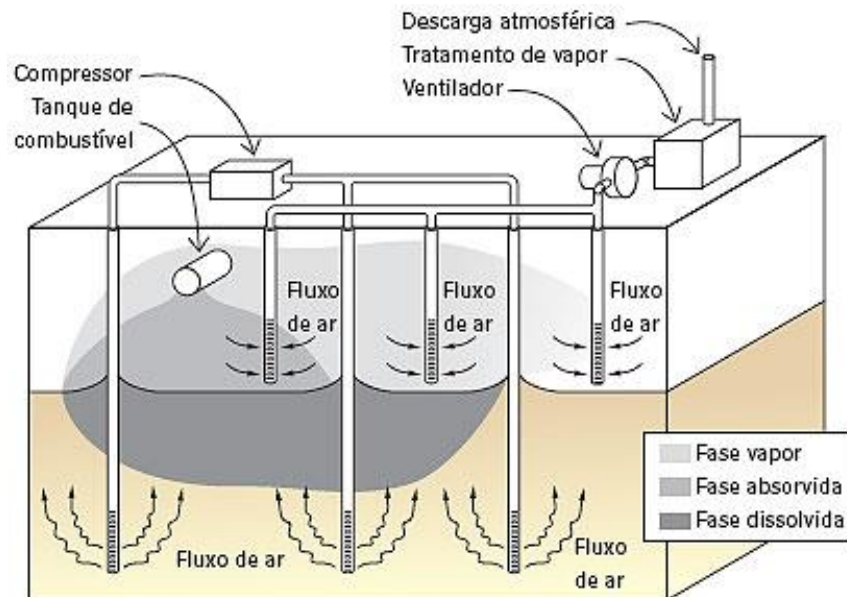


Figura 9: Sistema conjugado com SVE e *Air sparging*

Fonte: TÉCHNE (2010)

3.9.8 Biorreatores

O biorreator é uma técnica de biorremediação *ex situ*, que difere das demais porque a biodegradação ocorre em um recipiente ou reator, sendo comparados a tanques aéreos fechados (BOOPATHY, 2000; JACQUES *et al.*, 2007). Sua aplicação apresenta como uma das grandes vantagens um controle fácil da degradação microbológica o que diminui o tempo de tratamento e aumenta a eficácia da técnica. Os principais parâmetros e fatores como a concentração de oxigênio e de nutrientes, a temperatura, teor de água, pH entre outros, podem ser monitorados todo o tempo (*on-line*) e assim regulados de maneira ótima (BERGUER, 2005).

Existem dois tipos de reatores: biorreatores do tipo a seco e biorreatores do tipo suspensão (KONING, 2002 *apud* BERGUER, 2005). O método consiste na mistura de água e solo/material contaminado para a formação de uma suspensão de 10 a 40% dos sólidos presentes, que é feito por aeradores mecânicos através de rotações. A suspensão dos sólidos tem o objetivo de aumentar a homogeneidade dos poluentes e sua biodisponibilidade aos microrganismos, duas das grandes limitações da biorremediação *in situ*. A técnica de bioaumento também pode ser utilizada para assegurar a competência do processo. Ao final do tratamento quando a concentração de contaminantes será menor, a suspensão poderá ser desidratada e a água reutilizada posteriormente no próprio biorreator (JACQUES *et al.*, 2007; TONINI; DE REZENDE; GRATIVOL, 2010).

Em geral, as taxas e a extensão da biodegradação nesta técnica são muito altas, em vista do controle sobre fatores abióticos, e até bióticos, no interior do biorreator, o que resulta no tratamento do solo num curto período de tempo. Porém como desvantagens o tratamento por biorreatores é relativamente caro em relação a outras técnicas de biorremediação, pela necessidade de equipamentos de alta tecnologia, alta demanda de energia, limitação da quantidade de solo a ser tratada pelo tamanho do reator e até mesmo um pré-tratamento para a ocorrência de compostos e metais pesados prejudiciais ao ganho de biomassa, e para reduzir o tamanho dos agregados do solo. Normalmente, os biorreatores são usados em casos específicos e para resíduos com altas concentrações de contaminantes, em que outras técnicas não teriam bons resultados. Comercialmente não há aplicação desta técnica no Brasil (BERGUER, 2005; JACQUES *et al.*, 2007).

3.9.9 Biorremediação eletrocinética

A biorremediação eletrocinética (Figura 10) se faz como uma das técnicas mais promissoras do mercado e aos poucos vem sendo aplicada, aprimorada e estudada para diversas finalidades por várias décadas. O processo de tratamento é realizado a partir do embasamento nos acontecimentos eletrocinéticos que ocorrem quando é aplicado um campo elétrico no solo, após incorporar eletrodos e um fluido intersticial que será usado como um meio condutivo. O campo elétrico é capaz de promover a mobilização do fluido e dos elementos químicos dissolvidos, desta forma, é possível propiciar o transporte de contaminantes, íons, microrganismos e compostos químicos em direção aos eletrodos desejando-se a remoção, extração e possíveis tratamentos e/ou armazenamento dos mesmos (INSTITUTO EKOS BRASIL, 2005).

A técnica eletrocinética é indicada particularmente para a funcionalidade em solos de baixa permeabilidade, o importante para a aplicação é a dependência da condutividade elétrica do meio, não requerendo uma alta permeabilidade, é válido lembrar que a condutividade nos solos é diretamente proporcional a presença de argila, logo, solos argilosos possuem uma melhor condutividade. Esta técnica pode ser realizada *in situ* (INSTITUTO EKOS BRASIL, 2005).

O processo funciona da seguinte maneira, ao inserir os eletrodos será criado um gradiente de potencial elétrico sendo aplicado ao solo, este campo elétrico possui diversos efeitos no solo, água e contaminantes. Os efeitos podem incluir a migração iônica, a eletro-osmose e a eletroforese. Nesta técnica, os principais mecanismos são a eletro-osmose, migração iônica e reações geoquímicas. Na fase de migração iônica, os íons carregados positivamente, os cátions, migram rumo ao cátodo o qual está carregado negativamente, e os ânions (íons carregados negativamente) migram para o outro eletrodo (anodo) que está carregado positivamente. Os íons irão se concentrar próximos aos eletrodos, com o potencial de sofrerem reações e/ou liberarem substâncias gasosas. A extração e remoção dos poluentes são geralmente alcançadas por eletrodeposição, precipitação, mudança iônica (para os metais pesados), e a coleta e tratamento de orgânicos a partir de sistemas externos. Os contaminantes que aceitam o tratamento pelo uso de campos elétricos são: os orgânicos, radioativos e inorgânicos (ALSHAWABKEH, 1994; INSTITUTO EKOS BRASIL, 2005).

Para melhorar os resultados, podem ser usados alguns tipos de fluidos solubilizadores para colaborar na mobilização dos contaminantes, entretanto, pode ser necessário tratamentos

secundários ocasionando o aumento de preços e em alguns casos até mesmo potencial de contaminação. Por outro lado o uso de agentes naturais como ácidos cítricos ou acéticos teriam grande papel para o aumento da taxa biodegradativa (SCHMIDT, 2004). De maneira geral a técnica eletrocinética é considerada uma das mais baratas em relação as outras, causando ao mesmo tempo menores impactos no meio, possibilitando o tratamento de maiores quantidades de solos e podendo ser utilizada em conjunto a outras técnicas de biorremediação (INSTITUTO EKOS BRASIL, 2005).

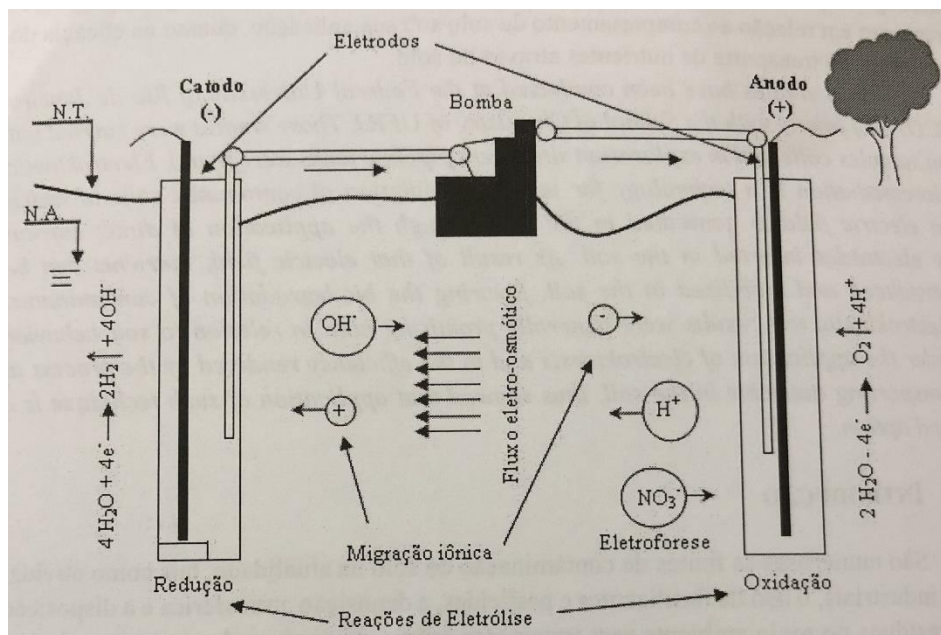


Figura 10: Esquema de funcionamento da biorremediação eletrocinética

Fonte: INSTITUTO EKOS BRASIL (2005)

3.9.10 Fitorremediação

Outra técnica de remediação biológica que pode ser usada, porém não utiliza microrganismos como a base do processo é a fitorremediação. A fitorremediação é um método tecnológico biológico que baseia-se nos procedimentos naturais de plantas para atuar na aceleração da degradação e remoção de poluentes em águas contaminadas ou no solo (INSTITUTO EKOS BRASIL, 2005). As plantas podem ser empregadas para remediar principalmente solos contaminados por metais pesados, compostos orgânicos, radionuclídeos, agrotóxicos e combustíveis (JACQUES *et al.*, 2007). A fitorremediação é uma tecnologia incorporada de maneira *in situ* no qual pode ser uma etapa secundária ou de fechamento de um processo, uma vez que esta, apresenta diversas vantagens em favorecimento de sua implementação (Tabela 1), como o baixo custo, pequena perturbação na área de atividade,

vantagens estéticas, porém, também são existentes as desvantagens como longos prazos de remediação e resultados variáveis (INSTITUTO EKOS BRASIL, 2005).

Quadro 1: Principais vantagens e desvantagens da fitorremediação

Vantagens	Desvantagens
Custo relativamente baixo	Longos prazos de remediação
Facilidades na implementação e manutenção	Dependente do clima
Diferentes mecanismos de remoção	Dependente de efeitos na cadeia alimentar (nem sempre conhecidos)
Ambientalmente favorecido	Destino final do contaminante pode ser desconhecido
Estética suave e agradável	Variação nos resultados
Redução de rejeitos gerados	-
Material vegetal pode ser recolhido	-

Fonte: INSTITUTO EKOS BRASIL, 2005

Assim como as outras tecnologias de remediação, a fitorremediação (Figura 11) também utiliza e é totalmente dependente das condições do meio, envolvendo os processos físicos, químicos e biológicos. Essa metodologia apresenta alguns mecanismos de atuação, para remover ou controlar a contaminação através da utilização de plantas, que podem ser a) rizofiltração, que é um procedimento para tratamento de áreas inundadas em que o contaminante fica retido ou removido pelos tecidos das plantas, principalmente as raízes; b) fitoextração nesta técnica os contaminantes e poluentes são removidos do solo e são confinados pelos tecidos das plantas, particularmente os metais; c) a fitotransformação ou o próprio nome fitorremediação assumem a aplicação ao tratamento tanto do solo quanto da água, nos quais ocorrem a transformação enzimática dos contaminantes (degradação) a partir do metabolismo da planta; d) fitoestimulação ou biorremediação rizosférica (região no qual as raízes se localizam) é o estímulo da microbiota degradadora dos contaminantes a partir da influência do sistema rizosférico da planta; e) fitoestabilização, que consiste na imobilização dos contaminantes (reduzindo a migração) e ajudando também a minimizar erosões eólicas e pluviais (INSTITUTO EKOS BRASIL, 2005; PILON-SMITS, 2005; JACQUES *et al.*, 2007).

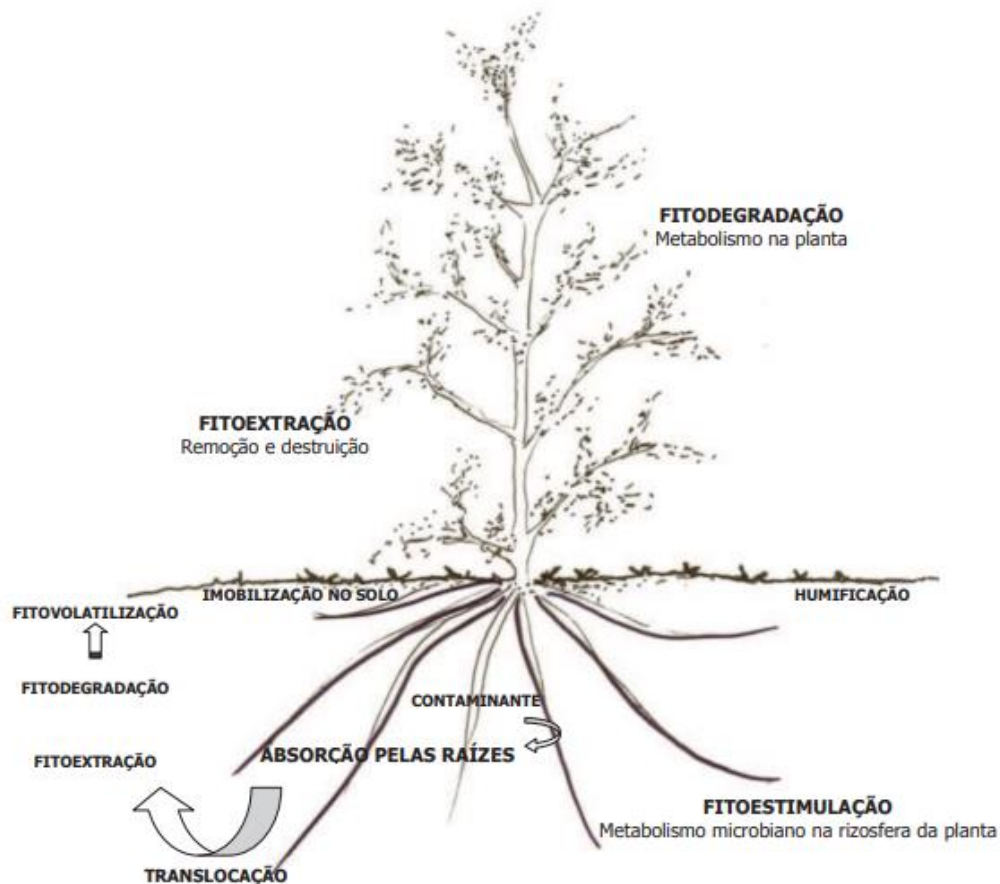


Figura 11: Esquema representando os mecanismos da fitorremediação

Fonte: ANDRADE *et al.* (2007)

3.11 Inovações da remediação biológica de solos

A possibilidade da redução ou até a eliminação total dos contaminantes, proporcionado pelas técnicas de biorremediação, são os principais fatores que favorecem o crescente uso da técnica, e é o que colabora para o surgimento de inovações no ramo da remediação de solos e águas realizado por microrganismos. Grande parte das inovações no setor, não advém do desenvolvimento de novas técnicas analíticas ou equipamentos utilizados nos monitoramentos e na aferição dos níveis de contaminação. O foco se encontra no desenvolvimento de novos reagentes e produtos, que possam auxiliar na efetividade do processo de biorremediação *in situ*, com o objetivo de acelerar e diminuir o prazo de sucesso da técnica (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Outro seguimento inovador para a biorremediação é o direcionamento para o estudo biotecnológico, que envolve o desenvolvimento de organismos geneticamente modificados que, seriam capazes de degradar contaminantes específicos em diferentes situações ambientais e

ecológicas, ampliando assim, os resultados positivos e a diversidade de contaminantes que poderiam ser degradados, e com maior velocidade (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

No Brasil, no início de 2018, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) iniciou um projeto em parceria com a Petrobrás sobre o uso de ferramentas moleculares nos processos de biorremediação de solos contaminados, cujo o nome é “Aplicação de técnicas moleculares para elucidação e otimização de processos de biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos e metais”. O projeto possui como objetivo o abatimento eficiente, a partir de procedimentos sustentáveis, de passivos ambientais gerados pela Indústria do Petróleo, indicando o uso das ferramentas moleculares e sequenciador de nova-geração que concede a construção de sequências de DNA a partir de amostras ambientais.

Em 2016, Yoshida *et al.* encontraram uma bactéria capaz de degradar o hidrocarboneto derivado de petróleo politereftato de etileno, conhecido comercialmente como plástico PET, a bactéria identificada como *Ideonella sakaiensis* foi capaz de biodegradar em laboratório uma fibra de PET em apenas 6 semanas, os autores realizaram o sequenciamento genético da espécie e descobriram as mesmas enzimas presentes em outra bactéria degradadora de PET, o que pode sugerir um aprimoramento genético para que a espécie seja capaz de digerir outros tipos de hidrocarbonetos e possivelmente, venha a ser útil em técnicas de biorremediação.

O Decreto nº 9.283 de 7 de Fevereiro de 2018 traz consigo a ideia de estimular o uso da biorremediação, através do incentivo à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo, podendo favorecer o desenvolvimento de estudos que acelerem o processo, regulamentando a Lei da Inovação (nº 10.973 de Dezembro de 2004). Como em outras áreas do conhecimento, a maior parte da pesquisa no país é feita nas universidades, e não nas empresas. Por essa razão, aproximar os meios acadêmico e empresarial é importante para a difusão de novas tecnologias. É válido ressaltar que o Brasil necessita de estudos no ramo da biorremediação, lembrando por exemplo, que a mistura de etanol na gasolina brasileira (cerca de 27%) apresentam efeitos diversos no cenário da contaminação.

4 METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado através da reunião de informações e pesquisas na literatura especializada de língua portuguesa e inglesa dentro do tema da biorremediação de hidrocarbonetos derivados de petróleo.

Como critério de exclusão foi estabelecido a não utilização de trabalhos em outro idioma que não fosse o inglês ou português.

As fontes de informação são, principalmente: artigos, Dissertações de Mestrado e Teses de Doutorado, consultados através de livros, Google acadêmico e Scielo. Procurou-se abordar, de acordo com as informações encontradas, todos os processos necessários para a realização de técnicas de biorremediação, assim como o funcionamento básico de cada técnica para, ao final, apresentar resultados atingidos pela literatura específica para avaliar a devida eficiência e os prováveis fatores para o êxito da metodologia.

Na prática, o trabalho foi realizado através da seleção de vários trabalhos científicos em que o autor, utilizou aqueles em que as informações apresentadas fossem as mais relevantes para o tema da biorremediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo. Por exemplo: para a confecção de qualquer um dos tópicos eram pesquisados, nas fontes já citadas, uma média de até cinco trabalhos científicos que eram lidos e analisados, para ao final, o texto ser escrito baseado nas fontes selecionadas que normalmente era de três diferentes autores.

5 APLICAÇÕES E COMPARAÇÕES

Após o levantamento realizado dos critérios e parâmetros necessários para a implementação das técnicas de biorremediação, será apresentado e comparado neste tópico, os resultados práticos presentes na literatura especializada.

5.1 Atenuação natural, Bioestimulação e Bioaumentação

Para Mariano (2006), é possível verificar a eficiência e os fatores que colaboram para técnica de atenuação natural como o autor concluiu para a água subterrânea em um vazamento de óleo diesel de posto de combustível. Esta afirmação é sugerida pela presença de microrganismos capazes de degradar os compostos do óleo diesel, a quantidade de oxigênio disponível e a diminuição da concentração dos hidrocarbonetos ao longo do curso d'água, porém como os hidrocarbonetos podem ficar retidos no solo, assim, um trabalho de monitoramento é fundamental. Bento *et al.* (2005), também reconhecem que a atenuação natural pode ser usada como forma para tratamento de hidrocarbonetos derivados de petróleo, desta vez, o foco do estudo era para a biorremediação de solos. Em duas amostras contaminadas distintas, os resultados foram positivos, na primeira, um solo extraído em uma praia na Califórnia (EUA), a degradação atingiu um nível de aproximadamente 50% em apenas duas semanas porém, parte deste valor pode ser facilmente atribuído a volatilização do contaminante. Na segunda, um solo extraído de Hong Kong (China), que ao final de 12 semanas a biorremediação natural reduziu em 47% a concentração de hidrocarbonetos no solo. Em um dos estudos apresentados pelo *Abstracts of Remediation Case Studies Vol. 6* (ESTADOS UNIDOS, 2002), foi mostrado o uso da biorremediação natural para o tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV), em que após um ano de operação, os níveis de COV atingiram valores não detectáveis em vários poços, incluindo o original, e a outros três poços de monitoramento onde as concentrações de COV eram as maiores, o monitoramento também indicou que os contaminantes COV estavam sendo degradados por atenuação natural.

Mariano (2006) além da biorremediação natural, também realizou testes de bioestimulação com a adição de nutrientes de surfactante, e, de bioaumentação. A bioestimulação resultou em aproximadamente no dobro da eficiência de biodegradação na mineralização dos compostos a serem tratados presentes no óleo diesel, atingindo 19,8% de compostos mineralizados, com uma remoção de 45,5% de hidrocarbonetos. Para tais resultados, o autor declara que provavelmente a deficiência de nutrientes foi o principal fator limitante para a degradação, no entanto, a adição de surfactantes pode ter colaborado de forma positiva na

biodegradação sendo efetivo em aumentar a biodisponibilidade dos hidrocarbonetos. Por outro lado, para Bento *et al.* (2005), o processo de bioestimulação com a adição de nitrogênio e fósforo não obteve diferença na remoção de hidrocarbonetos leves e pesados de óleo diesel do solo mesmo se comparado à atenuação natural.

Jacques *et al.* (2005) também realizaram a bioestimulação fazendo o uso de doses crescentes de nitrogênio, fósforo, enxofre e ferro em um solo arenoso de baixa fertilidade natural contaminados por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, em especial o antraceno. Não foi observado aumento na mineralização do contaminante, existindo ainda a diminuição da mineralização para doses mais elevadas de nitrogênio (superiores a 50kg.ha⁻¹). A partir destes resultados, sugeriu-se que para implantar a bioestimulação em algum tratamento de áreas contaminadas os estudos referentes devem ser bastante precisos para garantir o ponto ótimo de biodegração, com a otimização das doses e nutrientes corretamente.

Ramos *et al.* (2013) estudaram a bioestimulação comparando-a à atenuação natural, usando o acetato de amônia para aumentar a velocidade de degradação de BTEX presentes em água subterrânea contaminada por óleo diesel, os resultados apresentados se mostraram positivos, uma vez que, durante aproximadamente 8,5 meses a bioestimulação alcançou um decaimento nas concentrações, principalmente, de benzeno de 900 para 210 µg.L⁻¹ e 20,8 para 6,9 µg.L⁻¹, nos níveis 2m e 6m de profundidade, respectivamente. Para a atenuação natural em um período de 3 anos o decaimento, principalmente para o benzeno foi de, 906 para 84µg.L⁻¹ e 527 para 47 µg.L⁻¹, nos níveis 2m e 6m de profundidade, respectivamente.

Os resultados referentes à técnica de bioaugmentação mostraram-se bastante efetivos para Jacques *et al.* (2005), uma vez que os autores utilizaram um consórcio microbiano composto por seis bactérias e um fungo, que foram respectivamente: *Mycobacterium fortuitum*, *Bacillus cereus*, *Microbaterium sp.*, *Gordonia polysoprenivorans*, *Microbacteriaceae bacterium*, *Naphthalene-utilizing bacterium* e *Fusarium oxysporum*, atingiram de maneira eficiente um aumento em aproximadamente dez vezes a mineralização de compostos HAPs, como antraceno, pireno e fenantraceno. Em outro estudo, um solo contaminado por antraceno, Jacques *et al.* (2010) ao discenirem que a microbiota autóctone do solo estudado apresentou baixa capacidade de mineralização do antraceno, utilizaram-se da bioaugmentação utilizando o mesmo consórcio usado por Jacques *et al.* (2005), e observaram que para o argilossolo em questão, a inoculação de bactérias degradadoras foram capazes de eliminar o antraceno em uma taxa dez vezes maior em tempo sete veze menor que a microbiota natural do solo. Segundo Jacques *et al.* (2010) um dos fatores de grande importância para a biorremediação do solo é a

umidade, visto que, as pequenas reduções que ocorreram na umidade também reduziram a taxa da atividade de biodegração. Nos testes realizados não se atingiu níveis de umidade suficientes para prováveis inibições da biodegradação. O pH, em conjunto com a umidade, fornecem o ponto ótimo para a atividade biodegradadora, o pH ideal encontra-se próximo da neutralidade. Para a bioaugmentação Bento *et al.* (2005) atingiram resultados variáveis entre 64-84% de remoção, para o solo extraído da praia da Califórnia, durante a remediação de óleo diesel. Entretanto, em oposição aos resultados positivos, Mariano (2006) não verificou ganhos com a bioaugmentação, mesmo utilizando microrganismos com capacidade comprovada em degradar hidrocarbonetos (*Staphylococcus hominis* e *Kocuria palustres*). Para o autor, possivelmente, quando ocorre inoculação de novos microrganismos, os mesmos estarão sujeitos à competição e predação o que diminuirão as chances de sobrevivência, e ainda afirma a necessidade do desenvolvimento de técnicas para assegurar a permanência dos microrganismos no ambiente natural.

Em outro estudo que realizou testes comparando as técnicas de bioaugmentação e atenuação natural para o tratamento de contaminações por óleo diesel, óleos lubrificantes e óleo de soja, alcançou-se os seguintes resultados: para o tratamento de óleos lubrificantes e óleo de soja a bioaugmentação atingiu taxas de remoção entre 73% e 87%, tal resultado pode ser associado a produção de biosurfactantes pela colônia de microrganismo utilizado (que infelizmente não foi informada a espécie) e por fim, para a biorremediação do óleo diesel, não houve diferenças significativas entre os processos de bioaugmentação e atenuação natural, sendo este o contaminante que apresentou os menores percentuais de remoção (de 7 a 18%) (DEON *et al.*, 2012).

5.2 Landfarming, Compostagem e Biopilhas

Os pesquisadores Khan, Husan e Hejazi (2004) realizaram um trabalho de revisão bibliográfica sobre uma análise das técnicas de biorremediação, no qual, foram apresentados alguns resultados referentes a técnica de *landfarming*. Em dois tratamentos o contaminante a ser removido eram os HAP, no primeiro, foram tratados 6192 m³ de terra, durante 8 meses com um custo de \$70,00 a cada 0,76m³, em que o alvo eram seis HAP carcinogênicos cujas concentrações reduziram de 100-280 para 23-92 mg.kg⁻¹. No segundo, foram tratados 15.916 toneladas de solo durante 22 meses a um custo de \$81,00/tonelada, para tratar aproximadamente 16 tipos diferentes de HAP reduzindo a concentração de 560-700 para 135-155 mg.kg⁻¹. Outro caso de uso da técnica do *landfarming* foi para a redução de hidrocarbonetos totais de petróleo

(*total petroleum hydrocarbons* – TPH) no solo cuja a concentração variou de 11.000 para 100mg.kg⁻¹.

Para a compostagem, no *Abstracts of Remediation Case Studies Vol. 6* (ESTADOS UNIDOS, 2002), foi possível encontrar resultados positivos para o uso da técnica, em um período de 105 dias, houve a redução da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo de 736mg.kg⁻¹ para 147mg.kg⁻¹, a um valor de \$40,83 para cada 36m³ de solo, nos meses entre 1996 e 1997. A compostagem foi utilizada com um forro impermeável para impedir a liberação de VOC e solo para proteger o sistema contra a precipitação e vento, foi usado também aeração e sistema de coleta de chorume para capturar o excesso de umidade. Em outro experimento, a compostagem também demonstrou a eficiência da técnica, no qual, em um ensaio de grande porte para a remoção de 10.960mg.kg⁻¹ de HAP em um solo usado para tratamento de madeiras. Pilhas com 100m³ foram trabalhadas durante 150 dias e, no fim do processo, a taxa de remoção foi aproximada de 96% dos HAP entre 2 e 3 anéis, 55% para 4 anéis e de 58% na remoção de compostos com 5 ou 6 anéis (AHTIAINEN *et al.*, 2002 *apud* JACQUES *et al.*, 2007).

A técnica das biopilhas como já foi abordado neste estudo apresenta similaridade com as técnicas de compostagem, deste modo, os resultados encontrados não foram diferentes, as biopilhas também apresentaram bons índices de remoção para hidrocarbonetos. No estudo apresentado por Morais (2005), através da construção de cinco tipos diferentes de pilhas os resultados foram satisfatórios. O experimento teve duração de 350 dias, as biopilhas 4 e 5 que foram adicionados palha de arroz. Segundo o autor, possivelmente contribuiu para a aeração da pilha e para o crescimento de biomassa fúngica e bacteriana resultando na degradação de respectivamente 82 e 79% na remoção de resíduos de refinaria de petróleo. As pilhas 3,2,1 apresentaram respectivamente 75,70 e 67% de remoção, MORAIS (2005) acredita que tais valores podem ter sido influenciados pelos diferentes inócuos e fertilizantes adicionados a cada pilha, porém, não é possível afirmar uma vez que, o autor declara durante o estudo a dificuldade de homogeneizar as pilhas e tal fato poderia provocar diferentes resultados. No experimento de Morais (2005) foram usados sete linhagens de fungos: *Trichoderma pseudokoningii*, *Eurotium amstelodami*, *Aspergillus flavus*, *Pseudallescheria boydii*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus terreus* e *Cylindrocarpon didymum* e as espécies bacterianas: *Acinetobacter baumannii*, *Ochrobactrum anthropi*, *Bacillus cereus* e uma linhagem não identificada.

Seabra (2005) aplicou as biopilhas para remoção de TPH e apesar de, não atingir grandes taxas de remoção (aproximadamente 54,53%) como Morais (2005), apoia o uso do tratamento de áreas contaminadas por biopilhas, segundo ele, a aplicação desta técnica em argilossolos

contaminados com petróleo é viável, podendo eliminar os riscos do óleo residual ao meio ambiente a curto e médio prazo, por meio de sua mineralização e humificação. Para Seabra (2005) o revolvimento do solo não apresentou influência na remoção de TPH, outro fator interessante é que, a maior taxa de biodegradação foi observada nas primeiras oito semanas, após este prazo a taxa de degradação começou a cair, para o autor este comportamento seria explicado pelo decréscimo da quantidade dos compostos mais facilmente biodegradáveis, assim, a biodisponibilidade dos compostos orgânicos presentes diminuíram consideravelmente.

5.3 Vapor do solo (SVE), *bioventing* e *air sparging*

Abdanur (2005) em sua pesquisa a respeito da remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo, utilizou-se de duas técnicas básicas para seu experimento. Em uma das áreas o método executado foi de bombeamento, no qual atingiu-se um resultado de diminuição da espessura da fase livre de hidrocarbonetos na parte superior do aquífero em aproximadamente até 97,9%. Na outra área, a técnica realizada foi a SVE em conjunto com a injeção de ar ao solo, visto que, os resultados encontrados foram: a contribuição na redução das concentrações dos compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil Benzeno, Xileno) em 52,8% e Benzeno 30,4% na água subterrânea, em relação ao solo, segundo o autor as concentrações de contaminantes se apresentaram dentro da margem estabelecida pela lista da CETESB. O *Abstracts of Remediation Case Studies Vol. 6* (ESTADOS UNIDOS, 2002), também apresentou alguns casos a respeito do uso da técnica SVE para diferentes tipos de tratamento de áreas contaminadas, em um deles foi feito em conjunto com a técnica de biopilhas para tratamento de contaminação por BTEX e solventes clorados, uma vez que, áreas com menores concentrações de contaminantes foram tratadas usando SVE aplicado *in situ*. Outro caso apresentado, realizou-se a remediação em grande escala de solventes clorados no solo e águas subterrâneas em instalações de lavagem a seco conjugando os métodos de SVE e *air sparging*, os principais contaminantes foram os solventes clorados. De maneira geral, houve reduções significativas nas concentrações de COV clorados nas águas subterrâneas.

Em outro uso da técnica de SVE para um solo contaminado por hidrocarbonetos totais de petróleo, em um tempo de remediação de aproximadamente 24 meses, foi possível reduzir a concentração de contaminantes do valor inicial de 411 mg.Kg⁻¹ para o valor final de 6 mg.Kg⁻¹, tendo ao final, uma eficiência de 99% (FRTR, 2012).

Viana Jr. *et al.* (2004) realizaram um trabalho para descrever a operação de um sistema de remediação do solo e água subterrânea implantado na área de um posto de serviço impactado

por gasolina, com o uso conjugado das técnicas de extração de vapores do solo e *air sparging*. A remediação operou por 270 dias consecutivos e como resultado, houve eliminação completa de produto sobrenadante na área com a operação do sistema de remediação implantado, que chegou a ter pontos em que a concentração chegou a 33000 µg/L de m, p-Xilenos, por exemplo.

Em outro estudo para o tratamento do solo e da água subterrânea contaminadas por COV, utilizou-se de duas técnicas conjugadas, o *air sparging* e o bombeamento e tratamento, em um período de 84 meses o procedimento alcançou uma eficiência de 88% na remoção dos contaminantes, cuja a concentração era de 40g.L⁻¹ e passou a ser de 5g.L⁻¹ (FRTR, 2012).

Balba *et al* (1998) compararam a eficiência de três técnicas de biorremediação em um área contaminada por petróleo. Ao longo de um ano o solo foi corrigido com nitrogênio, fósforo e lascas de madeira para ser submetido as técnicas de *landfarming*, compostagem e *bioventing*. A concentração maior de salinidade e contaminantes era mais presente na superfície do solo e diminuía de acordo com a profundidade. Ao final do tratamento o conteúdo do total hidrocarbonetos de petróleo foi reduzido em 64%, pelo *bioventing*, 74% pela compostagem, e 83% pelo uso do *landfarming*. Balba *et al.* (1998) ainda afirmaram que apesar da menor eficiência de biorremediação por *bioventing* esta técnica exige consideravelmente menores custos de operação e manutenção em relação às outras três técnicas comparadas requerendo também uma área menor e menos consumo de água.

5.4 Biorreatores

No tratamento de hidrocarbonetos derivados de petróleo os biorreatores apesar do valor financeiro mais elevado, apresentam como grande alternativa quando a eficiência for o parâmetro de análise. Para exemplificar esta afirmação, Saponaro *et al.* (2002) aplicaram a técnicas de biorreatores a um solo contaminados por HAPs pela atividade industrial entre os anos de 1908 até a década de 1960, com uma concentração média de 1.700mg kg⁻¹. Devido a estes fatores, as condições naturais para um procedimento de biorremediação se caracterizava bastante complexa, uma vez que, técnicas mais básicas ou convencionais não teriam sucesso a partir da baixa biodisponibilidade dos contaminantes para os organismos degradadores. Então, para efetuar o tratamento da área os biorreatores foram usados adicionando somente na solução formada por 10% de solo contaminado e 90% de água, nutrientes inorgânicos. O tratamento teve duração de 34 dias com aeração constante, no qual o resultado atingido foi a redução da concentração dos HAP em 75% já nos primeiros 10 dias, reforçando a eficiência da técnica quando as condições ambientais não forem suficientes para a remediação.

Em testes laboratoriais, Baptista, Cammarota e Freire (2003) utilizaram os biorreatores aeróbios para a biodegradação de óleo cru de petróleo em solos argilosos avaliando também a relação entre carbono, nitrogênio e fósforo no processo (bioestimulação). Foram realizadas duas etapas experimentais, na primeira durante 30 dias utilizando um biorreator de 50 mL, adicionou-se fósforo na concentração de 35 mg $\text{KH}_2\text{PO}_4/100\text{g}$ solo no qual a remoção de matéria orgânica foi de 35%. Os autores afirmaram que, altas concentrações de nitrogênio e fosforo propiciaram inibição da atividade microbiana. A etapa seguinte ocorreu durante 45 dias, desta vez, usando um biorreator de 500 mL com as melhores concentrações de fósforo que foram alcançadas na primeira etapa. Adicionou-se também nitrogênio (2,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/100\text{ g}$) mesmo os ensaios não indicando a necessidade do nutriente. Os resultados finais foram: 46% de remoção para matéria orgânica, 38% para óleos e ácidos graxos e para TPH o percentual de remoção variou entre 30 e 45%.

5.5 Biorremediação eletrocinética

Schmidt (2004) declara que a biorremediação eletrocinética é um processo bastante variável de acordo com o contaminante, mineralogia do solo e pela composição química do fluido intersticial. Variante também pelos tipos de eletrodo e elementos que se apresentam no solo e no fluido, para SCHMIDT (2004), em um projeto de remediação eletrocinética seria fundamental estudos realizados em laboratórios para classificar a melhor metodologia a partir do material da área contaminada, para se produzir as melhores condições para a remediação.

O Instituto Ekos Brasil (2005) em um estudo de caso de uma área contaminada por fenol, cujo o solo era silto-argiloso, não obteve sucesso no tratamento do solo a partir das metodologias tradicionais de remediação, no entanto, ao final do processo de biorremediação eletrocinética foi constatado uma redução significativa de fenol de aproximadamente 90%, o mesmo em concordância com Schmidt (2004), afirma a viabilidade da técnica de tratamento eletrocinética.

Complementando, o experimento de Castro (2010) buscou avaliar o transporte de compostos orgânicos em solo contaminado por HAP, via técnica eletrocinética em laboratório com utilização de surfactante. Alguns dos compostos como o fenantraceno a concentração reduziu aproximadamente em 67,6%, porém pode-se concluir que os compostos HAP são transportados pela frente aquosa quando submetidos à aplicação de corrente. Assim, esse transporte não é muito eficiente devido à pouca carga iônica dos contaminantes. Pode-se

afirmar que é uma das dificuldades da técnica. Para Castro (2010), uma das formas de aumentar a efetividade seria a adição de um surfactante para o aumento da mobilidade das moléculas.

5.6 Fitorremediação

No tratamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo, a fitorremediação foi usada por Viana *et al.* (2007) para avaliar a eficiência na recuperação de solos contaminados por petróleo e por resíduos do processo de refino, através da utilização da gramínea *Spartina alterniflora*, esta planta que é típica em regiões de marismas, encontrada normalmente na região sul do Brasil. Nos testes, as plantas foram colocadas em amostra de solo (arenoso) contaminado e homogeneizado, o tratamento foi efetuado para o petróleo pesado e pela borra de tanque proveniente das frações mais pesadas do óleo de um refinaria petrolífera. O experimento foi realizado durante 14 dias e foi analisado os seguintes parâmetros: TPH, HAP, carbono orgânico total (COT) e granulometria de amostras. Ao final, a Viana *et al.* (2007) concluíram que a para os 14 dias propostos as alterações foram positivas mas não muito significativas e assim, propuseram um tempo maior para o procedimento em seguida, afirmaram ser uma técnica eficiente na recuperação de áreas contaminadas principalmente levando em consideração o valor econômico baixo da metodologia.

A grande maioria dos experimentos a respeito da fitorremediação foram realizados em laboratório, entretanto, a aplicação da fitorremediação foi exercida em uma área que abrangia 1.150m³ de solo, contaminados por hidrocarbonetos. A grande maioria das amostras apresentavam alto grau de contaminação (cerca de 70% com valores acima de 100 ppm de TPH). Ao final do processo, terminado um ano de cobertura vegetal, aproximadamente 83% das amostras contiveram menos que 10 ppm de TPH (HILL; CH2M, 2003 *apud* INSTITUTO EKOS BRASIL, 2005).

O *Abstracts of Remediation Case Studies Vol. 6* (ESTADOS UNIDOS, 2002), também trouxe resultados sobre a fitorremediação. Em um período entre 1996 a 1999 foi realizado um tratamento de água subterrânea contaminada por xileno, componente dos BTEX, e solventes clorados e neste tempo os resultados alcançados foram os seguintes: para os xilenos em alguns locais os mesmo não foram afetados ou até mesmo aumentaram como de 26ppb em agosto de 1997 para 34ppb em agosto de 1999 em um dos locais, enquanto que, em outros pontos, as concentrações de xileno caíram de 590 para 17ppb e de 56 para 1,4ppb. Em relação aos solventes clorados, o tricloroetileno por exemplo, apresentou diferentes resultados aumentou em um local de 9 para 35ppb, mas diminuiu em outro local de 99 para 42ppb; em outros locais

tricloroetileno permaneceu estável ao longo do período de 3 anos. Outro composto o diclorometano, um hidrocarboneto clorado, foi reduzido nos primeiros 3 anos de monitoramento, com concentrações em dois locais decrescendo de 490.000 para 615ppb e 420 para 1.2ppb.

Da Silva *et al.* (2016) realizaram um trabalho utilizando a técnica de fitorremediação com a espécie *Rhizophora mangle* para avaliar o potencial de biodegradação em áreas de mangues contaminadas por petróleo, assim, o resultados da pesquisa demonstrou a eficiência da técnica, visto que, a taxa de degradação alcançou o equivalente a 55,6% em um período de 90 dias, no qual, a concentração de TPH inicialmente de 927,83 mg.Kg⁻¹ passou para 516,05mg.Kg⁻¹. Observou-se também diminuição na concentração dos n-alcenos de modo geral.

5.7 Comparativo entre algumas das técnicas

O Quadro 2 apresenta um breve comparativo entre algumas das principais técnicas de biorremediação abordadas neste trabalho de revisão bibliográfica. A síntese de resultados apresentados demonstra a eficácia das técnicas a partir das significativas mudanças entre as concentrações iniciais e finais de contaminantes, mesmo levando em consideração as diversas variáveis em que os métodos estão submetidos. A avaliação de todas as variáveis do processo é fundamental para que se possa escolher a melhor técnica para o tratamento.

Quadro 2: Comparação entre os resultados de técnicas de remediação de hidrocarbonetos, em um período aproximado de 20 anos

Técnica	Contaminante	Concentração inicial	Remoção (%)	Tempo (dias)	Referência
Atenuação natural	Petróleo	18.000 mg/kg	56	480	CHANEAU <i>et al.</i> (2003)
Atenuação natural	Hidrocarbonetos	-	50	14	BENTO <i>et al.</i> (2005)
Atenuação natural	Hidrocarbonetos	-	47	84	BENTO <i>et al.</i> (2005)
Bioestimulação	Hidrocarbonetos	-	45,5	-	MARIANO (2006)
Bioestimulação	HAP	-	Sem resultados	-	JACQUES <i>et al.</i> (2005)
Técnica	Contaminante	Concentração inicial	Remoção (%)	Tempo (dias)	Referência
Bioestimulação	BTEX	900µg.L ⁻¹	78	255	RAMOS <i>et al.</i> (2013)
Bioestimulação	Resíduo petroquímico	69.700 mg/kg	90	360	MISHRA <i>et al.</i> (2001)

Técnica	Contaminante	Concentração inicial	Remoção (%)	Tempo (dias)	Referência
Bioaumentação	Óleo Diesel	-	64-84	14	BENTO <i>et al.</i> (2005)
Bioaumentação	Óleo Diesel	-	73-87	-	DEON <i>et al.</i> , 2012
Bioaumentação	Resíduo petroquímico	69.700 mg/kg	92	360	MISHRA <i>et al.</i> (2001)
<i>Landfarming</i>	HAP	100-280 mg.kg ⁻¹	77	240	KHAN,HUSAN e HEJAZI (2004)
<i>Landfarming</i>	HAP	560-700mg/kg	76	660	KHAN,HUSAN e HEJAZI (2004)
Compostagem	TPH	736mg.kg ⁻¹	76	±180	ESTADOS UNIDOS (2002)
Compostagem	HAP	10.960 mg/kg	70	150	AHTIAINEN <i>et al.</i> (2002)
Biopilhas	TPH	-	54,5	-	SEABRA (2005)
<i>SVE/Air sparging</i>	Gasolina	33000 µg/L	100	270	VIANA Jr. <i>et al.</i> (2004)
SVE	TPH	411mg.Kg ⁻¹	99	730	FRTR, (2012)
<i>Air Sparging</i>	COV	40g.L ⁻¹	88	2520	FRTR, (2012)
<i>Bioventing</i>	Petróleo	-	64	-	BALBA <i>et al</i> (1998)
Biorreatores	Resíduo petroquímico	50.000 mg/kg	99	12	WARD <i>et al.</i> (2003)
Biorreatores	HAP	1.700mg kg ⁻¹	75	10	SAPONARO <i>et al.</i> (2002)
Biorremediação eletrocinética	Fenol	-	90	-	INSTITUTO EKOS BRASIL (2005)
Biorremediação eletrocinética	HAP	-	67,6	-	CASTRO (2010)
Fitorremediação	Pireno	488,7 mg/kg	36,13	45	LING & GAO (2004)
Fitorremediação	Hidrocarbonetos	100 (ppm)	90	365	HILL; CH2M, (2003)
Fitorremediação	TPH	927,83 mg/kg	55,6	90	DA SILVA <i>et al.</i> (2016)

Fonte: Adaptado JACQUES *et al.* (2007)

Observou-se que durante a pesquisa realizada, em alguns casos, nem todas as informações eram disponibilizadas principalmente relacionadas aos microrganismos utilizados nos processos, tal fato pode ser explicado pela confidencialidade das operações profissionais, empresariais e/ou contratuais de cada tratamento ou estudo.

6 CONCLUSÃO E PROPOSTA DE CONTINUIDADE

A partir do levantamento da bibliografia especializada realizado no presente estudo, foi possível perceber que a biorremediação é uma biotecnologia de efetividade comprovada e que para sua implantação, operação e finalização existem uma série de fatores a serem avaliados, iniciando-se pelas legislações federais e estaduais vigentes, que se apresentam de maneira importante de forma a nortear todo o processo de tratamento, como o gerenciamento de áreas contaminadas (CONAMA nº 420 de 2009), que será responsável pela criação do plano de intervenção que decidirá a técnica mais adequada, e também a complementação pela CONAMA nº 463 de 2014 que será o parâmetro geral para a aplicação de produtos externos que colaborem para a execução das técnicas de biorremediação. Outro ponto importante é a necessidade de algumas das técnicas necessitarem da aprovação do órgão ambiental, como o bioaumento.

Encontrou-se resultados bastante positivos no tratamento de hidrocarbonetos derivados de petróleo, com margens de 90% de eficiência. Por outro lado, como a implantação de um sistema de biorremediação envolve diversas variáveis, alguns processos não tiveram efetividade ou tiveram baixa efetividade. Outro ponto que chama atenção é de como os sistemas de armazenamento de combustíveis são responsáveis por boa parte das origens de contaminação e do grande potencial de impacto para o meio ambiente, se levado em consideração, o número de postos de combustíveis e a dispersão dos mesmos no território brasileiro. Além dos tanques, são elevados os pontos de contaminação relacionados com tubulações subterrâneas nestes empreendimentos, falta de sump (bacia de contenção) sob as bombas de abastecimento, áreas de descarga de combustível, áreas de troca de óleo, dentre outras.

Tendo em vista a realidade referente ao tratamento de áreas contaminadas por compostos tóxicos ao ser humano, qualquer prática que utiliza de microrganismos para a degradação de poluentes orgânicos deve passar por estudos cautelosos e meticolosos sobre as características hidrogeológicas, geo-químicas, e microbiológicas da área contaminada. As condições do ambiente são grandes responsáveis para uma efetiva taxa de degradação, e este conjunto de estudos serão capazes de contribuir significativamente na escolha da melhor técnica de biorremediação, somada a circunstâncias como o custo de implantação, manutenção e finalização, o tempo necessário para se atingir os resultados objetivo, o volume de solo a ser tratado, o impacto ambiental que o tratamento ocasionará, condições ambientais favoráveis, aprovação pública e eficiência.

Para a finalização deste Trabalho de Conclusão de Curso, a sugestão para a continuidade do tema seria estudos mais aprofundados a respeito da influência sobre as técnicas de biorremediação da mistura de álcool na gasolina brasileira, que colabora em diversos parâmetros na contaminação de solos e aquíferos. Outra sugestão é para o aperfeiçoamento nas pesquisas de aprimoramento genético para microrganismos degradadores de substâncias tóxicas para a otimização do processo e redução do tempo de remediação.

7 REFERÊNCIAS

- ABDANUR, Adriano. Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo: estudo de caso da refinaria Duque de Caxias/RJ. **Dissertação de Mestrado**. 2005.
- AHTIAINEN, J. et al. Microbial toxicity tests and chemical analysis as monitoring parameters at composting of creosotecontaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v.53, n.3, p.323-329, 2002.
- ALINGER, Norman L. *et al.* **Química Orgânica**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: LTC [s.d.].
- ALSHAWABKEH, Akram Nimer. Theoretical and Experimental Modeling of Removing Contaminants from Soils by an Electric Field. **Tese de Doutorado**. 1994.
- AMBROZIN, Alessandra Regina Pepe; KURI, Sebastião Elias; MONTEIRO, Marcos Roberto. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
- ANDRADE, J. C. M.; TAVARES, S. R. L. & MAHLER, C. F., 2007, Fitorremediação, o uso de plantas na melhoria ambiental. São Paulo: Oficina de Textos. 176pp.
- ANDRADE, Juliano de Almeida; AUGUSTO, Fabio; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética química**, v. 35, n. 3, p. 17-43, 2010.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Nota Técnica**. Brasil, 2018. Disponível em: <<https://bit.ly/2w5g2lk>> Acesso em: 28 de Abril de 2018 .
- ATSDR. Agency for toxic substances and disease registry. 2010. Public Health Statement Ethylbenzene. Atlanta: Department of Health and Human Services. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=381&tid=66>> Acesso em: 11 de Setembro 2018.
- ATSDR. Agency for toxic substances and disease registry. 2015. Public Health Statement Toluene. Atlanta: Department of Health and Human Services. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=159&tid=29>> Acesso em: 11 de Setembro 2018.
- ATSDR. Agency for toxic substances and disease registry. 2017. Public Health Statement Xylene. Atlanta: Department of Health and Human Services. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=293&tid=53>> Acesso em: 11 de Setembro 2018.
- BAKER, Katherine H; HERSON DS. **Bioremediation**. McGraw-Hill, Inc., 1994.
- BALBA, M. T. et al. Bioremediation of oil-contaminated desert soil: the Kuwaiti experience. **Environment International**, v. 24, n. 1-2, p. 163-173, 1998.
- BAMFORTH, Selina M.; SINGLETON, Ian. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 80, n. 7, p. 723-736, 2005.

BAPTISTA, Sandro J.; CAMMAROTA, Magali C.; FREIRE, Denise DC. Avaliação da bioestimulação em solos argilosos contaminados com petróleo. In: **Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. 2003.

BENTO, Fatima M. et al. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. **Bioresource technology**, v. 96, n. 9, p. 1049-1055, 2005.

BERGER, Thomas Michael. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo-enfoque na aplicação do processo terraferm. 2005. **Tese de Doutorado**.

BERTICELLI, Ritielli et al. Compostagem como alternativa de biorremediação de áreas contaminadas. **Revista CIATEC-UPF**, v. 8, n. 1, p. 12-28, 2016.

BOOPATHY, R. Factors limiting bioremediation technologies. **Bioresource technology**, v. 74, n. 1, p. 63-67, 2000.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Presidência da República Casa Civil**: Subchefia para Assuntos Jurídicos.

BRASIL. Lei nº 7.347, de 24 de julho de 1985. Disciplina a ação civil pública de responsabilidade por danos causados ao meio-ambiente. **Presidência da República Casa Civil**: Subchefia para Assuntos Jurídicos.

BRASIL. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Presidência da República Casa Civil**: Subchefia para Assuntos Jurídicos.

BRASIL. Constituição (2004). Lei nº 10.973, de 02 de dezembro de 2004. Dispõe sobre incentivos à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo e dá outras providências. **Presidência da República Casa Civil**: Subchefia para Assuntos Jurídicos.

BRASIL (Estado). Constituição (2009). Lei nº 13.577, de 08 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. **Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo**.

BRASIL (Estado). Constituição (2010). Lei nº COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas. **Diário do Executivo**.

BRASIL. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Ministério da Saúde**: Gabinete do Ministro.

BRASIL (Estado). Constituição (2012). Lei nº CONEMA Nº 44, de 14 de dezembro de 2012. Dispõe sobre a obrigatoriedade da identificação de eventual contaminação ambiental do solo e das águas subterrâneas por agentes químicos, no processo de licenciamento ambiental estadual.

BRASIL. Constituição (2018). Decreto nº 9.283, de 07 de fevereiro de 2018. Estabelecer medidas de incentivo à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo, com vistas à capacitação tecnológica, ao alcance da autonomia tecnológica e ao desenvolvimento do sistema produtivo nacional e regional. **Presidência da República Casa Civil**: Subchefia para Assuntos Jurídicos.

CASTRO, D. N. B. Estudo em modelo físico 1 D e 3 D de remediação eletrocinética com uso de tensoativo em solo argiloso contaminado com óleo cru. **MSCE thesis, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil**, 2010.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. **Aplicação de técnicas moleculares para elucidação e otimização de processos de biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos e metais**. Brasil, Maio. 2018. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/component/content/article?id=1178>>. Acesso em: 07 de Outubro de 2018.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria Nº 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007**. Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: Cetesb, 2007. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/proced_gerenciamento_ac.pdf

CHAIANEAU, C.H. et al. Bioremediation of crude oil-polluted soil: biodegradation, leaching and toxicity assessments. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.144, n.1, p.419-440, 2003.

CORSEUIL, Henry X.; ALVAREZ, Pedro JJ. Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 7-8, p. 311-318, 1996.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcus Dal Molin. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

CORSEUIL, Henry Xavier; FERNANDES, Marilda. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. **Revista engenharia sanitária e ambiental**, v. 4, n. 1, p. 71-75, 1999.

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental (2007) Deliberação Normativa n.º 108, de 24 de maio de 2007, Minas Gerais. Estabelece os procedimentos para o licenciamento ambiental de postos revendedores, postos de abastecimento, instalações de sistemas retalhistas e postos flutuantes de combustíveis e dá outras providências. Belo Horizonte.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 273, 29 de Novembro de 2000. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. **Diário Oficial da União**.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº 249, 30 dez. 2009. p. 81-84.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 463, de 29 de Julho de 2014. Dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação. **Diário Oficial da União**.

CRAPEZ, M.A. C.; BORGES, A.L.N.; BISPO, M.G.S.; PEREIRA, D.C. Mutações e Câncer. **Ciência Hoje**. v. 30, p.32, 2002.

DA SILVA, Jéssica Verâne Lima et al. Eficiência da rhizophora mangle na fitorremediação de sedimentos de manguezal contaminados por petróleo. **IV Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2016.

DE CARVALHO, Maria Manuela Martins. Análise Fenomenológica da Bio-Remediação de Solos Contaminados com Compostos Orgânicos-Perspectiva Multidisciplinar. **Tese de Doutorado**. 2014.

DE OLIVEIRA, Leonardo Inácio; DE OLIVEIRA LOUREIRO, Celso. Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação preliminar. **Águas Subterrâneas**, n. 1, 1998.

DEON, Maitê Carla et al. Bioremediation of Contaminated Soil with Oils Residuals through Bioaugmentation and Natural Attenuation. *Semina: Exact and Technological Sciences*, v. 33, n. 1, p. 73-82, 2012.

ESTADOS UNIDOS. Member Agencies of the Federal Remediation Technologies Roundtable. Federal Remediation Technologies Roundtable (Comp.). **Abstracts of Remediation Case Studies**. 2002. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/abstractsvol6.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2018.

FEAM-MINAS GERAIS – FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. [Inventário de áreas contaminadas de Minas Gerais 2017]. Brasil, 2017. Disponível em:

< <https://bit.ly/2I1505G> > Acesso em: 24 março. 2018.

FERNANDES, Marilda. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos mónoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina**. 1997. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 1997.

FINOTTI, Alexandra R.; CAICEDO, Nelson O. Luna; RODRIGUEZ, Maria Teresa Raya. Contaminações subterrâneas com combustíveis derivados de petróleo: toxicidade e a legislação brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, n. 2, p. 29-46, 2001.

FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable). **Abstracts of Remediation Case Studies and Technology Assessment** – fact sheet. V. 8 p. 12. U.S. Environmental Protection Agency under EPA, 2012.

GUARACHO, Viviane Ventura; DE SANTANA PONTE, Maria José Jerônimo; ADAMOSKI, Luiz Felipe. Remediação eletrocínica de chumbo e Níquel em solos de landfarming de refinaria. **Universidade Federal do Paraná, Curitiba**, 2005.

GUIGUER, N. Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento. *Waterloo Hydrogeologic*. **Inc. 356p**, 2000.

HASAN, S. E. **Geology and Hazardous Waste management**. Pentice-Hall. Nova Jersey, 1996.

HILL, CH2M. Agriculturally Based Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soil and Shallow Groundwater in Pacific Island Ecosystems. **Final Report. Prepared for US Army Corps of Engineers**, 2003.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 2014. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: IPT, 2014. Disponível em: < encurtador.com.br/ryIJW >.

INSTITUTO EKOS BRASIL (São Paulo) (Comp.). **Áreas Contaminadas: Remediação e Redesenvolvimento**. São Paulo, 2005. 168 p.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti et al. **Biorremediação de antraceno, fenantreno e pireno em um argissolo**. 2005. 170f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti et al. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 4, p. 1192-1201, 2007.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti et al. Biorremediação de um solo contaminado com antraceno sob diferentes condições físicas e químicas. **Ciência rural. Santa Maria. Vol. 40, no. 2 (fev. 2010), p. 310-317**, 2010.

JOHNSON, S.J.; WOOLHOUSE, K.J.; PROMMERA H.; BARRYA, D.A.; HRISTOFI N. Contribution of Anaerobic Microbial Activity to Natural Attenuation of Benzene in Groundwater. **Engineering Geology**. Edinburgh, v. 2186, p. 1-7, 2003.

JUHASZ, Albert L.; NAIDU, Ravendra. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo [a] pyrene. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 45, n. 1-2, p. 57-88, 2000.

KHAN, Faisal I.; HUSAIN, Tahir; HEJAZI, Ramzi. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of environmental management**, v. 71, n. 2, p. 95-122, 2004.

LEINONEN, Paul J.; MACKAY, Donald. The multicomponent solubility of hydrocarbons in water. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 51, n. 2, p. 230-233, 1973.

LING, W.; GAO, Y. Promoted dissipation of phenanthrene and pyrene in soils by amaranth (*Amaranthus tricolor* L.). **Environmental Geology**, New York, v.46, n.3, p.553-560, 2004.

LOUREIRO, Diego Campana et al. Compostagem e vermicompostagem de resíduos domiciliares com esterco bovino para a produção de insumo orgânico. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 42, n. 7, p. 1043-1048, 2007.

MARIANO, Adriano Pinto. Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel. 2006.

- MARIN, J.A. Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence on soil microbial activity. **Environmental Research**, San Diego, v.98, n.2, p.185-195, 2005.
- MAZZUCO, Lilian Maria. Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel. 2004.
- MISHRA, S. et al. Evaluation of inoculum addition to stimulate in situ bioremediation of oily-sludge-contaminated soil. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.67, n.4, p.1675–1681, 2001.
- MORAIS, Eduardo Beraldo de. Biodegradação de resíduos oleosos provenientes de refinaria de petróleo através do sistema de biopilhas. **Dissertação de Mestrado**. 2005.
- MORALES, Daiana de Lima. Biodegradação da fração BTX e etanol da gasolina comercial e da gasolina pura por microorganismos isolados de locais impactados. 2008.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J. O.; **Microbiologia e Bioquímica do Solo**, 2ª edição. Editora da Universidade Federal de Lavras, 2006. 729p.
- MPHEKGO, P. M., CLOETE, T.E., 2004, “Bioremediation of petroleum hydrocarbons through landfarming: Are simplicity and cost-effectiveness the only advantages?”, *Environmental Science & Bio/Technology*, n. 3, pp. 349-360.
- NAKATANI, André Shigueyoshi et al. Comunidades microbianas, atividade enzimática e fungos micorrízicos em solo rizosférico de Landfarming de resíduos petroquímicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 4, p. 1501-1512, 2008.
- OLIVEIRA, Everton de. Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo. 1992. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo.
- OLIVEIRA, E.; SARTORI, R.; GARCEZ, T. Compostagem. Programa de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo. 2008.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS, 2018), International Programme on Chemical Safety – Benzene. Disponível em: http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/benzene/en/ Acesso em: 11 de setembro de 2018.
- PEREIRA, Bárbara Sofia Cardoso. Tratamento de efluentes gasosos provenientes da bioventilação de solos contaminados com compostos orgânicos. 2015.
- PILON-SMITS, Elizabeth. Phytoremediation. **Annu. Rev. Plant Biol.**, v. 56, p. 15-39, 2005.
- RAMOS, Débora Toledo et al. Bioestimulação de processos metanogênicos com acetato de amônio para degradação acelerada de hidrocarbonetos de petróleo em águas subterrâneas contaminadas com diesel B20. **Tese de Doutorado**. 2013.
- SCHMIDT, Celina Aída Bittencourt. **Aplicação de técnica eletrocinética em laboratório a dois tipos de solos argilosos**. 2004. Tese de Doutorado. Tese de doutorado em Ciências em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- SEABRA, P. N. **Aplicação de biopilhas na biorremediação de solos argilosos contaminados com petróleo**. 2005. Tese de Doutorado. Doctoral Thesis. Instituto de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro–RJ, Brazil.
- SPILBORGHS, Maria Cristina Frasca. **Biorremediação de aquífero contaminado por hidrocarboneto**. 1997. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo.
- TAVARES, S. R. L. Técnicas de remediação. In: TAVARES, S. R. L. (Org.). Remediação de solos e águas contaminadas: conceitos básicos e fundamentos. São Paulo: Clube de Autores, 2013. p.59-90.
- TÉCHNE. Revista Téchne. 2010. **Tecnologia: Área Limpa**. Disponível em: <http://techne17.pini.com.br/engenharia-civil/156/artigo285478-2.aspx>. Acesso em: Dezembro de 2018.
- TONINI, Rita Maria Costa Wetler; DE REZENDE, Carlos Eduardo; GRATIVOL, Adriana Daudt. Degradação e biorremediação de compostos do petróleo por bactérias: revisão. **Oecologia Australis**, v. 14, n. 4, p. 1025-1035, 2010.
- VALENTIN, Leonardo Antonio. Boas práticas de laboratório: aplicação para avaliar o impacto ambiental causado pelo derrame de derivados de petróleo. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- VIANA, Francine Vicentini et al. A utilização da fitorremediação em áreas contaminadas por petróleo e seus resíduos. 2007.
- VIANA JR, et al. Remediação ambiental e reciclagem de áreas urbanas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. **Águas Subterrâneas**, n. 1, 2004.
- WARD, O. et al. Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v.30, n.5, p.260-270. 2003.
- WEBER, Bruna Daniela; SANTOS, Antenor Aguiar. Utilização da biorremediação como ferramenta para o controle da degradação ambiental causada pelo petróleo e seus derivados. **Engenharia Ambiental (Online)-Espírito Santo do Pinhal**, v. 10, n. 1, p. 114-133, 2013.
- YOSHIDA, Shosuke et al. A bacterium that degrades and assimilates poly (ethylene terephthalate). **Science**, v. 351, n. 6278, p. 1196-1199, 2016.