

Série Tecnologia Ambiental

Remediação e Biorremediação de Solos Multicontaminados com Hidrocarbonetos e Metais com Ênfase na Aplicação de Surfatantes e Biossurfatantes

Daniele Leonel da Rocha

Cláudia Duarte da Cunha

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Eliana Flávia Camporese Sérvullo

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Remediação e Biorremediação de Solos
Multicontaminados com Hidrocarbonetos e Metais
com Ênfase na Aplicação de Surfatantes e
Biossurfatantes**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e
Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário-Executivo

Paulo Roberto Pertusi

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais
da Secretaria Executiva

Luiz Henrique da Silva Borda

Coordenador-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações
Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN – 978-85-8261-066-4

STA - 95

Remediação e Biorremediação de Solos Multicontaminados com Hidrocarbonetos e Metais com Ênfase na Aplicação de Surfatantes e Biosurfatantes

Daniele Leonel da Rocha

Química – M.Sc. CETEM/MCTIC

Cláudia Duarte da Cunha

Eng. Química – D.Sc. CETEM/MCTIC

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Eng. Química – D.Sc. CETEM/MCTIC

Eliana Flávia Camporese Sérvullo

Eng. Química - D.Sc. EQ/UFRJ

CETEM/MCTIC

2016

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Cláudia Duarte da Cunha

Revisão

Rocha, Daniele Leonel da

Remediação e biorremediação de solos multicontaminados com hidrocarbonetos e metais com ênfase na aplicação de surfatantes e biossurfatantes / Daniele Leonel da Rocha [et al.]. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016.

58p.: il. (Série Tecnologia Ambiental, 95)

1. Biorremediação. 2. Multicontaminação. 3. Hidrocarbonetos. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Cunha, Cláudia Duarte. III. Rizzo, Andréa Camardella de Lima. IV. Sérvullo, Eliana Flávia Camporese. V. Título. VI. Série.

CDD – 661.81

SUMÁRIO

RESUMO _____	7
ABSTRACT _____	8
1 INTRODUÇÃO _____	9
2 REMEDIAÇÃO DE SOLOS MULTICONTAMINADOS ____	12
2.1 Solo _____	12
2.2 Petróleo: Composição e Produção Brasileira ____	13
2.3 Hidrocarbonetos e Metais como Fontes de Contaminação do Solo _____	19
2.4 Remediação de Solos Contaminados: Biorremediação _____	25
2.5 Surfatantes Sintéticos e Biossurfatantes: Conceito, produção e aplicação em processos de remediação _____	31
3 CONCLUSÕES _____	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	49

RESUMO

Devido às atividades antropogênicas, os solos estão sujeitos à possíveis contaminações acidentais por petróleo e seus derivados, além de metais pesados. Com o intuito de recuperar e/ou reabilitar estas áreas multicontaminadas ao uso pretendido, a biorremediação surge como uma alternativa técnica e economicamente viável, além de ser considerada menos agressiva ao meio ambiente. Dentre as técnicas de biorremediação existentes, a utilização de biorreatores aliada ao bioestímulo com a aplicação dos surfatantes sintéticos e/ou de surfatantes de origem biológica do tipo ramnolipídio, vem sendo amplamente estudada. Essas técnicas podem ser aplicadas individualmente ou associadas, dependendo da característica do resíduo a ser tratado (tipo de solo, tipo e teor de contaminação orgânica, teor de contaminação por metais). No entanto, é imprescindível a realização de estudos preliminares a fim de se comprovar a aplicabilidade do processo biológico e para a definição da melhor estratégia de tratamento a ser adotada. No caso específico da aplicação de biossurfatantes, deve-se associar ao processo de escolha da técnica de remediação a ser adotada, a busca por fontes alternativas de substratos de baixo valor agregado para a produção destes, de forma a reduzir os custos do processo e torna-lo economicamente viável.

Palavras-chave

Biorremediação, multicontaminação, hidrocarbonetos, metais, surfatantes, biossurfatantes, metagenômica.

ABSTRACT

Due to the anthropogenic activities, the soils are subject to possible accidental contaminations by oil and its derivatives, besides heavy metals. In order to recover and/or rehabilitate these multi-contaminated areas further use, bioremediation emerges as a technically and economically viable alternative, besides being considered less aggressive to the environment. Among the existing bioremediation techniques, the use of bioreactors combined to bio-stimulation with the application of synthetic surfactants and/or biological surfactants of rhamnolipid type has been extensively studied. These techniques can be applied individually or in combination, depending on the characteristics of the waste to be treated (soil type, type and content of organic contamination, metals contamination). However, it is essential to accomplish preliminary studies in order to prove the applicability of the biological process and to define the best treatment strategy to be adopted. In the specific case of bio-surfactants use, the process of choosing the remediation technique to be adopted should be associated with the search for alternative sources of substrates of low added value for producing them, in order to reduce the costs of such process making it cost effective.

Keywords

Bioremediation, multi-contamination, hydrocarbons, metals, surfactants, bio-surfactants, meta-genomics.

1 | INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e águas por hidrocarbonetos vem aumentando, ao longo dos anos, devido ao crescimento de diversos segmentos industriais. Os inúmeros acidentes e vazamentos envolvendo produtos derivados de petróleo acabam afetando vários ambientes naturais, sendo o solo um dos grandes receptores dessa contaminação. O petróleo é constituído por uma mistura de diferentes hidrocarbonetos, além de compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais e outros elementos. Estes são descritos como extremamente tóxicos, com alto potencial cancerígeno e mutagênico para seres humanos (REGINATO *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2014). Já os metais, que não podem ser degradados ou modificados, como ocorre com os contaminantes orgânicos, se acumulam progressiva e persistentemente no solo (MILLIOLI, 2009; BIOND, 2010).

Em grandes derramamentos de óleo, as frações de hidrocarbonetos voláteis evaporam rapidamente, restando compostos aromáticos e alifáticos de cadeias médias e longas, que muitas vezes se tornam persistentes no ambiente.

A biorremediação surge como uma alternativa eficiente e ambientalmente aceitável para a remoção destes hidrocarbonetos. Ela se baseia na utilização de plantas e/ou micro-organismos que possuam a habilidade de alterar ou decompor determinados poluentes (USEPA, 2004; CUNHA, 2008). Algumas tecnologias podem ser aplicadas no local, denominadas *in situ*, a exemplo da atenuação natural monitorada, *biosparging*, *bioventing*; e *ex situ*, onde o material é tratado fora do local contaminado, sendo possível, nesses casos, a utilização de biopilhas e biorreatores. A utilização das

técnicas e tecnologias de biorremediação nos ambientes contaminados se baseia na habilidade e potencialidade bioquímica de uma grande quantidade de micro-organismos, que, quando atuam em conjunto, podem transformar substâncias mais complexas e recalcitrantes em substâncias menos tóxicas e menos nocivas ao meio ambiente. Para tal, fatores como: presença de micro-organismos com capacidade de degradação do contaminante alvo; adaptação; suplementação de nitrogênio e fósforo para manutenção da relação C:N:P; disponibilidade de água; aeração; pH; temperatura; estrutura química dos compostos, entre outros, são fundamentais na efetividade do processo de biodegradação dos hidrocarbonetos. Assim, quando se tenciona a estimulação da degradação de hidrocarbonetos por micro-organismos, deve-se levar em conta todos esses fatores, quer sejam isoladamente, quer sejam suas interações (PEREIRA JR *et al.*, 2009).

Tendo em vista a remoção dos contaminantes orgânicos do solo, a biorremediação, aliada ao uso de compostos surfatantes e biosurfatantes, se apresenta como uma alternativa eficiente e ambientalmente correta. Tais compostos podem ser utilizados diretamente para aumentar a pseudo-solubilidade de contaminantes hidrofóbicos no solo, uma vez que aumentam a interação água/óleo, acelerando, assim, a degradação de hidrocarbonetos por micro-organismos (NITSCHKE & PASTORE, 2002).

Assim como a aplicação de substâncias tensoativas ao processo, a biodegradação do petróleo pode ser otimizada com a manutenção das condições ambientais favoráveis ao processo, entre elas as que afetam a biodisponibilidade. A taxa de degradação depende, também, do tipo e da quantidade de óleo presente no local da contaminação (DEL' ARCO, 1999; MULLIGAN, 2005). Com isso, a utilização de condições físico-químicas controladas, como temperatura, aeração e homogeneização pode ser obtida através do uso de biorreatores de fase sólida. Estes surgem como uma tecnologia viável para a aplicação tanto de tratamento *ex situ* como *on site*.

2 | REMEDIAÇÃO DE SOLOS MULTICONTAMINADOS

2.1 | Solo

De acordo com a CETESB (2015), o solo é um meio complexo e heterogêneo, formado a partir da alteração e da organização do material original (rocha, sedimento etc.), sob ação da vida, da atmosfera, sendo constituído por quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água da zona saturada e insaturada, ar, organismos vivos, sendo incluso plantas, micro-organismos, invertebrados e outros animais. Tem como função a sustentação da vida e do *habitat*, a manutenção do ciclo da água e nutrientes, proteção da água subterrânea, conservação das reservas minerais e matérias primas e a produção de alimentos.

De maneira geral, os solos são compostos pela fração sólida, que possui 5%, aproximadamente, de matéria orgânica e 95% de matéria inorgânica, além da água, gases e organismos. A solução do solo, fase aquosa, contém os materiais dissolvidos provenientes dos processos de formação, tornando-se um meio essencial para troca de nutrientes entre os organismos vivos e a fase sólida (MADIGAN *et al.*, 2010). A fase gasosa, que representa cerca de 35% do volume do solo, fica armazenada nos poros e sua composição pode ser bastante variável devido à decomposição de matéria orgânica.

O solo desempenha um papel vital no ecossistema da Terra, já que fornece apoio para as plantas e suas raízes e contém os nutrientes necessários para as plantas crescerem; filtra e regula a descarga do excesso de água da chuva, evitando inundações; é capaz de armazenar grandes quantidades de carbono orgânico; serve como tampão contra poluentes,

protegendo a qualidade das águas subterrâneas; fornece ao homem alguns materiais essenciais de construção e fabricação, além de proteger materiais arqueológicos (FAO, 2015) (<http://www.fao.org/resources/infographics/infographics-details/en/c/284478/>)

Vale ressaltar que, eventualmente, as características dos solos, bem como sua composição, podem ser modificadas por diversas interferências antrópicas. Dentre estas, podemos citar a constante contaminação dos mesmos por substâncias orgânicas e inorgânicas.

Desta forma, a CETESB define área contaminada como sendo: “a área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer resíduos ou substâncias que nela tenham sido depositadas, acumuladas, enterradas ou infiltradas de forma planejada ou acidentalmente e até mesmo de forma natural”.

2.2 | Petróleo: Composição e Produção Brasileira

O petróleo é uma das mais importantes fontes de energia da atualidade, composto por uma mistura de diferentes hidrocarbonetos, além de compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais e outros elementos. Devido ao aumento de seu uso, a produção, o transporte, distribuição e a estocagem do óleo cru, assim como de seus derivados, tiveram grande aumento nos últimos anos. Com isso, grandes impactos ambientais ocorrem devido a derrames acidentais ou por despejos indevidos (MILLIOLI *et al.*, 2008; TELHADO, 2009).

A origem do petróleo ocorre a partir da matéria orgânica acumulada junto a sedimentos. A interação entre a matéria orgânica, sedimentos e condições termoquímicas apropriadas são fundamentais para o início da cadeia de formação do petróleo. A necessidade de condições não oxidantes pressupõe um ambiente de deposição composto de sedimentos de baixa permeabilidade, inibidor da ação da água circulante em seu interior. O hidrocarboneto formado, óleo ou gás, depende da constituição da matéria original e da intensidade do processo térmico que atuou sobre ela. A matéria orgânica marinha é originada, basicamente, por micro-organismos e algas que formam o fitoplâncton, e pode gerar hidrocarboneto líquido. A matéria orgânica proveniente de vegetais, devido ao ambiente oxidante do meio onde vivem, pode gerar hidrocarbonetos gasosos (THOMAS, 2001).

É possível observar na Figura 1 alguns dos hidrocarbonetos mais comuns encontrados no petróleo.

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura
Naftaleno		Fluoranteno	
1-metilnaftaleno		Pireno	
2-metilnaftaleno		Benzo(a)antraceno	
Bifenil		Criseno	
2,6-dimetilnaftaleno		Benzo(b)fluoranteno	
Acenaftileno		Benzo(k)fluoranteno	
Acenafteno		Benzo(e)pireno	
2,3,5-trimetilnaftaleno		Benzo(a)pireno	
Fluoreno		Perileno	
Fenantreno		Indeno[1,2,3-cd]pireno	
Antraceno		Dibenzo(ah)antraceno	
1-metil-fenantreno		Benzo(ghi)perileno	

Figura 1. Fórmula estrutural e nomenclatura de alguns dos hidrocarbonetos formadores do petróleo (MELO, 2006).

De acordo com o boletim da produção de petróleo e gás natural de 2016 da ANP (Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), houve um crescimento expressivo (8,1%) na produção nacional de petróleo no Brasil em 2015, alcançando 889,7 milhões de barris (média de 2,4 milhões de barris/dia), se

comparada ao mesmo período de 2014. Este acréscimo foi devido à elevação da produção no pré-sal, que aumentou 55,7% na comparação anual.

A produção de gás natural no Brasil em 2015 alcançou, também, acréscimo importante de 10,1%, totalizando 35,1 bilhões de m³. Cerca de 90% da produção de petróleo e 75% da produção de gás natural foram explorados de campos marítimos.

A Figura 2 apresenta um esquema de produção dos derivados do petróleo a partir do refino, fornecido pela ANP em 2009, sendo este o esquema de produção mais moderno e flexível.

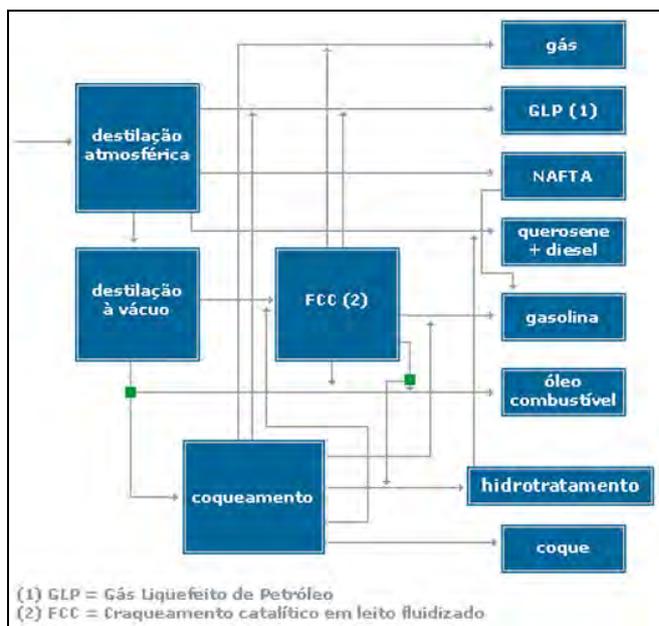


Figura 2. Esquema de produção e refino de petróleo (ANP, 2009).

De acordo com os dados da produção de derivados de petróleo, fornecidos pelo Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP,2016) a produção brasileira em 2015 foi de 122,1 milhões de m³, correspondendo a uma redução de 6,2% em relação ao ano anterior. Neste período de 2014 a 2015 é possível verificar que houve queda na produção de, praticamente, todos os derivados energéticos, sendo que a gasolina de aviação, o querosene para iluminação e outros apresentaram redução de mais de 20%. A maior produção foi a de óleo diesel (46,3% da produção total de derivados), enquanto a gasolina A respondeu por 25,2%. A produção dos não energéticos foi de 12,6% do total produzido, tendo uma redução de 11,7% em comparação ao ano anterior (Tabela 1).

Tabela 1. Produção de derivados de petróleo, energéticos e não energéticos no período de 2012 a 2015.

Derivados de petróleo				
	2012	2013	2014	2015
Total	120.203.986	127.299.882	130.152.722	122.120.793
Energéticos	102.528.383	110.160.883	112.717.562	106.717.844
Gasolina A	27.061.075	29.720.707	30.078.550	26.923.072
Gasolina de aviação	77.606	93.685	93.762	72.486
GLP ¹	10.361.616	10.228.151	10.050.965	9.897.467
Óleo combustível ^{2,3}	13.691.084	14.761.276	16.267.891	14.339.295
Óleo diesel ³	45.504.004	49.539.186	49.675.057	49.457.609
QAV	5.422.769	5.554.391	6.079.114	5.656.859
Querosene iluminante	23.885	15.393	12.005	7.396
Outros ⁴	386.345	248.094	460.217	363.660
Não energéticos	17.675.603	17.138.999	17.435.160	15.402.949
Asfalto	2.569.635	2.653.348	3.248.853	2.015.366
Coque ⁵	4.452.350	4.810.510	4.748.864	4.958.620
Nafta ⁶	6.440.115	5.354.014	5.074.640	4.608.816
Óleo lubrificante	607.979	689.214	682.053	640.490
Parafina	12.445	122.647	134.636	136.934
Solvente	290.241	454.262	384.262	358.134
Outros ⁷	3.191.837	3.055.004	3.161.852	2.684.589

Fontes: ANP, conforme Resolução ANP n° 17/2004 e Petrobras/Abast.

Notas: 1. Inclui produção das refinarias, centrais petroquímicas, UPGNs e outros produtores. Não inclui produção da unidade de industrialização do xisto.

2. Não inclui produção da unidade de industrialização do xisto, com exceção da nafta (vide nota específica 6).

3. Não inclui o consumo próprio de derivados nas unidades produtoras.

4. Não inclui as produções de gás combustível das refinarias.

¹Refere-se à mistura propano/butano para uso doméstico e industrial. ²Não inclui o óleo combustível de refinaria. ³Inclui componentes destinados à produção de óleo combustível marítimo em alguns terminais aquaviários. ⁴Inclui óleo leve para turbina elétrica. ⁵Inclui coque comercializado para uso energético. ⁶Inclui a nafta produzida a partir da industrialização de xisto e enviada para a Repar, onde é incorporada à produção de derivados da refinaria. ⁷Inclui diluentes, GLP não energético e outros produtos não energéticos.

2.3 | Hidrocarbonetos e Metais como Fontes de Contaminação do Solo

Os solos são alvos constantes da contaminação por compostos orgânicos, recebendo anualmente grandes quantidades de hidrocarbonetos, que devido sua estrutura química, sua baixa solubilidade em água e da forte tendência à sorção na fase sólida do solo, tornam-se recalcitrantes e permanecem por longos períodos no ambiente.

Essa contaminação consiste na deposição, disposição, descarga, infiltração, acumulação, injeção ou aterramento de substâncias ou produtos poluentes, em estado sólido, líquido ou gasoso podendo provocar grandes impactos ambientais, uma vez que o solo é um componente fundamental dos ecossistemas e ciclos naturais, assim como reservatório de água, base para atividades agrícolas e essencial à vida humana (RIZZO *et al.*, 2006; JACQUES, 2007).

Um levantamento realizado pela CETESB em dezembro de 2015, demonstrou que postos de combustíveis destacaram-se com 3.979 registros (74% do total) de ocorrências de áreas contaminadas no Estado de São Paulo (Figura 3).

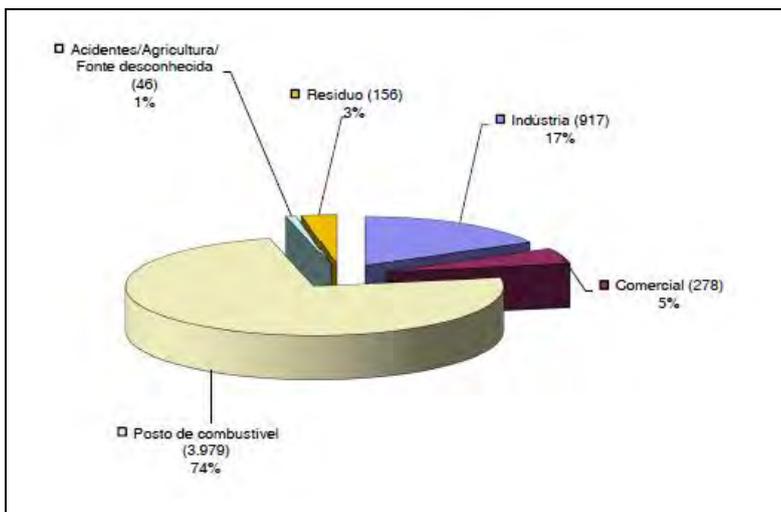


Figura 3. Distribuição por atividade (CETESB, 2015).

Os principais grupos de contaminantes presentes em áreas contaminadas no estado de São Paulo, que refletem as áreas de atividade de revenda de combustíveis, são os solventes aromáticos (sendo representado por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos presentes na gasolina vazada dos postos de combustível), combustíveis líquidos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e metais (Figura 4).

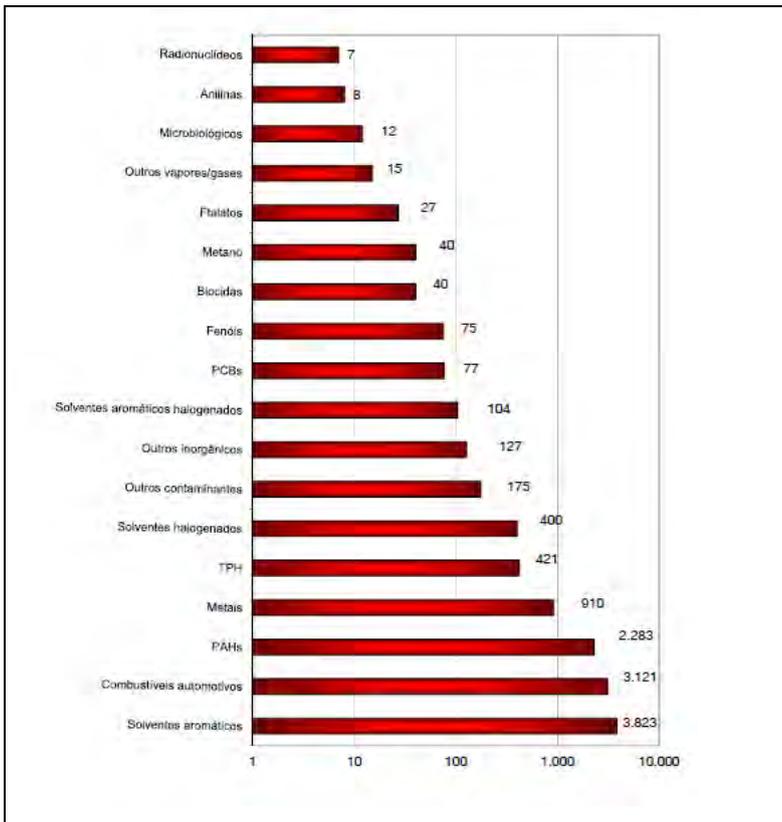


Figura 4. Grupos de contaminantes em áreas de São Paulo (CETESB, 2015).

Considerando que as áreas contaminadas podem representar sério risco à saúde pública e ao meio ambiente, a Resolução CONAMA n°420/2009 foi elaborada em função da necessidade de se prevenir a contaminação do subsolo e das águas subterrâneas, considerados bens públicos, e reservas estratégicas para o abastecimento público e o desenvolvimento ambientalmente sustentável. Ela dispõe sobre os critérios e

valores orientadores de qualidade do solo e águas subterrâneas quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Estabelece, ainda, que o órgão ambiental competente deva instituir procedimentos e ações de investigação e de gestão, que contemplem as etapas de identificação, diagnóstico e intervenção destas áreas. (CONAMA, 2009).

A Tabela 2 apresenta os valores de orientação de qualidade de solo e água subterrânea para os hidrocarbonetos aromáticos voláteis e os policíclicos aromáticos, de acordo com a resolução CONAMA nº 420/2009.

Tabela 2. Valores de orientação da qualidade do solo e água subterrânea para alguns compostos (CONAMA, 2009).

Substâncias	CAS nº	Solo (mg Kg-1 de peso seco) (1)					Água Subterrânea (µg/L-1)
		Referência De qualidade	Prevenção	Investigação			Investigação
				Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
Hidrocarbonetos							
Benzeno	71-43-2	na	0,03	0,06	0,08	0,15	5*
Estireno	100-42-5	na	0,2	15	35	80	20*
Etilbenzeno	100-41-4	na	6,2	35	40	95	300**
Tolueno	108-88-3	na	0,14	30	30	75	700**
Xilenos	1330-20-7	na	0,13	25	30	70	500**
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos							
Antraceno	07/12/20	na	0,039	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno	56-55-3	na	0,05	9	20	65	1,75
Benzo(k)fluoranteno	207-06-9	na	0,38	-	-	-	-
Benzo(g,h,i) perileno	191-24-2	na	0,57	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	50-32-8	na	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7*
Criseno	218-01-9	na	8,1	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	na	0,08	0,15	0,6	1,3	0,18
Fenantreno	85-01-8	na	3,3	15	40	95	140
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	na	0,031	2	25	130	0,17
Naftaleno	91-20-3	na	0,12	30	60	90	140

*Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco a saúde definidos pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde.

**Valores calculados com base na em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução. Diferem dos padrões de aceitação do consumo humano definidos nº 518/2004 do Ministério da Saúde e dos valores máximos permitidos pelo consumo humano definidos no Anexo I da Resolução CONAMA nº 396/2008. na Portaria.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) contêm pelo menos dois anéis aromáticos e diversos são carcinogênicos para os seres humanos. Suas propriedades químicas e físico-químicas são fundamentais para a compreensão e avaliação do comportamento ambiental e toxicológico. Todos os HPAs são sólidos e possuem baixa solubilidade em água, mas são solúveis em vários solventes orgânicos. A solubilidade em água diminui com o aumento do tamanho da molécula, com exceção do naftaleno, que é relativamente solúvel (32mg.L^{-1}). Os HPAs mais pesados têm maior estabilidade, menor solubilidade, tendendo a ter suas concentrações aumentadas ao longo do tempo no ambiente (SISINNO e OLIVEIRA-FILHO, 2013). São importantes, portanto, no monitoramento destes ambientes impactados.

Já o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômeros: orto-, meta-, e para- xileno), conhecidos como BTEX, que são hidrocarbonetos monoaromáticos, são os principais compostos a serem identificados e quantificados antes e durante o processo de remediação, tendo seus valores de prevenção e intervenção também regulamentados. São utilizados em solventes e combustíveis, sendo os constituintes mais solúveis presentes na fração da gasolina. Estes compostos são altamente tóxicos, sendo o benzeno o mais nocivo ao ambiente (ANDRADE, 2010).

O petróleo pode apresentar, também, metais pesados em sua constituição, o que é muito preocupante quando em contato com o solo, pois eles podem provocar diversos efeitos nocivos ao meio ambiente e ao homem. Esses elementos exercem consequências adversas aos micro-organismos e aos processos microbianos no solo, comprometendo a funcionalidade do ecossistema (MOREIRA e SIQUEIRA, 2002).

Por essa razão, alguns metais, entre eles o Ni, Zn e Cu, também apresentam valores orientadores para solos e águas subterrâneas na mesma resolução CONAMA nº 420/2009.

2.4 | Remediação de Solos Contaminados: Biorremediação

Para o tratamento de solos multicontaminados com hidrocarbonetos e metais, existem diversas técnicas que podem ser utilizadas de forma associada. Porém, o que se deve fazer inicialmente é uma análise aprofundada das condições do solo e dos contaminantes para escolher as melhores técnicas a serem implementadas. Sabe-se, atualmente, que nestas condições é interessante a utilização de mais de uma técnica de remediação, favorecendo primeiro a remoção dos hidrocarbonetos para depois promover a remoção dos metais (DERMONT, 2008; KAVAMURA & ESPOSITO, 2010).

Os métodos de tratamento utilizados em solos contaminados por hidrocarbonetos podem ser divididos em métodos físicos, químicos e biológicos. Os tratamentos físicos envolvem a separação das fases (solo e contaminante). Os tratamentos químicos se baseiam na diferença das propriedades químicas dos poluentes, envolvendo uma ou mais reações de neutralização, fotólise e/ou oxi-redução. Os principais processos físicos e químicos utilizados são *soil venting*, oxidação (POA), dessorção térmica, incineração etc. (SANTOS *et al.*, 2007). Já os processos biológicos se baseiam na capacidade dos micro-organismos em degradar esses compostos. Devido à composição do petróleo, ele é facilmente atacado por diferentes micro-organismos quando em contato com o ar e umidade (MADIGAN *et al.*, 2010). A utilização de

micro-organismos na degradação de resíduos nocivos em locais contaminados é conhecida como biorremediação. As estratégias de biorremediação podem ser *in situ* (tratamento ocorre no local onde houve a contaminação) ou *ex situ* (ocorre a remoção física da área contaminada para tratamento em outro local) (BOOPATHY, 2000).

Existem diversas técnicas de biorremediação; porém, somente após a realização de estudos criteriosos dos fatores químicos, físicos e biológicos é que se pode determinar qual a melhor estratégia a ser aplicada. Como exemplos de técnicas de biorremediação podemos citar a bioestimulação e o bioaumentamento, e de tecnologias, a bioventilação, biopilha, *landfarming*, o uso de biorreatores, dentre outras (WEBER & SANTOS, 2013).

Existem vários trabalhos nos últimos anos que apresentam resultados positivos perante o uso dessas técnicas/tecnologias, dentre os quais, podemos destacar o estudo realizado por Andreolli *et al.* (2015). Foram utilizadas as técnicas de bioaumentamento e bioestimulação em um solo de área de floresta após impacto por queimada, contaminado com $110,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ de hidrocarbonetos na faixa de C12-40, que representa 99,8% dos hidrocarbonetos totais presentes neste solo. Os experimentos foram realizados *in situ* utilizando dois produtos comerciais. Para o ensaio de bioaumentamento, foi utilizado inóculo de *Trichoderma sp.* e para o ensaio de bioestimulação foi utilizado um produto comercial composto por nutrientes orgânicos (C, N e P), provenientes de fonte vegetal. Os ensaios duraram 270 dias, e os melhores resultados foram obtidos no período de 60 dias, atingindo cerca de 70% de degradação para o ensaio de bioestimulação. Para o ensaio com bioaumentamento foi alcançada uma remoção de cerca de 55%.

Em um trabalho realizado por Wu *et al.* (2016), foram realizadas, também, as técnicas de bioaumento e bioestimulação em um solo contaminado com $44.600 \text{ mg.kg}^{-1}$ de hidrocarbonetos em um período de 10 semanas. Para a bioestimulação foram adicionados os nutrientes fósforo e nitrogênio e para a técnica de bioaumento foi incorporada a bactéria *Acinetobacter* SZ-1 estirpe KF453955. Os ensaios foram realizados em triplicata, em frascos contendo 500g de solo. Uma vez por semana o solo foi aerado e a umidade corrigida para 20% (m/m). Os resultados obtidos apresentaram valores de remoção de 60% e 34% para a bioestimulação e bioaumento, respectivamente. Esses resultados demonstram que a adição de nutrientes foi positiva e promoveu o crescimento dos micro-organismos endógenos do solo, facilitando a biorremediação.

Com relação às tecnologias, podemos destacar um ensaio de fitorremediação realizado por Moubasher *et al.* (2015), utilizando *Bassia scoparia*. Em um solo contaminado com 2% de HTP foram realizados três ensaios: um contendo quatro plantas por vaso e adição de nutrientes inorgânicos, outro apenas com adição de nutrientes e um ensaio controle, sem adição de plantas ou nutrientes. Os ensaios duraram 5 meses, e as melhores taxas de remoção ocorreram para os ensaios contendo as plantas, atingindo cerca de 58%. Para os ensaios com adição de nutrientes e para o ensaio controle foram obtidos percentuais de remoção de 46,3 e 9,2, respectivamente, demonstrando, assim, o uso promissor da fitorremediação.

Em um trabalho realizado por Santos *et al.* (2007), foi avaliada a remoção de HTP de um solo com contaminação simulada de $50.000 \text{ mg.kg}^{-1}$ de óleo cru, utilizando a tecnologia de biopilha.

Foi feita a correção de nitrogênio, utilizando nitrato de sódio e ureia comercial, além da adição de pó de coco verde como material estruturante, nas concentrações de 5 e 10% (m/m). Cada biopilha foi composta com 1.500g de solo contaminado, com controle de temperatura de 22°C, sendo aerada semanalmente com auxílio de um ancinho e a cada 15 dias, o teor de umidade era ajustado para 50% da CRA. O ensaio durou seis meses, obtendo os melhores resultados para a condição que continha 5% de pó de coco na presença de ureia comercial (remoção de 44% de HTP), enquanto para o ensaio controle foi obtida uma remoção de 20%.

Outro exemplo de aplicação foi o estudo realizado por Silva (2009) onde foi tratado um solo de *landfarming* contaminado com óleo (área de 1.000 m²), com concentração inicial de 6.475 mg.kg⁻¹, pelo período de 225 dias. Para o tratamento foram utilizadas duas condições: uma com aeração periódica, ajuste de umidade e fertilização, e outra, como ensaio controle, sem adição de umidade, aeração e fertilização. Como resultado, o solo tratado com bioestimulação obteve cerca de 89,6% de remoção de HTP, enquanto o ensaio controle atingiu cerca de 22,4%. Esse estudo comprovou que o processo de *landfarming*, incluindo aeração, umidade e ajuste de nutrientes favoreceu a degradação de hidrocarbonetos.

Biorreatores na biorremediação

Grande parte dos processos de biorremediação enfrenta problemas relacionados a heterogeneidade do contaminante no solo, assim como a dificuldade na homogeneização dos aditivos, como por exemplo nutrientes e compostos tensoativos, e do oxigênio. Com o objetivo de controlar as condições favoráveis ao processo, pode-se fazer uso de biorreatores de fase sólida. Estes garantem um controle maior, mantendo as condições ambientais para não comprometer o crescimento e a atividade microbiana, favorecendo, assim, a biodegradação, podendo até reduzir o tempo de remediação, favorecendo, principalmente, o tratamento de solos argilosos. (RIZZO *et al.*, 2010).

De acordo com Jacques *et al.* (2007), as taxas de biodegradação dos contaminantes, em geral, é alta utilizando esta tecnologia, uma vez que existe o controle das condições bióticas e abióticas no interior do reator que resultam em um tempo menor de tratamento do solo. Porém, existem algumas desvantagens relacionadas à técnica, como a quantidade limitada de solo e em alguns casos, valores elevados de manutenção.

Em um estudo realizado por Rizzo *et al.* (2010), um biorreator de bancada com capacidade de 13L e um biorreator em escala piloto com capacidade para 800L, ambos desenvolvidos pelo CETEM em parceria com a Petrobras e a EQ/UFRJ, foram testados para biorremediação de um solo contaminado com 5,4% de HTP pelo período de 42 dias. Para os ensaios, foi avaliada a aplicação de serragem como material estruturante e a adição de diferentes fontes de nitrogênio (nitrato de sódio e ureia) com a umidade corrigida para 45% da CRA. Para os

ensaios em biorreator de bancada, a maior taxa de remoção obtida foi de 19,58% para o ensaio contendo a serragem, com adição de ureia. Essa condição foi levada ao biorreator em escala piloto, alcançando uma remoção de cerca de 35% de HTP.

Outro estudo realizado por Taketani (2010), utilizando microcosmos e o mesmo biorreator de fase sólida em escala de bancada, desenvolvido pelo CETEM (RIZZO, 2010), avaliou-se a biodegradação de óleo em um solo multicontaminado com 5% de hidrocarbonetos na presença de níquel. Foram realizados, inicialmente, ensaios em microcosmos verificando a influência da concentração do metal, da concentração do óleo e do teor de umidade na remoção do óleo. A condição em que se obteve o melhor resultado de remoção foi, então, escolhido para realização do ensaio em biorreator, este com capacidade para 8 kg de solo. Os valores finais de remoção obtidos com o uso do biorreator foram similares aos obtidos em microcosmo; porém, o valor de 30% de remoção foi atingido em apenas 7 dias, refletindo a eficiência de operação atribuída ao biorreator. Esses resultados sugerem que a utilização de biorreatores pode diminuir o tempo de tratamento, demonstrando que é uma técnica viável para a remediação de solos contaminados.

2.5 | Surfatantes Sintéticos e Biossurfatantes: Conceito, produção e aplicação em processos de remediação

Conceito

Com o intuito de acelerar o processo de biodegradação de hidrocarbonetos são utilizados nos processos de remediação agentes tensoativos, chamados de surfatantes. Podem ser sintetizados quimicamente e são produzidos, também, por muitos micro-organismos, caso em que eles são chamados de biossurfatantes (MAYER *et al.*, 2009; MAO *et al.*, 2015; PEPPER *et al.*, 2015).

Os surfatantes são moléculas anfífilas constituídas de duas frações distintas – apolar (hidrofóbica) e polar (hidrofílica), que tendem a se acumular na interface entre fases de diferentes graus de polaridade, tais como óleo/água ou ar/água (PACHECO, 2008). Eles possuem a capacidade de reduzir a tensão superficial de líquidos e aumentar a solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos e insolúveis (HAMME, SINGH e WARD, 2006). Se em um sistema ar/água ou água/óleo for adicionado um surfatante/biossurfatante em concentrações crescentes, haverá uma redução da tensão superficial da água até um valor crítico, no qual as moléculas de surfatantes/biossurfatantes se organizam formando estruturas supramoleculares como micelas, bicamadas e vesículas. Esse valor crítico é chamado de concentração micelar crítica (CMC), e é comumente utilizado para verificar a eficiência de um tensoativo (BANAT *et al.*, 2000; PIRÔLLO, 2006). Por exemplo, um bom surfatante

permite baixar a tensão superficial da água de 72 para 35 mN.m^{-1} e a tensão interfacial entre a água e n-hexadecano de 40 para 1 mN.m^{-1} (MULLIGAN, 2005).

Em um sistema heterogêneo solo-água, as moléculas de surfatantes presentes podem ficar adsorvidas na superfície das partículas de solo permitindo que algumas interações ocorram, como é apresentado na Figura 4. Normalmente, os grupos hidrofílicos (ou cabeça) estão aptos a entrar na fase aquosa e os grupos lipofílicos (ou cauda) tendem a se ligar aos contaminantes hidrofóbicos ou às partículas do solo. Portanto, surfatantes em baixa concentração se acumulam, principalmente, na interface sólido-líquido e líquido-líquido na forma de monômeros. Com concentrações crescentes, há diminuição da tensão superficial e, ao mesmo tempo, a dissolução do contaminante aumenta. Quando a concentração de surfactante aumentar mais, micelas se formam, e neste momento a concentração de surfactante é denominada de concentração micelar crítica (CMC). Estas micelas podem dispersar, facilmente, os contaminantes e melhorar, consideravelmente, a sua solubilidade na fase aquosa, promovendo, assim, a dessorção destes do solo. Os contaminantes dissolvidos na fase aquosa têm melhor mobilidade, tornando-se disponíveis para a subsequente remoção por rotas bióticas (por exemplo, absorção pelas plantas e degradação microbiana, mostrado na Figura 5) ou rotas abióticas (por exemplo, lavagem de solo e posterior separação) (MAO *et al.*, 2015).

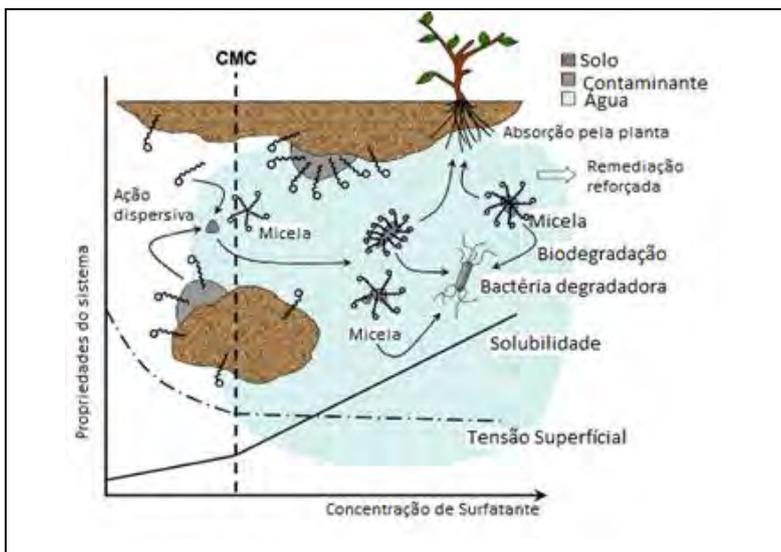
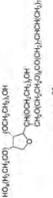


Figura 5. Esquema da remediação de solos contaminados reforçada com surfatantes (Adaptado de MAO *et al.*, 2015).

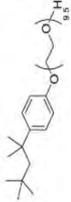
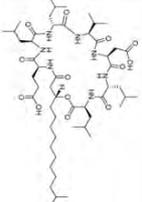
Alguns surfatantes sintéticos e biológicos, com suas respectivas estruturas e fórmulas moleculares, utilizados nos últimos anos na biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Surfatantes sintéticos e biossurfatantes utilizados na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos.

Surfatante	Nome	Tipo	Estrutura Geral	Fórmula molecular
CTAB	Brometo de Cetil Trimetil Amônio	Surfatante Catiônico		$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ e $C_{16}H_{33}(CH_2CH_3)_3NBr$
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio	Surfatante Aniônico		$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$
Brij- 35	Polioxietileno (23) dodecanol	Surfatante Não iônico		$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{23}OH$
Tween 80	polioxietileno (20) oleato de sorbitano	Surfatante Não iônico		$C_{64}H_{124}O_{26}$

Adaptado: (MAO *et al.*, 2015; TORRES *et al.*, 2012).

Tabela 3a. Surfactantes sintéticos e biosurfactantes utilizados na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos.

Surfactante	Nome	Tipo	Estrutura Geral	Fórmula molecular
Triton X-100	Éter mono[β -(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenílico] de polietilenglicol	Surfactante Não iônico		$C_{8}H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2)_9.5H$
Surfactina	Lipopeptídeo	Biosurfactante anfótero		N.R.
JBR 425	Rhamnolipídeo	Biosurfactante Não iônico		$C_{32}H_{58}O_{13}$ e $C_{26}H_{48}O_9$

Adaptado: (MAO *et al.*, 2015; TORRES *et al.*, 2012).

Produção de biossurfatante

Os biossurfatantes também são moléculas anfífilas, mas são produzidas por micro-organismos, ou mesmo plantas, apresentando características biológicas aplicáveis à indústria, tais como a farmacêutica, de cosméticos, de petróleo e de alimentos. O uso destes compostos tem sido proposto nos últimos anos devido à sua baixa toxicidade, sua biodegradabilidade e, conseqüentemente, aceitabilidade ecológica (GOUVEIA *et al.*, 2003). É possível observar na Tabela 4, as principais classes de biossurfatantes e os micro-organismos envolvidos em sua produção.

Tabela 4. Classe dos principais biossurfatantes e micro-organismos produtores.

Classe do biossurfatante	Micro-organismo produtor
Glicopídeos	
- Ramnolipídio	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ;
- Soforolipídio	<i>Torulopsis bombicola</i> ;
- Trealose lipídios	<i>T. apicola</i> ;
- Celobioselipídios	<i>Rhodococcus erythropolis</i> ;
	<i>Mycobacterim sp.</i>
	<i>Taeniophyllum petrophilium</i> ;
	<i>Ustilago zaeae</i> ;
Lipopeptídios e Lipoproteínas	
- Peptídio- lipídio	<i>Bacillus licheniformis</i>
- Viscosina	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
- Serrawetina	<i>Serratia marcescens</i>
- Surfactina	<i>Bacillus subtilis</i>
- Subtilisina	<i>Bacillus subtilis</i>
- Gramicidina	<i>Bacillus brevis</i>
- Polimixina	<i>Bacillus polymyxa</i>

Tabela 4a. Classe dos principais biossurfatantes e micro-organismos produtores.

Classe do biossurfatante	Micro-organismo produtor
Ácidos graxos, lipídios neutros e fosfolipídios	
- Ácidos graxos	<i>Corynebacterium lepus</i>
- Lipídios neutros	<i>Nocardia erythropolis</i>
- Fosfolipídios	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
Surfatantes poliméricos	
- Emulsan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
- Biodispersan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
- Liposan	<i>Candida lipolytica</i>
- Carboidrato-lipídio-proteína	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
- Manana-lipídio-proteína	<i>Candida tropicalis</i>
Surfatantes particulados	
- Vesícula	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
- Células	Várias bactérias

Fonte: Adaptada de DESAI & BANAT, 1997.

Os biossurfatantes oferecem inúmeras vantagens em relação aos surfatantes sintéticos, podendo ser utilizados em diversas aplicações industriais; porém, ainda não são largamente utilizados devido aos altos custos de produção associados a métodos ineficientes de recuperação do produto e ao uso de substratos caros. O problema com os gastos na produção de biossurfatantes pode ser, significativamente, reduzido através do uso de fontes alternativas de nutrientes, facilmente disponíveis e de baixo custo. Uma possível alternativa seria o uso de subprodutos agrícolas ou de processamento industrial (NITSCHKE & PASTORE, 2002).

Com o intuito de utilizar uma fonte econômica na produção de biossurfatantes, Bharali *et al.* (2014) isolaram micro-organismos de um solo contaminado com petróleo sendo os mesmos cultivados pelo período de 30 dias. Foi identificada a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* JBK1. O glicerol, subproduto na produção de biodiesel, foi utilizado como fonte de carbono de baixo custo para produção do biossurfatante, que foi identificado como um glicolípido. Foi produzido cerca de 4 g do produto utilizando 3% de glicerol, reduzindo a tensão superficial do meio de cultivo para $33,7 \text{ mN.m}^{-1}$ após 60 h de fermentação. Esse valor demonstra que o glicerol é uma fonte interessante para produção de biossurfatantes a serem aplicados na remediação de solos. Neste mesmo estudo, em teste de lavagem de um solo contaminado com petróleo, utilizando uma solução contendo 1,0% de biossurfatante, houve remoção de cerca de 80% do óleo.

Outro exemplo de produção por insumo de baixo valor foi realizado por Chaprao *et al.* (2015), onde foram utilizados resíduos de uma refinaria de petróleo e melação de cana de açúcar como fontes de carbono para o crescimento microbiano. Nesse estudo, os micro-organismos utilizados foram a levedura *C.sphaerica* UCP 0995 e a bactéria do tipo *Bacillus* sp., que produziram um biossurfatante capaz de reduzir a tensão superficial do meio para 25 mN.m^{-1} e 29 mN.m^{-1} , respectivamente.

Em um estudo realizado por Lan *et al.* (2015), com o objetivo de produzir um biossurfatante do tipo ramnolípido, foi utilizado como micro-organismo produtor a bactéria *Pseudomonas* SWP-4, isolada de um solo contaminado com lodo. A cepa foi capaz de produzir cerca de $13,93 \text{ g.L}^{-1}$ do biossurfatante a partir da utilização de óleo de cozinha como fonte de carbono,

reduzindo a tensão superficial da água para $24,1 \text{ mN.m}^{-1}$. Esses resultados demonstram uma possível utilização do óleo de cozinha como substrato para produção do biossurfatante.

Em um estudo realizado por Silva *et al.* (2014), foram cultivadas quatro espécies de *Pseudomonas*, sendo elas *P. cepacia*, *P. acidovorans*, *P. picketti* e *P. fluorescens*, em resíduos de óleo de fritura, de soja e de canola. Os melhores resultados de produção de biossurfatante ($5,2 \text{ g.L}^{-1}$) foram obtidos com a espécie *P. cepacia*, utilizando cerca de 2% de resíduo de óleo. Foram realizados ensaios de lavagem de solo argiloso contaminado com óleo de motor, a fim de comprovar a eficiência do processo, onde foi possível observar a remoção de cerca de 80% do contaminante.

Aplicação dos surfatantes sintéticos e biossurfatantes na biorremediação de solos

A aplicação do surfatante/biossurfatante deve facilitar, teoricamente, a biodegradação; porém, vários trabalhos apontam que outros fatores também devem ser estudados para alcançar a eficiência do processo. Sabe-se que fatores físicos e químicos influenciam, significativamente, na biodegradação de hidrocarbonetos em solos, como a disponibilidade de oxigênio e água, temperatura, pH, o tipo e as características do solo e a disponibilidade de nutrientes inorgânicos que afetam a atividade dos micro-organismos degradadores, assim como a biodisponibilidade dos hidrocarbonetos para o ataque microbiano (JACQUES, 2007).

Uma grande quantidade de trabalhos pode ser encontrada na literatura utilizando a rota de lavagem de solo, como é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Aplicação da lavagem de solos contaminados utilizando surfactantes e biosurfactantes.

Teor do Contaminante	Biosurfactante	Surfactante	Remoção	Referência
Contaminação simulada HPA	Ramnolípido JBR-5152x a CMC 125mg/Kg	Triton X-100: 2x a CMC 150mg/Kg	Remoção de 90% de NAPL-A1 para o Triton X-100 e de 51% para JBR 515.	Mohanty et al., 2012
Diesel e B20	Ramnolípido JBR425 2x CMC: 150mg/Kg	Não utilizado	Remoção total em 125h.	Chrzanowski, 2012
Diesel (3%)	Biosurfactante produzido por <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> AN6	SDS Tween 80	Biosurfactante: 70% surfactantes sintéticos: aproximadamente 60%.	Ayed, 2015.
HPAs (concentração): 3.000mg/Kg 9.000mg/Kg	Surfactina (0,002% m/m) Ramnolípido (0,0031% m/m)	Tween 80 Triton X-100	3000mg/Kg: Ramnolípido: 23%; Tween 80: 6%; 9000mg/Kg: Ramnolípido: 63%; Tween 80: 40%.	Lai et al., 2009

Fonte: Adaptada de DESAI & BANAT, 1997.

Em um estudo realizado por Ayed (2015), foi realizado um ensaio de lavagem de solo contaminado com 3% de diesel utilizando o biossurfatante produzido por *Bacillus amyloliquefaciens* AN6 e dois surfatantes sintéticos SDS e Tween 80 em concentrações de 0,5, 1 e 2 g.L⁻¹, pelo período de 35 horas. Para todos os ensaios com diferentes concentrações, o biossurfatante apresentou os maiores valores de remoção do diesel em relação aos surfatantes sintéticos, alcançando cerca de 70% de remoção no ensaio com 1 g.L⁻¹, enquanto os surfatantes Tween 80 e SDS apresentaram percentuais de remoção próximos a 60%. O trabalho também analisou as melhores faixas de pH, sendo a maior taxa de remoção obtida quando o pH estava entre 6 e 7.

Há trabalhos que relatam a utilização de surfatantes para remoção de metais de diferentes solos contaminados, como em Torres *et al.* (2012), onde o solo era proveniente de uma área industrial contaminada com metais pesados, entre eles As, Cu, Cd, Ni, Pb e Zn. Como estratégia de remediação foi realizada a lavagem do solo com vários surfatantes sintéticos, variando, também, a granulometria do solo. O processo teve duração de 23h com temperatura constante de 28°C em frascos contendo 20mL de solução de surfatante (0,5% m/v). Como resultado, houve remoções significativas para o surfatante Tween 80 (média de 67,1% para todos os metais) e para Surfapcol 14104 (média de 64% para todos os metais), cujos valores foram superiores aos encontrados no ensaio controle que foi de 50%.

Um estudo realizado por Lai *et al.* (2009) comparou o uso de surfatantes sintéticos com biossurfatantes. Nele foi realizada a lavagem de um solo contaminado com óleo em duas concentrações diferentes, 3.000 mg.kg⁻¹ e 9.000 mg.kg⁻¹, durante o período de 7 dias. Os biossurfatantes utilizados

foram ramnolipídio e surfactina, e como surfatantes sintéticos foram utilizados Tween 80 e Triton X-100. Os ensaios contendo o biosurfatante ramnolipídio apresentaram os maiores valores de remoção de óleo, sendo 23% para os solos contaminados com 3.000 mg.kg^{-1} . Já o melhor resultado obtido para os ensaios contendo surfatante sintético foi com o uso Tween 80, alcançando 6% de remoção. Nos ensaios contendo 9.000 mg.kg^{-1} , a aplicação do biosurfatante ramnolipídio também apresentou o melhor resultado, alcançando 63%, contra os 40% obtidos com o uso do surfatante Tween 80.

Apesar dos bons resultados obtidos com a utilização de surfatantes e biosurfatantes em processo de lavagem do solo, é possível destacar como uma grande desvantagem a geração de grandes quantidades de efluente contaminado com óleo, que necessitará de tratamento adicional, preferencialmente em estações de tratamento projetadas para este fim (CETESB, 2014). Além disso, deve-se sempre buscar formas alternativas de tratamento que não utilizem grandes quantidades de água. Existem diversos trabalhos que relatam técnicas de biorremediação reforçada ao uso de surfatantes químicos e biológicos, a fim de se obter melhores resultados de remoção. Dentre elas, podemos citar as técnicas de fitorremediação e o uso de biorreatores de fase sólida, que se apresentam como uma alternativa interessante e estão sendo, atualmente, estudados a fim de mitigar essas áreas contaminadas.

Em um estudo realizado por Almeida *et al.* (2012) utilizando microcosmos, foi aplicado o surfatante Tween 80 na concentração de 10 mg.g^{-1} de solo em um solo contaminado com 3% ($30.000 \text{ mg.kg}^{-1}$ solo) de óleo lubrificante, em Erlenmeyer, com aeração e temperatura de 27° C . Ao final de 68 dias, a remoção de HTP na presença do surfatante

alcançou cerca de 37%, enquanto que no ensaio controle obteve-se um valor de 11,1%, confirmando, assim, a eficiência do surfatante Tween 80 na biorremediação de solos.

Um estudo realizado por Chrzanowski (2012) avaliou a biodegradação do diesel e diesel/biodiesel (B20- contendo 20%v/v de biodiesel no diesel) na presença do biossurfatante ramnolipídio (concentração $150\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em sistema anaeróbio e aeróbio na presença de um consórcio microbiano. Como resultado, a presença ou ausência do ramnolipídio gerou baixa degradação do diesel e biodiesel em meio anaeróbio. Já a adição do biossurfatante em meio aeróbio favoreceu a biodegradação do biodiesel, acelerando o processo. Porém, a aplicação do biossurfatante na biodegradação do diesel não foi favorável em nenhum dos dois processos. Segundo o autor, a ordem de biodegradação, foi a seguinte: biodiesel > ramnolipídio > óleo diesel. A justificativa encontrada foi a de que as moléculas de ramnolipídio foram degradadas preferencialmente do que as de óleo diesel devido a sua semelhança com ácidos graxos e ésteres metílicos. Com isso, pode-se dizer que a estrutura do contaminante é um fator de grande importância no processo de biorremediação.

Resultados promissores da utilização de biossurfatantes também foram encontrados por Millioli (2009). No trabalho realizado, foram testadas concentrações diferentes do biossurfatante do tipo ramnolipídio JBR210, variando entre 1 e $15\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de solo. Também foram realizados testes de toxicidade utilizando *Lactuca sativa*. Os ensaios foram feitos em sistemas contendo 400g de solo contaminado. Foi realizada uma bioestimulação, através do ajuste de umidade e nutrientes. O ensaio durou cerca de 45 dias e foram obtidos os melhores resultados de degradação de óleo para a concentração de 4

mg/g solo (aproximadamente 60% de remoção do óleo). Somente a adição de concentrações maiores que 6mg.g^{-1} de solo foram consideradas tóxicas. Da mesma forma, no presente estudo, a concentração de $1,0\text{mg.g}^{-1}$ de solo do biossurfatante JBR210 não foi considerada tóxica, uma vez que apresentou resultados de remoção maiores do que o ensaio controle (com ajuste somente de umidade) e próximos aos valores de remoção do ensaio com concentração de $0,1\text{mg.g}^{-1}$ de solo.

Resultados bastante satisfatórios foram obtidos por Liu *et al.* (2011), utilizando microcosmos com solo contaminado com petróleo, com concentração inicial de 140.000mg.kg^{-1} de solo. Durante um período de 35 dias, o solo foi homogeneizado e aerado duas vezes por semana, sendo adicionado ramnolipídio na concentração de 100mg.kg^{-1} de solo, onde se obteve uma degradação de 72,4%. Para o ensaio controle, com somente aeração e homogeneização, a degradação foi de 15,6%, reforçando, assim, a potencialidade da aplicação do biossurfatante em ensaios de biorremediação de solos.

Em um estudo realizado por Liao *et al.* (2016), foram utilizados dois biossurfatantes (ramnolipídio e lecitina de soja), e um surfatante sintético (Tween 80) para facilitar a fitorremediação de um solo contaminado com óleo na concentração de 5.000mg.kg^{-1} . Para a fitorremediação foi utilizado o plantio de milho (*Zea mays. L.*). Os experimentos ocorreram em um período de três meses, com potes contendo 4 kg de solo contaminado, e após um mês de tratamento foram adicionados 200mL de solução de tensoativo (10.000mg.L^{-1}). Como resultado, as eficiências de remoção de TPH para os tratamentos com a lecitina de soja, ramnolipídio e Tween 80 foram de 62%, 58% e 47%, respectivamente. Para o ensaio controle (sem agente tensoativo) o valor da remoção foi de 52%, indicando que a

presença do surfatante sintético Tween 80 não afetou, de forma significativa, o tratamento. Esses resultados demonstraram a possibilidade da aplicação de biossurfatantes na fitorremediação de solos contaminados.

O estudo de Liduíno (2013) utilizou a técnica de fitorremediação aliada à bioestimulação e aplicação do surfatante biológico JBR210. O cultivo do girassol foi realizado em um solo multicontaminado com $18,145 \text{ mg.kg}^{-1}$ de HTP e metais e o ensaio durou 90 dias. O emprego do biossurfatante ramnolípido com concentração de 4 mg.kg^{-1} de solo favoreceu a fitorremediação, alcançando uma remoção de HTP de 45%. Houve, também, uma remoção dos metais Zn, Al, Cu e Cr, bem como o estímulo das populações microbianas degradadoras de hidrocarbonetos.

Para o surfatante de origem sintética, Triton X-100, existem poucos trabalhos em ensaios em meio sólido, sendo em sua maioria em meio semi-sólido (lavagem de solo). Um ensaio de fitorremediação foi realizado, em um solo arenoso contaminado com 500 mg.kg^{-1} de óleo de motor e os metais Cd e Pb presentes nas concentrações de 50 mg.kg^{-1} e 500 mg.kg^{-1} , respectivamente. A planta utilizada foi *Brassica juncea*, e o ensaio durou trinta dias, sendo suplementado, separadamente, com os surfatantes sintéticos Tween 80 e Triton X-100, com concentrações diferentes (0,5, 1 e 2 vezes a CMC). Para a remoção de metais, o surfatante Triton X-100 obteve os menores valores de remoção quando a concentração era de 1 e 2 x CMC. Já o surfatante Tween 80 apresentou os maiores valores de remoção de metais para todas as concentrações do surfatante. O surfatante Tween 80 apresentou, também, os maiores valores de remoção de óleo, sendo de 95% para o ensaio com 2 x CMC, 62,5% para o ensaio com 1 x CMC e

42,54% para o ensaio contendo 0,5 x CMC. Para o surfatante Triton X-100 foi o inverso, quanto maior o valor da concentração do surfatante, menores foram os valores de remoção, sendo 36,46% para o ensaio contendo 2 x CMC, 40,6% para o ensaio com 1 x CMC e 49,1% para o ensaio com concentração de 0,5 x CMC. O autor sugere, então, que o surfatante sintético Triton X-100 pode ser tóxico em concentrações mais altas, podendo ter ocorrido uma inibição devido ao aumento da concentração do surfatante (RAMAMURTHY & MEMARIAN, 2012).

Aplicação de surfatantes e biossurfatantes em biorreatores

Em Baptista (2007), foi realizado um estudo avaliando a biodegradação de óleo diesel em um solo arenoso e outro argiloso, em condições aeróbias e anaeróbias, com aplicação do biossurfatante ramnolipídio. Para tal, foram utilizados biorreatores em coluna com 400g de solo contendo 5% (v/m) de óleo diesel, à temperatura ambiente e vazão de ar de $3\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. A umidade foi mantida em 70% da CRA. Foi adicionado um inoculo de $7,7 \times 10^6$ para o sistema aeróbio e $5,4 \times 10^6$ para o sistema anaeróbio, previamente adaptado. Foi utilizado um fertilizante para ajustar os níveis de NPK e foram utilizadas duas concentrações diferentes de biossurfatantes nos ensaios, sendo $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (equivalente a $6,79\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de solo) e $60\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (equivalente a $13,58\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de solo) para o solo argiloso. Para o solo arenoso foram utilizadas as concentrações $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (equivalente a $1,34\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de solo) e $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (equivalente a $2,68\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de solo) de biossurfatante. O ensaio durou 50 dias. Em condição anaeróbia, a eficiência de remoção de HTP foi de 65,8% quando se empregou fertilizante e/ou

biossurfatante em solo argiloso, em 30 dias. Em condição aeróbia, o emprego de fertilizante e/ou biossurfactante promoveu um aumento na eficiência de remoção de HTP que foi de 79,6%, enquanto nos reatores, onde não se fez adição dos mesmos, esta eficiência foi aproximadamente de 21%, em 50 dias.

Rocha (2015) utilizou os biorreatores de fase sólida (capacidade de 13L contendo 8 kg de solo) desenvolvidos pelo CETEM/PETROBRAS/EQ-UFRJ, para avaliar a biorremediação de um solo multicontaminado, utilizando a aplicação do surfatante sintético Tween 80 na concentração de $0,1 \text{ mg.g}^{-1}$ de solo e do biossurfatante JBR210, na concentração de $0,1 \text{ mg.g}^{-1}$, ambos com ajuste de umidade para 70% da CRA, por um período de 42 dias. A escolha da baixa concentração do biossurfatante se baseou no uso da menor quantidade do produto visando a redução dos custos do processo. Sabe-se que os solos Brasileiros apresentam elevados teores de materiais finos, como no solo deste estudo que continha 58,78% de silte. Esse tipo de solo contribui para o fenômeno de sorção dos contaminantes, proporcionando baixa mobilidade dos hidrocarbonetos. Vale salientar, que o solo tratado foi um solo multicontaminado com hidrocarbonetos (cerca de 4% (m/m)) e metais como Zn, Ni e Cu, o que contribuiu para uma maior complexidade e dificuldade na definição das condições operacionais do tratamento. Os percentuais de remoção médios de HTP alcançados em 42 dias foram de 26,3% para o surfatante, de origem biológica, JBR210 e 21,3% para o surfatante Tween 80, enquanto para o ensaio controle foi de 16,1%, indicando que houve uma melhora na eficiência do processo de biorremediação.

3 | CONCLUSÕES

Os estudos envolvendo o uso de surfatantes e biossurfatantes, associados aos processos de biorremediação *ex situ* de solos multicontaminados, vêm apresentando resultados bastante promissores. Esses resultados são potencializados, ainda mais, quando o tratamento ocorre em biorreatores de fase sólida, como o empregado no trabalho desenvolvido pelo CETEM/PETROBRAS/EQ-UFRJ aqui apresentado. No entanto, esses resultados não esgotam o tema; porém, é de se esperar que sirvam de orientação para aqueles que têm interesse em estudar o assunto. Com isso, estudos devem continuar, de modo a comprovar a viabilidade técnica e econômica do processo proposto. Merece destaque a busca pela produção de biossurfatantes com custos atrativos, estando esses diretamente associados aos custos das matérias primas utilizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Brasil. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2016. ISSN 1983-5884.
- AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em:file:///C:/Documents%20and%20Settings/dleonel/Meus%20documentos/Downloads/72887.pdf. Acesso em 15/09/2016.
- AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em:http://www.anp.gov.br/?pg=7854&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1424118879425. Acesso em 13/02/2015.
- ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **EcléticaQuímica**. São Paulo, v. 35, 17-43p. 2010.
- ANDREOLLI, M.; LAMPIS, S.; BRIGNOLI, P.; VALLINI, G. Bioaugmentation and biostimulation as strategies for the bioremediation of a burned woodland soil contaminated by toxic hydrocarbons: A comparative study. **Journal of Environmental Management**. 121-131p. 2015.
- AYED, H.B.; JEMIL, N.;MAALEJ, H.; BAYOUDH, A.; HMIDET, N.; NASRI, M. Enhancement of solubilization and biodegradation of diesel oil by biosurfactant from *Bacillus amyloliquefaciens* An6.**International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 99. 8-14p. 2015.
- BANAT, I. M.; MAKKAR, R. S.; CAMEOTRA, S. S. Potential commercial applications of microbial surfactants. **Appl Microbiol Biotechnol**. 495-508p. 2000.
- BAPTISTA, S. J. **Avaliação do Emprego de Biossurfactante na Biorremediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel**. 2007. 141 f.. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

BHARALI, P.; SINGH, S. P.; DUTTA, N.; GOGOI, S. BORA, L. C.; DEBNATH, P.; KONWAR, B.K. Biodiesel derived waste glycerol as an economic substrate for biosurfactant production using indigenous *Pseudomonas aeruginosa*. **Royal Society of Chemistry**.38698- 38706p. 2014.

BIOND, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco**. 47 f. Dissertação (*Doctor Scientiae*). Programa de Pós- Graduação de em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Pernambuco, PE, 2010.

BOOPATHY, R. Factors limiting bioremediation Technologies. **Bioresource Technology**. 74, 63-67p. 2000.

CETESB - COMPANHIA ESTADUAL DE TRATAMENTO DE ESGOTO E SANEAMENTO BÁSICO. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areascontaminadas/relacoes-de-areas-contaminadas> >. Acesso em: 02/03/16.

CETESB - COMPANHIA ESTADUAL DE TRATAMENTO DE ESGOTO E SANEAMENTO BÁSICO. Disponível em: <<http://emergenciasquimicas.cetesb.sp.gov.br/tiposdeacidentes/vazamentosdeoleo/acoesderesposta/residuosoleosos/tratamento-e-destinacao/>> Acesso em: 05/05/16.

CETESB - COMPANHIA ESTADUAL DE TRATAMENTO DE ESGOTO E SANEAMENTO BÁSICO. Disponível em: <<http://solo.cetesb.sp.gov.br/solo/qualidade-do-solo>>. Acesso em 05/05/2016.

CHAPRAO, M. J.; FERREIRA, I. N. S.; CORREA, P. F.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SILVA, E. J.; SARUBBO, L. A. Application of bacterial and yeast biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of motor oil from contaminated sand. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 18, n.6, 471-479. 2015.

- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Conama 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. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 05/03/2016.
- CHRZANOWSKI, L.; DZIADAS, M.; LAWNICZAK, L.; CYPLIK, P.; BIALAS, W.; SZULC, A.; LISIECKI, P.; JELEN, H. Biodegradation of rhamnolipids in liquid cultures: Effect of biosurfactant dissipation on diesel fuel/B20 blend biodegradation efficiency and bacterial community composition. **Bioresource Technology**. 328- 335p. 2012.
- CUNHA, C. D.; LEITE, S. G. F.; ROSADO, A. S.; ROSÁRIO, M. **Biorremediação de água subterrânea contaminada com gasolina e análise molecular da comunidade bacteriana presente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, nº 47, 45p, 2008 (Série Tecnologia Ambiental).
- DEL'ARCO, J. P. **Degradação de hidrocarbonetos por bactérias e fungos em sedimento arenoso**. Tese D. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 171p. 1999.
- DERMONT, G.; BERGERON, M.; MERCIER, G.; RICHER, LAFLECHE, M. Metal contaminated' soils: remediation practices and treatment technologies. **Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management**, v. 12, 188- 209p. 2008.
- DESAI, J. D.; BANAT, I. M. Microbial production of surfactants and their commercial potential. **Microbiol Mol Biol Rev**. 1997.
- FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Disponível em :<http://www.fao.org/resources/infographics/infographics-details/en/c/284478/>. Acesso em: 20/09/2016.

- GOUVEIA, E. R.; LIMA, D. P. A.; DUARTE, M. S.; LIMA, G. M. S.; ARAUJO, J. M. Bactérias produtoras de biossurfactantes. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**. Ed. 30°. 39-45 p. 2003.
- HAMME, J. D. V; SINGH, A.; WARD, O. P. Physiological aspects Part 1 in a series of papers devoted to surfactants in microbiology and biotechnology. **Biotechnology Advances**, v. 24, nº 6, 604-620p.2006.
- JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M. B.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, nº 4, p.1192-1201, 2007.
- KAVAMURA, V. N.; ESPOSITO, E. Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metals. **Biotechnology Advance**. 61-69p. 2010.
- LAI, C.; HUANG, Y.; WEI, Y.; CHANG, J. Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**. 6009-6014p. 2009.
- LAN, G.; FAN, Q.; LIU, Y.; CHEN, C.; LI, G.; LIU, Y.; YIN, X. Rhamnolipid production from waste cooking oil using *Pseudomonas* SWP-4. **Biochem. Eng. J.**101, 44-54. 2015.
- LIAO, C.; XU, W.; LU, G.; DENG, F.; LIANG, X.; GUO, C.; DANG, Z. Biosurfactant-enhanced phytoremediation of soils contaminated by crude oil using maize (*Zea mays*. L.). **Ecological Engineering**. 92, 10-17p. 2016.
- LIDUINO, V. S. Fitorremediação: caracterização biológica e química de solo de landfarming adicionado de biossurfatante. Dissertação. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 112 p, 2013.
- LIU, P. G.; CHANG, T. C.; WHANG, L. M.; KAO, C. H.; PAN, P. T.; CHENG, S. S. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil: Effects of strategies and microbial community shift. **International Biodeterioration & Biodegradation**. 1119-1127p. 2011.

- MADIGAN, T. M.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. **Microbiologia de Brock**. 12ª edição. Editora: Artmed. 2010.
- MAO, X.; JIANG, R.; XIAO, W.; YU, JIAGUO. Use of surfactants for the remediation of contaminated soil: A review. **Journal of Hazardous Materials**. 419-435p. 2015.
- MAYER, R. M.; PEPPER, I. L.; GERBA, C. P. Environmental Microbiology. Second Edition. **Elsevier. Academic Press**. 2009.
- MELO, R. F. **Potencial de espécies vegetais para fitorremediação de um solo contaminado com arsênio**. Tese de doutorado. Viçosa: UFV, 2006, 107 p.
- MILLIOLI, V. S. **Avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo**. Dissertação, D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 124p, 2009.
- MOHANTY, S.; MUKHERJI, S. Surfactant aided biodegradation of NAPLs by *Burkholderiamultivorans*: Comparison between Triton X-100 and rhamnolipid JBR-515. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102. 644-652p. 2013.
- MOREIRA, F. M. S. & SIQUEIRA, J. O. 2002. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Editora: UFLA. Lavras.
- MOUBASHER, H. A.; HEGAZY, A. K. ; MOHAMED, N. H.; MOUSTAFA, Y. M.; KABIEL, H. F.; HAMAD, A. A. Phytoremediation of soils polluted with crude petroleum oil using *Bassiascoparia* and its associated rhizosphere microorganisms. **International Biodeterioration & Biodegradation**. 113-120p. 2015.
- MULLIGAN, C. N. Environmental applications for biosurfactants. **Science Direct**. 183-198p. 2005.
- NITSCHKE, M.; PASTORE, G.M. Biosurfatantes: Propriedades e aplicações. *Quim. Nova*. v. 25. n 5, 772-776 p. 2002.

- PACHECO, G. J. **Produção de biossurfactantes por Rhodococcus erythropolis e sua aplicação na remoção de óleo de sedimentos arenosos**. 2008. 110 f.. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- PEPPER, I. L.; GERBA, C. P. Cultural Methods. **Environmental microbiology**. Academic express. 2015.
- PEREIRA JR, N.; GOMES, E. B.; SORIANO, A. U. **Biodegradação de hidrocarbonetos**. Rio de Janeiro. Escola de Química/UFRJ. 75p, 2009 (Séries em Biotecnologia, v. 3).
- PIRÔLLO, M. P. S. **Estudo da Produção de Biossurfactantes Utilizando Hidrocarbonetos**. Universidade Estadual Paulista – UNESP. Mestrado em Ciências Biológicas. SP. 73p. 2006.
- RAMAMURTHY, A. S.; MEMARIAN, R. Phytoremediation of mixed soil contaminants. **Water Air Soil Pollut.** 511-518p. 2012.
- REGINATTO, C.; COLLA, L. M.; THOMÉ, A. Biorremediação de resíduos oleosos em solos. **Revista CIATEC**. v. 2, p.19-31, 2011.
- RIZZO, A. C. L., LEITE, S. G. F., SORIANO, A. U.; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo: ênfase em biorreatores**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, nº 37, 76p, 2006 (Série Tecnologia Ambiental).
- RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F.; SORIANO, A. U. ; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S.; CUNHA, C. D. ROSADO, A. S.; LEITE, S. G. F. Petroleum- contaminated soil remediation in a new solid phase bioreactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 9, 1260–1267 p., 2010.
- ROCHA, D. L. **Biorremediação de solo multicontaminado com hidrocarbonetos e metais utilizando surfatantes sintéticos e biossurfactante em ensaios em microcosmos e biorreator**. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 59p, 2015.

- SANTOS, R. M.; LEITE, S. G. F.; SOBRAL, L. G. S.; RIZZO, A. C. L. Remediação de solos contaminados por petróleo em biopilhas – escala piloto. **4º PDPETRO**, Campinas, SP. 2007.
- SILVA, L. J. **Processo de Landfarming para tratamento de resíduos oleosos**. Tese M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 91p, 2009.
- SILVA, N. M. P. R.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A. Screening of *Pseudomonas* species for biosurfactant production using low-cost substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**. p. 132-139. 2014.
- SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA, E. C. **Princípios de Toxicologia Ambiental**. Editora Interciência. 2013.
- SOUZA, E. C.; VESSONI- PENNA, T. C.; OLIVEIRA, R. P. S. Biosurfactant-enhanced hydrocarbon bioremediation: an overview. **International biodeterioration & biodegradation** 89. 88-94p. 2014.
- TAKETANI, N. F. **Influência do níquel na biorremediação de solo tropical' multicontaminado com hidrocarbonetos de petróleo e na estrutura da comunidade microbiana**. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 77 p, 2010.
- TELHADO, M. C. S. C. L. **Avaliação da biodisponibilidade de contaminante orgânico em solo**, Dissertação, M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 124p, 2009.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência. 271 p. Petrobras. 2001.
- TORRES, L. G.; LOPEZ, R. B.; BELTRAN, M. Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 37-39, 30-36p. 2012.

USEPA 2004. **Cleaning up the nations waste sites: Markets and technology trends**, 4th Ed. EPA 542LRL04L015. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.

WEBER, B. D.; SANTOS, A. A. Utilização da biorremediação como ferramenta para o controle da degradação ambiental causada pelo petróleo e seus derivados. **Engenharia Ambiental**. Espírito Santo do Pinhal, v. 10, n° 1, p. 114-133, jan./fev. 2013.

WU, M.; DICK, W. A.; LI, W.; WANG, X.; YANG, Q.; WANG, T.; XU, L.; ZHANG.; CHEN, L. Bioaugmentation and biostimulation of hydrocarbon degradation and the microbial community in a petroleum- contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**. 107, 158-164p.2016.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2015, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 300 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-94 - **The influence of Different Mineral Processing Techniques on the Bio-extraction of Metal Values from Ores and Secondary Sources.** Débora Monteiro de Oliveira e Luis Gonzaga Santos Sobral, 2016.

STA-93 - **Brazilian gold mining industry and relations amid ASM, MSM and LSM: Sustainable Development initiatives.** Ana Cristina Ribeiro-Duthie e Zuleica Carmen Castilhos, 2016.

STA-92 - **Estudo da Utilização de Resina Vegetal no Beneficiamento de Rochas Ornamentais por meio de Modelagem Molecular.** Kelly Fernandes Pessoa, Julio Cesar Guedes Correia, Alexandre Nelson Martiniano Carauta, Fernanda Barbosa da Silva e Letícia Maia Prates, 2016.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 38 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.