

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

POLYANA LUIZ ROCHA

**Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Hidrocarbonetos
Derivados do Petróleo - Atividade Metanogênica como Indicador de Biodegradação**

São Paulo

2024

**Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Hidrocarbonetos
Derivados do Petróleo - Atividade Metanogênica como Indicador de Biodegradação**

Versão Original

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Prof (a). Elen Aquino Perpetuo

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Rocha, Polyana

Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Hidrocarbonetos Derivados do Petróleo - Atividade Metanogênica como Indicador de Biodegradação / P. Rocha -- São Paulo, 2024.

34 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Áreas contaminadas 2.Remediação 3.Metano 4.Hidrocarbonetos
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

ROCHA, Polyana Luiz. Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Hidrocarbonetos Derivados do Petróleo - Atividade Metanogênica como Indicador de Biodegradação. 2024. 34 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

Os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (acrônimo BTEX) são os contaminantes mais frequentemente encontrados entre os hidrocarbonetos do petróleo. Esses compostos aromáticos são prejudiciais tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos, agindo diretamente no sistema nervoso central. Este trabalho apresenta e discute os aspectos necessários para o desenvolvimento de atividade metanogênica como indicador de biodegradação em solos e águas subterrâneas contaminados com hidrocarbonetos derivados do petróleo, visando comprovar a eficiência do processo de biorremediação na degradação destes compostos. Avaliou-se os processos anaeróbios como indicador da remoção de hidrocarbonetos e a geração de metano como produto final. Para a ocorrência da biorremediação natural, é necessário caracterizar a geologia, hidrologia e ecologia microbiana locais, assim como entender os processos biogeoquímicos. Para isso, foi realizado um estudo analítico em bases de dados nacionais e internacionais para avaliar os critérios mínimos naturais para a metanogênese como indicador do processo biodegradativo, e as suas consequências para a alteração do meio. Constatou-se que a metanogênese pode ser indicativa do método de biodegradação, porém sua viabilidade foi superada por outros indicadores. Além disso, afirmou-se ainda a necessidade do acompanhamento do metano em áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo.

Palavras-chave: Áreas contaminadas; Remediação; Metano; Hidrocarbonetos

ABSTRACT

ROCHA, Polyana Luiz. Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Hidrocarbonetos Derivados do Petróleo - Atividade Metanogênica como Indicador de Biodegradação. 2024. 34 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

The compounds benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (acronym BTEX) are the contaminants most frequently found among petroleum hydrocarbons. These aromatic compounds are harmful to both the environment and humans, acting directly on the central nervous system. This work presents and discusses the aspects necessary for the development of methanogenic activity as an indicator of biodegradation in soils and groundwater contaminated with petroleum-derived hydrocarbons, aiming to prove the efficiency of the bioremediation process in the degradation of these compounds. Anaerobic processes were evaluated as an indicator of hydrocarbon removal and the generation of methane as a final product. For natural bioremediation to occur, it is necessary to characterize the local geology, hydrology and microbial ecology, as well as understand the biogeochemical processes. To this end, an analytical study was carried out in national and international databases to evaluate the minimum natural criteria for methanogenesis as an indicator of the biodegradative process, and its consequences for changing the environment. It was found that methanogenesis can be indicative of the biodegradation method, but its viability was surpassed by other indicators. Furthermore, the need to monitor methane in areas contaminated by petroleum hydrocarbons was also stated. Keywords: Contaminated areas; Remediation; Methane; Hydrocarbons

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular dos 16 HPA prioritários.	17
Figura 2 - Distribuição espacial dos processos de óxido-redução presentes em aquíferos contaminados com derivados de petróleo.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores de referência de qualidade de águas subterrâneas conforme limites de detecção CETESB para métodos de análise de amostras de água.....	15
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS.....	10
3. JUSTIFICATIVA.....	10
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
4.1. Contextualização Legal.....	13
4.2. Hidrocarbonetos.....	16
4.3. Biodegradação	18
4.3.1. Biodegradação Aeróbia	19
4.3.2. Biodegradação Anaeróbia	19
4.3.3. Métodos e Tecnologias de Biorremediação.....	20
4.4. Combustíveis Vegetais e Oxigenados.....	21
4.5. Metanogênese	22
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	27

1. INTRODUÇÃO

A comercialização de combustíveis derivados de petróleo é uma atividade potencialmente poluidora. Diante disso, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 29 de novembro de 2000 estabeleceu mediante a Resolução N° 273, em âmbito nacional, diretrizes para o licenciamento ambiental de postos revendedores de combustíveis e serviços além de dispor sobre a prevenção e controle da poluição.

Segundo a Resolução CONAMA n° 273 de 2000 as instalações que exerçam a atividade de revenda varejista de combustíveis derivados de petróleo, álcool e outros produtos automotivos e disponham de equipamentos e sistemas para armazenamento de combustíveis (SAC) e dispositivos medidores são caracterizados como postos revendedores. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP), o Brasil ocupou o nono lugar no ranking de países que mais consumiram petróleo em 2022, com consumo de cerca de 2,5 milhões de barris/dia - 2,6% do total mundial (ANP, 2023). Proporcionalmente, constata-se um número significativo de áreas contaminadas decorrentes desse tipo de atividade.

Ao fim de 2022, a ANP contabilizou um total de 43.266 postos revendedores de combustíveis automotivos no país (ANP, 2023). A atividade de revenda e armazenamento de combustíveis apresenta um grande risco de acidentes, devido ao condicionamento e manuseio de milhares de litros, caracterizando um alto potencial poluidor dos derivados de petróleo.

Os principais contaminantes encontrados nos combustíveis derivados de petróleo são Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos Totais (BTEX) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA). Diante da problemática da contaminação de solos e aquíferos por derramamentos provenientes de tanques de armazenamento de combustíveis, o CONAMA (2009) mediante a Resolução N° 420, estipula diretrizes para gerenciamento de áreas contaminadas, além de estabelecer valores orientadores de qualidade do solo e da água subterrânea em relação à presença de substâncias químicas provenientes de atividades antrópicas, como o armazenamento e o manuseio de hidrocarbonetos derivados do petróleo.

A gasolina é composta por uma mistura complexa de frações líquidas leves do petróleo, que contêm vários hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos lipossolúveis e tóxicos, como BTEX, atuam como depressores do sistema nervoso central e apresentam toxicidade mesmo em concentrações baixas, tais como o benzeno onde 5 µg/L é o limite para os padrões de potabilidade, recomendado pela Portaria do Meio Ambiente N° 888 de 2021 (WHO 2000; MS

2021). Entre os compostos BTEX, o benzeno é o mais significativo em termos toxicológicos, devido aos seus impactos na saúde humana, como o desenvolvimento de síndromes mielodisplásticas (SMD) e, sobretudo, seu potencial carcinogênico, especialmente relacionado à leucemia mieloide aguda (LMA). (IARC,1982).

O diesel é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que abrange uma variedade de componentes, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), parafinas, cicloparafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas, com uma predominância de carbono na faixa de C₉ a C₂₂. Adicionalmente, o diesel contém enxofre, compostos de nitrogênio e oxigênio, e pode incluir óleos craqueados cataliticamente, nos quais são encontrados compostos aromáticos policíclicos, incluindo espécies de 3 anéis e alguns de 4 a 6 anéis. Esses compostos são reconhecidos por seu potencial prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente (Marques, 2014).

A contaminação do solo e das águas subterrâneas com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) e compostos de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), bem como métodos para sua eliminação, têm sido estudados em todo o mundo, visto que essas substâncias são contaminantes onipresentes originados principalmente de processos de refino do petróleo (SABATÉ; BAYONA; SOLANAS, 2001). Processos físico-químicos como auto e foto oxidação, ozonização, adsorção e processos biológicos são usados para remover hidrocarbonetos aromáticos da água e águas residuais (FAN; ZHAO; LIN, 2007). Contudo, a remediação natural é a forma mais barata de mitigação e foi desenvolvida como uma tecnologia de restauração para áreas afetadas. Essa técnica é baseada em mecanismos que envolvem processos físicos, químicos e biológicos sem intervenção humana para reduzir a concentração de contaminantes (EPA, 1997)

A degradação por microrganismos é um dos processos mais importantes na biodegradação de contaminantes. Para monitorá-la são definidos parâmetros indicadores da biodegradação, como por exemplo, o teor de oxirredução que ocorrem em função de processos aeróbios e anaeróbios, e também os aceptores de elétrons: oxigênio dissolvido, ferro trivalente, nitrato e sulfato, derivados das reações. Avalia-se também a evolução dos parâmetros físico-químicos (potencial hidrogeniônico e potencial de oxirredução) importantes para entender comportamento dos indicadores da biodegradação (SAVI 2008).

O monitoramento desses parâmetros pode prever os processos que estão ocorrendo dentro do aquífero, bem como identificar os principais receptores de elétrons utilizados no processo de biodegradação. Os subprodutos metabólicos formados no processo de biodegradação de

hidrocarbonetos de petróleo incluem ferro (II), nitrito, sulfetos, metano e acetato. As variações físico-químicas que ocorrem no aquífero também devem ser monitoradas, sendo as principais a acidez, alcalinidade, potencial de oxidação-redução e pH. Alguns parâmetros importantes no processo de atenuação devem ser monitorados em campo, como o pH, a temperatura, a condutividade, o potencial de oxirredução e o oxigênio dissolvido. Essas análises devem ser realizadas imediatamente, pois sofrem interferência externa no processo de armazenamento (KULKAMP, M. S. 2003).

Neste contexto, os indicadores geoquímicos podem ser empregados para monitorar aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, fornecendo evidências de que biodegradação está acontecendo (KULKAMP, M. S. 2003).

2. OBJETIVOS

Analisar de forma analítica, estudos científicos sobre os efeitos da biorremediação em solos e águas subterrâneas contaminados com hidrocarbonetos derivados do petróleo, avaliando a atividade metanogênica como indicador de biodegradação nessas áreas contaminadas.

3. JUSTIFICATIVA

Em casos de contaminação por hidrocarbonetos, uma das principais preocupações reside na possibilidade de contaminação dos aquíferos, os quais são fontes primárias de água para consumo humano. Devido à sua baixa solubilidade em água, a gasolina, por exemplo, inicialmente permanece no subsolo na forma de líquido de fase não aquosa (LNAPL). Ao entrar em contato com a água, os compostos BTEX se dissolvem parcialmente, tornando-se os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático (SOUSA, C. L., 2021).

A interação entre hidrocarbonetos, fluxo de água subterrânea, minerais argilosos e matéria orgânica no solo é complexa do ponto de vista físico e químico. Além disso, como os hidrocarbonetos são produtos orgânicos que podem sofrer transformação, as atividades biológicas induzidas pela sua presença no solo são significativas e alteram o comportamento dos contaminantes ao longo do tempo.

Os hidrocarbonetos, quando liberados no ambiente, têm sua composição alterada por causa da biodegradação, a dissolução em água e a volatilização, devendo-se levar em

consideração o impacto do tempo destes derivados. Em geral, a mistura torna-se menos solúvel em água e menos volátil com o tempo, pois mudam, em função da taxa pela qual os componentes mais solúveis e voláteis lixiviam e evaporam do solo (POTTER E SIMMONS, 1998, p. 102).

Á área ocupada pelo poluente disposta na forma de líquido ou vapor é denominada de pluma de contaminação. As plumas de contaminação por hidrocarbonetos no solo tendem a migrar ao longo do tempo para profundidades onde a difusão de oxigênio e a concentração de oxigênio dissolvido podem ser baixas (KARATZAS, 2017). A presença de contaminantes em altas concentrações também resulta no consumo de oxigênio do meio ambiente por bactérias degradadoras aeróbicas, o que contribui para a criação de um ambiente anaeróbico. Nessas condições, arqueias e bactérias anaeróbicas capazes de degradar compostos de interesse podem evoluir, levando à emissão de gás metano como produto final da digestão anaeróbica de contaminantes (SOUSA, C. L., 2021).

Os processos anaeróbios nas regiões anóxicas das plumas de contaminação contribuem para a remoção de hidrocarbonetos, produzindo metano como produto final, através da microbiota metanogênica ativa no solo e nas águas subterrâneas, provavelmente associada à degradação de contaminantes e/ou matéria orgânica do solo.

Já a metanogênese é o processo biológico pelo qual microrganismos, conhecidos como metanogênicos, produzem metano (CH_4) a partir de matéria orgânica em ambientes anaeróbicos, ou seja, onde não há oxigênio disponível. A ocorrência de metanogênese na área da pluma de contaminação é um indicador do potencial de degradação anaeróbia de contaminantes, porém, para monitorar a biodegradação e avaliar a necessidade de estímulo para aplicação de remediação, é necessário avaliar o tempo de resposta e a quantidade de metano acumulado (SOUSA, C. L., 2021).

O metano (CH_4) é o segundo gás de efeito estufa mais abundante gerado, sendo mais potente que o dióxido de carbono (CO_2), em termos de seu potencial de aquecimento global (GWP), que é uma medida do quanto um gás contribui para o aquecimento global durante um período de tempo específico, geralmente 100 anos. Entre as características observadas, destaca-se que o gás é incolor e inodoro, sendo considerado um dos hidrocarbonetos mais simples, composto apenas por carbono e hidrogênio em sua estrutura. Além disso, é pouco solúvel em água e torna-se altamente explosivo quando adicionado ao oxigênio. (FAUSTINO, F., 2012).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis representa um dos maiores problemas ambientais nas últimas décadas no Brasil e as principais fontes de vazamento de combustíveis são provenientes dos postos de distribuição e revenda.

A CETESB no Procedimento de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (2007, p.5 e 6) classifica as áreas contaminadas como: Área Contaminada Sob Investigação (AI): refere-se a uma área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria onde foi confirmada a presença de contaminação durante uma investigação confirmatória. Neste estágio, são conduzidos procedimentos para determinar a extensão da contaminação, identificar possíveis receptores e avaliar os riscos à saúde humana. A AI também é designada quando há evidências de produtos contaminantes, como combustível em fase livre, ou quando são identificadas substâncias, condições ou situações que possam representar perigo, de acordo com critérios específicos.

Área Contaminada (AC): é uma área previamente classificada como AI, onde, após a realização de uma avaliação de risco, foram encontradas quantidades ou concentrações de substâncias que representam ou podem representar riscos para a saúde humana. A CETESB pode, a seu critério, classificar uma área como AC mesmo sem a realização da avaliação de risco à saúde humana, se houver um bem de relevante interesse ambiental a ser protegido.

O Procedimento de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (2007) propõe um processo de recuperação de áreas contaminadas, após a identificação, composto de investigação detalhada, avaliação de risco, projeto de remediação, remediação propriamente dita e monitoramento. O procedimento ainda, se propõe a descrever, identificar e recuperar áreas que representem risco. O procedimento descreve a investigação para remediação, cuja meta é selecionar entre as opções técnicas existentes, aquelas que são apropriadas para cada área contaminada (SANTOS, 2008).

De acordo com Savi (2008, p. 2):

Com o uso da avaliação de riscos como etapa do gerenciamento de áreas contaminadas houve um avanço no uso da Atenuação Natural Monitorada como tecnologia para recuperação (de áreas contaminadas) por hidrocarbonetos de petróleo. Essa tecnologia é também conhecida como remediação passiva ou intrínseca e se refere aos processos físicos, químicos e biológicos que, em condições favoráveis, agem sem a intervenção humana, reduzindo a massa, a toxicidade, a mobilidade, o volume ou a concentração dos contaminantes no solo ou na água subterrânea.

Segundo a CETESB, degradação é descrita como a “ocorrência de alterações negativas das suas propriedades físicas” (CETESB, 2001). Por esta razão é importante avaliar os impactos causados pelos contaminantes, utilizando-se a ferramenta de Avaliação de Risco, a qual

considera a concentração do contaminante em questão, os mecanismos de exposição e os riscos que o mesmo oferece ao meio ambiente. De acordo com os riscos, observa-se a relação com a toxicidade, fator consideravelmente variante, em função das propriedades físico-químicas dos contaminantes e estipula-se o melhor método de remediação.

A biodegradação é um processo natural que envolve uma série de reações químicas que quebram as moléculas dos contaminantes em partes menores. Quando se trata de contaminantes como hidrocarbonetos ou solventes, a biodegradação pode ocorrer de várias maneiras. Por exemplo, as bactérias podem utilizar os hidrocarbonetos como fonte de carbono e energia, produzindo subprodutos como água e dióxido de carbono. Em alguns casos, as moléculas dos contaminantes são quebradas em compostos menos tóxicos ou mesmo em elementos inofensivos, como água e CO₂. Muitas vezes, esta reação natural é monitorada a fim de estimar o período necessário para os processos de redução de massa do contaminante, além de se mostrar como uma técnica alternativa e de baixo custo para a remediação de áreas contaminadas.

Já a implementação de um processo de biorremediação envolve o uso de organismos vivos ou seus componentes para restaurar áreas contaminadas, geralmente por meio do uso de microrganismos ou suas enzimas para degradar compostos poluentes. Essa técnica pode ser aplicada para combater contaminantes específicos no solo e nas águas subterrâneas, como a degradação de hidrocarbonetos de petróleo (TRINDADE, 2002).

Os processos naturais, tanto biológicos quanto abióticos, desempenham um papel crucial no tratamento de áreas contaminadas sem intervenção humana direta. Eles trabalham para reduzir a massa, toxicidade, mobilidade ou concentração dos contaminantes presentes no solo e nas águas subterrâneas. Em termos gerais, esses processos podem ser classificados como destrutivos ou não destrutivos, dependendo de como agem sobre os contaminantes. Os processos destrutivos são altamente eficazes, especialmente quando se trata de compostos orgânicos. Exemplos comuns incluem a biodegradação aeróbica e anaeróbica, bem como processos abióticos como dispersão hidrodinâmica, sorção, volatilização e estabilização (SCHMIDT, 2010).

4.1.Contextualização Legal

Segundo a Resolução nº 273 do Conselho Nacional do Meio Ambiente de novembro de 2000, do Ministério do Meio Ambiente, os donos de postos de combustível são obrigados a obter o licenciamento ambiental para seu funcionamento e para os postos com 25 anos ou mais de funcionamento, a reforma total de seus equipamentos. Conforme a referida Resolução, posto

revendedor de combustíveis é toda instalação, onde se exerce a atividade de revenda varejista de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível e outros combustíveis automotivos, dispondo de equipamentos e sistemas para armazenamento de combustíveis automotivos e equipamentos medidores.

A Resolução nº 273 além de tipificar a atividade e dispor quanto à prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. Determina que os postos de abastecimento, em operação a partir da data de sua publicação (29/11/2000) ficam obrigados à obtenção de licença de operação.

O Estado de São Paulo por meio da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB - foi o primeiro a estabelecer um Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Postos de Combustíveis. Em 2002, a CETESB divulgou pela primeira vez a lista de áreas contaminadas, registrando a existência de 255 áreas contaminadas no Estado.

No Brasil, a Portaria Nº 888 do Ministério da Saúde, datada de 4 de maio de 2021, estabelece as diretrizes para a qualidade da água destinada ao consumo humano, incluindo os padrões de potabilidade. Esta portaria define as concentrações máximas permitidas de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, sendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$, $30 \mu\text{g L}^{-1}$, $300 \mu\text{g L}^{-1}$ e $500 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Além disso, o relatório da CETESB (2001) adota diretrizes para os padrões de qualidade do solo, valores de alerta e valores de intervenção (Tabela 1).

Tabela 1- Valores de referência de qualidade de águas subterrâneas conforme limites de detecção CETESB para métodos de análise de amostras de água.

Hidrocarbonetos	Valores de referência de qualidade para água subterrânea ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Valores de referência de qualidade para solo (mg.kg^{-1} de peso seco)		
		Agrícola	Residencial	Industrial
Benzeno	5	0,02	0,08	0,2
Tolueno	30	5,6	14	80
Estireno	20	50	60	480
Etilbenzeno	300	0,2	0,6	1,4
Xileno	500	12	3,2	19
Naftaleno	60	1,1	1,8	5,9
Antraceno	900	2300	4600	10000
Fenantreno	15	40	95	140

Fonte: Decisão de Diretoria Nº 125/2021/E.

Os valores de referência de qualidade representam a qualidade natural do solo e das águas subterrâneas utilizadas para medidas de prevenção da poluição e gestão de locais contaminados.

O gerenciamento de áreas contaminadas, objetiva a implementação das medidas de intervenção, caracterizadas pelas etapas de execução de ações de controle para a eliminação do perigo ou redução, a níveis toleráveis, dos riscos identificados na etapa de diagnóstico (investigação ambiental).

O Ministério do Meio Ambiente classifica área contaminada como local (terreno, instalação, edificação) que apresente quantidades ou concentrações de substâncias que apresentem risco à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem, de maneira planejada, acidental ou natural. Como ferramenta de gerenciamento das áreas degradadas por hidrocarboneto a Avaliação de Risco a Saúde Humana é imprescindível para a tomada de decisão quanto à interferência (remediação) ou monitoramento.

Os procedimentos que visam à correção dos valores de contaminação, até que novamente estejam dentro dos limites aceitáveis pela legislação, são caracterizados como técnicas de remediação. Pontua-se ainda o acompanhamento da eficácia das ações executadas considerando o uso atual e futuro da área, segundo as normas técnicas e procedimentos vigentes é chamado de monitoramento.

Este estudo além de possibilitar o conhecimento dos níveis de risco ou dos índices de perigo a que um ou mais receptores, estariam sujeitos, permite a tomada de decisão quanto à necessidade de intervenção na área de estudo, possibilita também a definição das concentrações

dos compostos químicos de interesse no meio físico, que garantam índices de perigo ou níveis de risco à saúde humana aceitáveis.

4.2.Hidrocarbonetos

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos. O primeiro processo de destilação produz os principais derivados. Isso inclui o óleo diesel, que consiste em uma mistura de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), incluindo hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX e HPA (KULKAMP 2003).

O BTEX é o hidrocarboneto de petróleo mais estudado, não somente por sua presença tanto o diesel quanto na gasolina, combustíveis derivados de petróleo mais consumidos no Brasil (ANP, 2023), mas por serem os constituintes que apresentam maior partição com a água subterrânea em caso de derrame (KULKAMP 2003).

A contaminação ambiental por hidrocarbonetos derivados de petróleo pode ocorrer durante a produção, armazenamento, transporte e uso desses compostos. Essa liberação pode ocorrer através de vazamentos e derrames, tanto na forma líquida, quanto na forma gasosa, por meio da evaporação. Os compostos BTEX são altamente voláteis e podem se dispersar facilmente no ar, alcançando áreas distantes do local de liberação.

As substâncias químicas que compõem o BTEX são consideradas substâncias perigosas. BTEX, quando exposto aos seres humanos, pode causar problemas respiratórios, irritação nos olhos, nariz e garganta, quando inalados, além de efeitos neurológicos e danos ao fígado e rins, causando câncer e leucemia (KULKAMP 2003). Além disso, o benzeno é classificado como poluente orgânico persistente, o que significa que pode permanecer no meio ambiente por longos períodos de tempo. Os HPA estão amplamente distribuídos no meio ambiente. Devido às propriedades físico-químicas e à ampla distribuição desses compostos no meio ambiente, existe um alto risco de contaminação humana com essas substâncias.

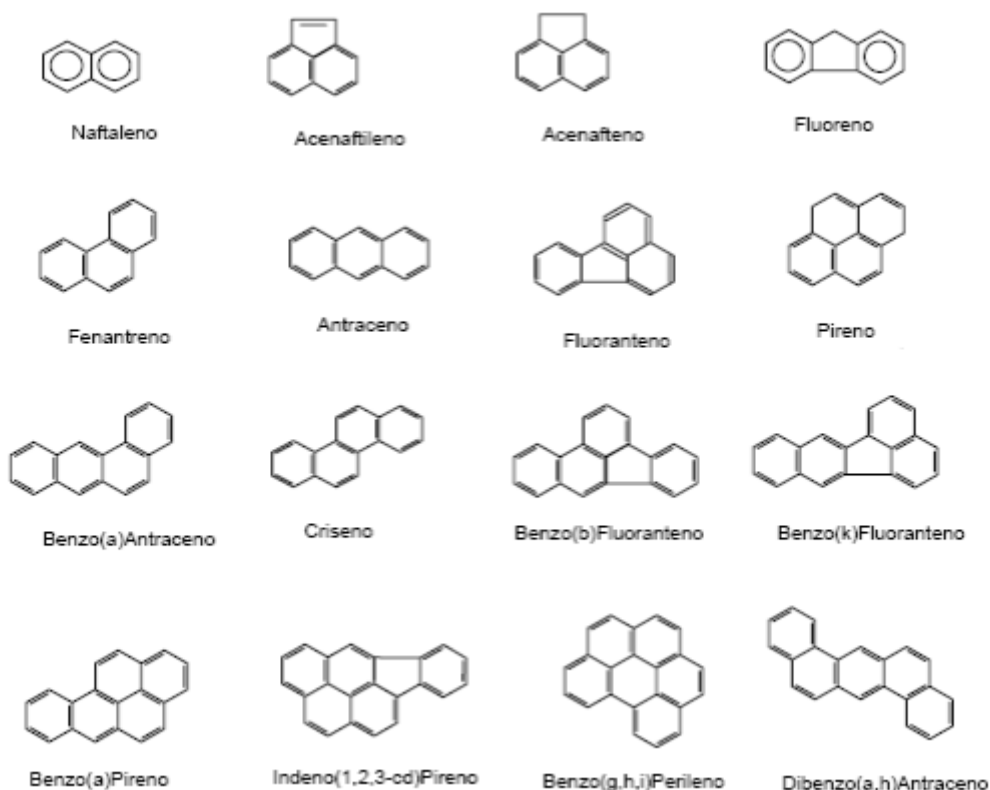
Já os HPA formam um grupo de compostos caracterizado por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Além disso, estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como componentes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais. (Netto et al., 2000). Os HPA são considerados muito perigosos para a fauna e a flora, resultando na absorção e acumulação de substâncias tóxicas na cadeia alimentar, o que representa um grave problema para a saúde humana e para as mutações genéticas humanas. Em geral o número de anéis e a forma em que o anel está ligado (angularidade) pode causar um aumento na sua hidrofobicidade e na sua

estabilidade eletroquímica, fatores que contribuem muito para a persistência dos HPA no ambiente (KULKAMP 2003).

Os HPA são substâncias lipofílicas, o que significa que podem ser absorvidas através da pele, por ingestão, inalação ou diretamente pelo sistema gastrointestinal, devido à sua rápida distribuição. Após contato com um organismo, alguns membros deste grupo podem reagir com o DNA diretamente ou após modificações metabólicas (Netto et al., 2000). Devido fato destes compostos serem altamente tóxicos, cancerígenos, mutagênicos e resistentes à biodegradação, a EPA designou estes 16 HPA como poluentes orgânicos prioritários a nível global. (Silva, P. M. F. 2010).

A lista inclui os seguintes HPA: Poluentes prioritários, conforme definido pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US EPA) e Comunidade Europeia conforme indicado na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular dos 16 HPA prioritários.



Fonte: Adaptado de: Silva (2010)

A adição de etanol à gasolina não só promove a economia de petróleo, aumentando a octanagem e o rendimento do motor, mas também reduz a poluição atmosférica. Em ambientes subterrâneos, o etanol atua como um co-solvente, aumentando significativamente a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos, afetando a migração e destino dos contaminantes. A presença de

etanol pode dificultar a biodegradação natural dos hidrocarbonetos, aumentando a persistência desses compostos na água subterrânea. (CORSEUIL et. al., 1996, SANTOS, 1996, CORSEUIL, 1998).

A biodegradação do etanol e dos hidrocarbonetos de petróleo pode ser considerada como uma reação de oxidação-redução realizada pela ação microbiana. Na degradação biológica aeróbia, o oxigênio dissolvido é o receptor de elétrons e, na degradação anaeróbia, os receptores de elétrons são o nitrato (NO_3^-), o sulfato (SO_4^{2-}), o manganês (IV), o íon ferro (III) e o dióxido de carbono (CO_2) (NUNES e CORSEUIL, 2006).

4.3. Biodegradação

A biodegradação pode ser considerada o processo de maior impacto no destino dos contaminantes em sistemas subterrâneos e depende das propriedades geoquímicas do aquífero, das populações microbianas presentes e do tipo de contaminante (WIEDEMEIER, 1999).

A biorremediação baseia-se na degradação bioquímica de contaminantes utilizando a ação de microrganismos presentes ou adicionados ao local contaminado (BERNOTH et al., 2000). Em outras palavras, é o processo de decomposição pelo qual os microrganismos usam poluentes orgânicos como fonte de energia. Durante esse processo, os compostos se decompõem para formar moléculas mais simples, como dióxido de carbono e água, encontradas no meio ambiente (BEDIENT, 1997).

As tecnologias de biorremediação são geralmente classificadas como *in situ* ou *ex situ*. A biorremediação *in situ* visa tratar contaminantes no local, enquanto a biorremediação *ex situ* visa tratar contaminantes em outros lugares (AGGARWAL et al., 1990).

A remediação *in situ* pode ser descrita como o processo pelo qual os poluentes orgânicos são biologicamente decompostos sob condições ambientais em dióxido de carbono e água ou produtos de transformação atenuados. Esta é uma abordagem de baixo custo, livre de manutenção e sustentável para reabilitação de áreas contaminadas (MEGHARAJ et al., 2011).

Os compostos orgânicos biodegradam-se em reações de oxidação-redução nas quais os contaminantes (doadores de elétrons) são oxidados na presença de aceitadores de elétrons (O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2) para produzir espécies redutoras conhecidas como subprodutos metabólicos. (NO_2^- , Fe^{+2} , S^{2-}) e produto final ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$). Alterações nesses indicadores no meio ambiente indicam o início da biodegradação dos poluentes e identificam processos em andamento (WIEDEMEIER et al, 1999).

Quando os aquíferos são contaminados com misturas hidrocarbonetos, a concentração de oxigênio no ambiente diminui porque esses aceitadores de elétrons são termodinamicamente melhores e podem gerar mais energia para as células microbianas. Quando a disponibilidade de oxigênio no ambiente é limitada, os microrganismos passam a utilizar outros aceptores de elétrons para se movimentar, como nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), manganês (Mn^{4+}), ferro (Fe^{3+}) e dióxido de carbono (CO_2) para realizar a oxidação da matéria orgânica (CHAPELLE, 2001).

4.3.1. Biodegradação Aeróbia

A avaliação do teor de oxigênio dissolvido (OD) em águas permite a análise de sua capacidade biótica. Mesmo em águas subterrâneas, onde as concentrações são muito baixas devido ao contato limitado com a atmosfera, a medição do OD pode fornecer insights sobre o comportamento da microbiota. (GONÇALVES, C. 2009). A degradação biológica de poluentes orgânicos em ambientes subterrâneos ocorre inicialmente em processos aeróbios, e populações microbianas autóctones capazes de decompor biologicamente esses poluentes são encontrados em ambientes ricos em oxigênio (FERNANDES, 2002). Todos os compostos BTEX podem ser degradados por microrganismos aeróbios, e a degradação aeróbica pode desempenhar um papel importante na remoção natural de BTEX das águas subterrâneas (SALANITRO, 1993).

Desta forma, a atividade de microrganismos aeróbios com potencial para decompor hidrocarbonetos pode remover rapidamente o oxigênio do ambiente, fazendo com que condições anaeróbias dominem o sistema (LOVLEY, 2000).

4.3.2. Biodegradação Anaeróbia

Os cenários de contaminação normalmente criam zonas onde ocorrem diferentes processos de degradação dependendo da distância da fonte de contaminação. A presença de oxigênio inibe o crescimento e a atividade de microrganismos anaeróbios, mas geralmente apenas ao redor da camada contaminada. Em condições anóxicas, os microrganismos anaeróbios passam a utilizar receptores de elétrons como nitrato, Fe (III) ou sulfato para realizar a oxidação dos contaminantes. (PACHECO, 2011)

4.3.3. *Métodos e Tecnologias de Biorremediação*

Entre as estratégias de remediação disponíveis, destacam-se a atenuação natural, que se baseia no processo natural de degradação, e a bioestimulação, na qual a degradação de compostos orgânicos é estimulada através da introdução de nutrientes, receptores ou doadores de elétrons. A sustentabilidade de uma tecnologia de remediação específica é influenciada por diversos fatores, como as condições da área contaminada, a presença e composição da população microbiana, e o tipo, quantidade e toxicidade do poluente presente (MEGHARAJ et al., 2011).

A atenuação natural monitorada (ANM) é uma nova abordagem para a contaminação de solos e águas subterrâneas que ganhou aceitação, principalmente, em locais contaminados por derramamentos de derivados de petróleo. A remediação natural é uma estratégia de gerenciamento que se baseia se utiliza de mecanismos naturais sem a intervenção humana direta, reduzindo a concentração dos contaminantes (KULKAMP. M. S. 2003).

Com variados nomes, atenuação natural, bioatenuação, biorremediação intrínseca, remediação natural e atenuação natural monitorada, a tecnologia de remediação ANM ganhou destaque como uma alternativa viável para os casos em que são confirmadas as condições biogeoquímicas favoráveis à ocorrência das reações naturais (NOBRE, 2008).

Já a bioestimulação consiste na introdução deliberada de nutrientes específicos, doadores ou receptores de elétrons em áreas contaminadas. Isso é feito com o objetivo de viabilizar a presença, em quantidade e diversidade adequadas, dos microrganismos autóctones capazes de degradar o contaminante (BHANDARI et al., 2007; SCOW e HICKS, 2005). Essa abordagem busca acelerar o processo de biodegradação natural ao otimizar condições ambientais específicas, tais como teor de oxigênio, temperatura, pH e disponibilidade de nutrientes (TRINDADE et al., 2005).

A bioestimulação metanogênica é a introdução de um substrato orgânico no meio subsuperficial resultando na redução da disponibilidade de oxigênio no ambiente, levando à diminuição do potencial de óxido-redução. Isso cria zonas redutoras, propiciando o estabelecimento de condições metanogênicas, que é uma tendência natural em aquíferos impactados por compostos orgânicos. Além disso, a adição de substrato orgânico estimula o crescimento de microrganismos específicos associados à degradação anaeróbia de hidrocarbonetos de petróleo, contribuindo para acelerar o processo de degradação desses compostos (RAMOS et al., 2011).

Segundo a CETESB, degradação é descrita como a “ocorrência de alterações negativas das suas propriedades físicas” (CETESB, 2001). Por esta razão é importante avaliar os impactos causados pelos contaminantes, utilizando-se a ferramenta de Avaliação de Risco, a qual considera a concentração do contaminante em questão, os mecanismos de exposição e os riscos que o mesmo oferece ao meio ambiente. De acordo com os riscos, observa-se a relação com a toxicidade, fator consideravelmente variante, em função das propriedades físico-químicas dos contaminantes.

4.4. Combustíveis Vegetais e Oxigenados

A análise dos contaminantes de petróleo no meio ambiente está intrinsecamente ligada à incorporação de aditivos vegetais geradores de energia nos combustíveis e o biodiesel. Atualmente, há um significativo impulso global para ampliar o uso de combustíveis oxigenados, impulsionado por motivos financeiros, políticos e ambientais. A inclusão de combustíveis oxigenados contribui para reduzir a emissão de poluentes gasosos na atmosfera.

No contexto brasileiro, o etanol é misturado aos combustíveis. Além dos benefícios financeiros e políticos, o etanol é uma fonte renovável e apresenta o menor impacto ambiental entre os combustíveis oxigenados. Embora não seja considerado tóxico para a saúde e o meio ambiente, a adição de etanol pode aumentar a solubilidade dos hidrocarbonetos em água, bem como a mobilidade de BTEX, isômeros de trimetilbenzeno e HPA dissolvidos, dificultando a biodegradação natural dos contaminantes. (KULKAMP. M. S. 2003).

O etanol hidratado, além de ser adicionado à gasolina, passou a ser utilizado como combustível, uma medida implementada pelo governo para mitigar os problemas decorrentes da crise do petróleo em 1973.

A adoção do etanol como uma nova alternativa de energia tem sido objeto de intensas pesquisas em todo o mundo. Estudos recentes indicam que a incorporação de etanol na gasolina resulta em um aumento na migração dos hidrocarbonetos, devido ao aumento da solubilidade desses contaminantes.

O efeito co-solvência refere-se à influência de solventes orgânicos altamente solúveis em água na solubilidade e sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos (COH). Esse fenômeno ocorre devido à elevada solubilidade do álcool tanto na água quanto no diesel. Em casos de derramamentos, o etanol se dissolve rapidamente na parte aquosa, reduzindo a polaridade e tornando os compostos orgânicos hidrofóbicos mais solúveis. Na partição desses compostos entre a pluma de contaminação e a fase aquosa, a dissolução desempenha um papel crucial na

determinação das concentrações de COH e etanol na água subterrânea adjacente à pluma. Esse processo é influenciado pelas concentrações de equilíbrio em cada fase, pela solubilidade e pela taxa de transferência de massa dos compostos entre o NAPL (Produto Não Aquoso) e a água (KULKAMP. M. S. 2003).

Com o aumento contínuo na busca por fontes de energia e uma crescente preocupação ambiental, os biocombustíveis emergem como uma alternativa promissora (BARNWAL; SHARMA, 2005). Entre eles, o biodiesel destaca-se como uma opção viável para motores, geradores e outros equipamentos movidos a diesel, muitas vezes exigindo pouca ou nenhuma adaptação, dependendo da mistura utilizada (MELLO, 2007).

No Brasil, o uso do biodiesel para veículos comerciais a diesel passou a ser autorizado pelo governo a partir de janeiro de 2005 com a Lei Nº 11.097, permitindo uma adição de 2% em volume ao diesel (B2). Em janeiro de 2008, a mistura de 2% passou a ser obrigatória em todo diesel nacional (BRASIL, 2005) e desde janeiro de 2010, ficou determinada a adição mínima obrigatória de 5% em volume de biodiesel ao óleo diesel comercial (CNPE, 2009).

Com o aumento da comercialização do biodiesel, a preocupação com seu impacto ambiental torna-se significativa. Embora o biocombustível apresente potencial para reduzir as emissões gasosas, há poucas informações disponíveis sobre seus efeitos nos corpos hídricos, especialmente quando utilizado em misturas contendo diesel fóssil (GOMES, 2008).

4.5.Metanogênese

O metano é um gás incolor e possui baixa solubilidade na água. Suas principais fontes são: i) fontes biogênicas, resultantes da decomposição da matéria orgânica em condições anaeróbicas, como ocorre em zonas úmidas naturais, aterros sanitários, arrozais, ou no trato digestivo de animais como ruminantes e cupins; ii) Fontes termogênicas, originadas pela transformação lenta da matéria orgânica em combustíveis fósseis, como na formação do gás natural, do carvão e do petróleo; iii) Fontes pirogênicas, que geram metano através da combustão incompleta da matéria orgânica, incluindo biomassa e a queima de biocombustíveis. (CIAIS et al., 2013).

As etapas da biodegradação anaeróbica da matéria orgânica na cadeia alimentar: a decomposição da matéria orgânica ocorre em quatro fases diferentes e por vários grupos fisiológicos de microrganismos. A primeira e segunda fase ocorrem por intermédio das bactérias fermentativas, ocorrendo primeiramente a hidrólise dos compostos orgânicos, seguido da degradação fermentativa dos polissacarídeos, proteínas e lipídios, produzindo ácidos

orgânicos, álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono. Na terceira fase, o hidrogênio gasoso, os álcoois e os ácidos orgânicos são utilizados na respiração anaeróbica juntamente com os microrganismos redutores de sulfato, acetogênicos e organismos que usam prótons derivados da água como único doador de elétrons. Na última fase, a mineralização ocorre quando os microrganismos metanogênicos metabolizam o acetato e formam dióxido de carbono e metano. Algumas bactérias redutoras de sulfato e outros microrganismos anaeróbios podem também mineralizar o acetato e participar da terceira fase (Atlas e Bartha, 1987; Chernicharo, 1997).

As bactérias metanotróficas aeróbicas têm a capacidade de consumir entre 43% e 90% do metano produzido em solos aeróbicos, além de absorver entre 7% e 10% da emissão global líquida anual de metano (SANTOS, D. G., 2019).

As estruturas da comunidade de bactérias metanotróficas variam conforme o ambiente. Em solos alagados, com altas taxas de produção de metano (~100ppm), predominam os gêneros pertencentes ao grupo taxonômico I, enquanto em solos de planície, onde a concentração de metano é inferior a 2ppm, a oxidação do metano é mais eficaz e realizada por bactérias do grupo taxonômico II. No entanto, a afinidade da enzima envolvida na oxidação do metano pode estar relacionada à quantidade de nitrogênio presente no ambiente. Nos gêneros do grupo I, as taxas de crescimento são estimuladas na presença de nitrogênio, enquanto que no grupo II são inibidas nessas (SANTOS, D. G., 2019).

O grupo I, composto por *Methylomonas*, *Methylocaldum*, *Methylosphaera*, *Methyломicrobium* e *Methylobacter*, assimila o formaldeído produzido na oxidação do metano (via metanol) utilizando a rota do monofosfato ribulose. Já o grupo II, representado por *Methylocystis* e *Methylosinus*, utiliza a rota da serina para assimilar o formaldeído. Esses microrganismos pertencem às ordens das Alfa-Proteobactérias (*Methylosinus* e *Methylocystis*) e das Gama-Proteobactérias (*Methylomonas*, *Methylobacter*, *Methyломicrobium*, *Methylosphaera*, *Methylocaldum*, *Methylococcus*) (Murrel et al., 1998). O citoplasma desses microrganismos é preenchido por extensões membranosas disposto O_2 (Teixeira, P. F., 2007).

É fundamental ressaltar que, mesmo em sistemas naturais, há a liberação de metano devido à atividade microbiana, cuja intensificação ocorre quando há intervenção humana desordenada no sistema. Especificamente, existem evidências de que as mudanças climáticas e ambientais, que afetam a diversidade de microrganismos, estão relacionadas à geração e ao consumo de metano, interferindo diretamente no fluxo desse gás na atmosfera e no solo (SANTOS, D. G., 2019).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho é de natureza teórica, ou seja, baseia-se em autores que permitem discutir e formular questões sobre determinado campo de estudo ou pesquisa.

Este estudo constituiu uma revisão bibliográfica de caráter analítico dos estudos a respeito da biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com hidrocarbonetos derivados do petróleo - avaliando a atividade metanogênica como indicador de biodegradação.

A coleta de dados foi realizada entre os dias 16 de outubro de 2023 a 15 de fevereiro de 2024, e utilizou-se para a pesquisa as bases de dados: National Library of Medicine (PUBMED), Scientific Electronic Library Online (SciELO), dentre outros utilizando das palavras chaves: hidrocarbonetos, metanogênese e biorremediação.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A contaminação de áreas por hidrocarbonetos derivados de combustíveis é um problema em constante crescimento no Brasil. Diante desse cenário, a biorremediação surge como uma alternativa promissora para a descontaminação dessas regiões. No entanto, o desenvolvimento de estratégias eficazes de remediação requer uma caracterização minuciosa das áreas contaminadas. Isso inclui a avaliação do potencial da microbiota nativa para degradar os compostos de interesse, o entendimento da distribuição e abundância de grupos microbianos degradadores, além da definição das condições ambientais que favoreçam o crescimento desses grupos. Essas medidas visam, consequentemente, reduzir o tempo de decaimento dos contaminantes no ambiente (SOUSA, C. L., 2021).

A biodegradação é um processo que se aproveita da habilidade que microrganismos específicos possuem de degradar contaminantes e compostos tóxicos, permitindo a remediação de áreas contaminadas. Este processo de degradação biológica (biodegradação) utiliza-se do potencial metabólico de microrganismos presentes no ambiente, como bactérias e fungos específicos, que transformam os hidrocarbonetos derivados de petróleo em compostos menos tóxicos ao meio e a saúde humana (KULKAMP 2003).

Uma preocupação no processo de biodegradação é que o etanol em altas concentrações no solo pode prejudicar a biodegradação dos compostos BTEX, agindo de forma a inibir o crescimento bacteriano, processo fundamental na degradação natural.

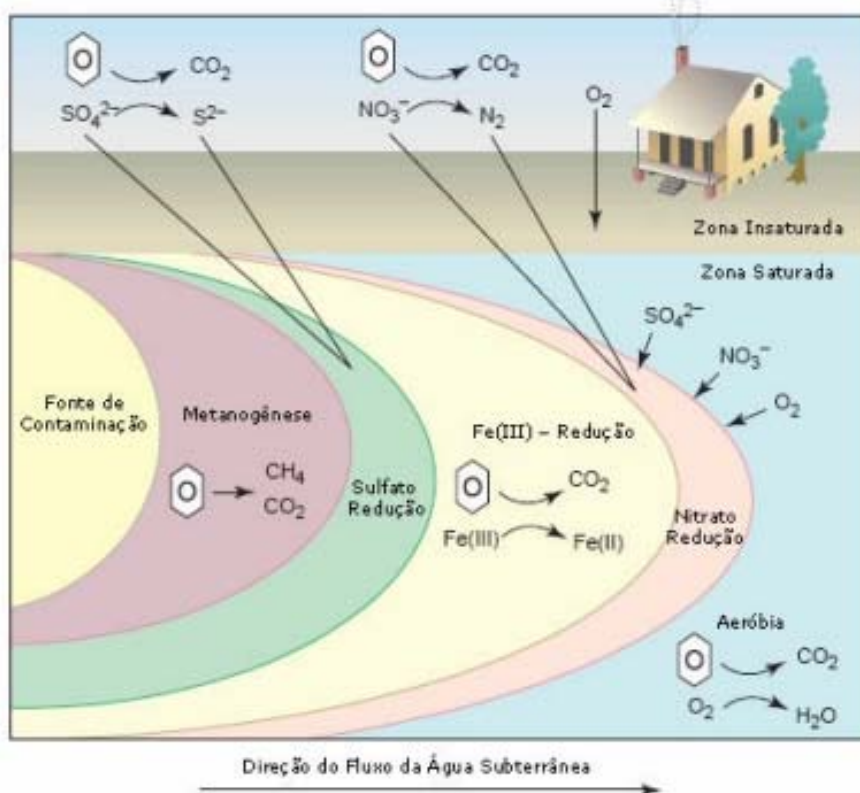
Inúmeros são os fatores limitantes do processo de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo em aquíferos contaminados. Além dos microrganismos necessários, fatores como: pH e temperatura, quantidade e qualidade dos nutrientes e dos receptores de elétrons; número e capacidade metabólica dos microrganismos e concentração de doadores de elétrons determinarão a eficiência e a rapidez com que ocorrerá a biodegradação. O efeito tóxico de um composto sobre os microrganismos também afeta a biodegradação e, este efeito, pode variar dependendo das propriedades, concentrações e tempo de contato dos contaminantes. Os organismos que sobrevivem à presença de um contaminante, além de se tornarem resistentes, acabam utilizando o próprio contaminante como fonte de energia. Outros fatores podem afetar a biodegradação dos contaminantes no solo; entre eles estão as características físico-químicas do solo ou a presença de um outro contaminante que seja utilizado preferencialmente como fonte de energia. (KULKAMP. M. S. 2003, p. 19 e 20)

Segundo Kulkamp (2003) vários estudos tentaram determinar os principais microrganismos envolvidos nos processos de biodegradação dos hidrocarbonetos no meio ambiente. O primeiro processo envolvido é pela ação das enzimas dioxigenases, onde os átomos de oxigênio são incorporados a dois átomos de carbono do anel aromático. A camada de solo subsuperficial possui concentrações naturais de substâncias capazes de receber os elétrons liberados pelo processo de oxidação dos hidrocarbonetos, sendo elas oxigênio dissolvido, nitrato, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono (KULKAMP 2003).

Nas áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo e etanol, o oxigênio dissolvido é rapidamente consumido devido à respiração aeróbica dos microrganismos e à degradação do etanol, resultando em uma região anaeróbica formada dentro da pluma de contaminação em pouco tempo. Para que as bactérias anaeróbicas degradem os hidrocarbonetos de petróleo, certas condições precisam ser atendidas, incluindo a ausência de oxigênio dissolvido, disponibilidade de fontes de carbono (hidrocarbonetos), receptores de elétrons e nutrientes essenciais, além de condições adequadas de pH, temperatura, salinidade e potencial de oxidação-redução (SOUSA, C. L., 2021).

Em aquíferos contaminados, a maioria dos receptores de elétrons é consumida na região da fonte de contaminação, criando uma zona central metanogênica à jusante e nas adjacências da fonte de contaminação (Figura 2). Essa zona aumenta à medida que os compostos orgânicos são consumidos e a pluma de contaminação avança (SMITH, 1997).

Figura 2 - Distribuição espacial dos processos de óxido-redução presentes em aquíferos contaminados com derivados de petróleo.



Fonte: Adaptado de: Lovley (2001)

A metanogênese é a última reação a ocorrer, pois é a reação menos favorecida termodinamicamente em ambientes anaeróbios, por causa das quantidades relativamente baixas de energia livre produzida por esta reação. As bactérias metanogênicas são extremamente sensíveis à diminuição do pH. Os microrganismos envolvidos na digestão anaeróbica possuem uma faixa ótima de pH, que dependendo da bactéria ou dos produtos podem ser bem diferentes. (CHERNICHARO E CAMPOS, 1995).

A produção de metano predomina próximo à fonte de contaminação, uma vez que, neste local há a maior concentração dos contaminantes que exercem uma maior demanda bioquímica de oxigênio, exaurindo todos os receptores de elétrons termodinamicamente mais favoráveis (LOVLEY, 2001)

Quando a disponibilidade de nutrientes e receptores de elétrons restringe os processos naturais de biorremediação, é viável empregar tecnologias de remediação ativas *in situ* para impulsionar a biodegradação dos contaminantes, adotando-se a bioestimulação.

A bioestimulação de metano consiste na introdução de nutrientes específicos, doadores ou receptores de elétrons em áreas contaminadas, com o propósito de garantir que os microrganismos autóctones estejam presentes em quantidade e diversidade adequadas para

degradar o contaminante. Essa abordagem age de forma a acelerar o processo de biodegradação natural ao otimizar condições ambientais como o teor de oxigênio, temperatura, pH e disponibilidade de nutrientes (TRINDADE et al., 2005).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em suma, compreender os processos envolvidos na biodegradação de hidrocarbonetos é fundamental para o desenvolvimento de técnicas eficazes de remediação, contribuindo para a recuperação de áreas contaminadas e a preservação do meio ambiente e da saúde humana.

O lançamento de compostos derivados do petróleo, como hidrocarbonetos, no ambiente, tornou-se um grande problema ambiental. Esses compostos são absorvidos pelas plantas e animais, sendo transferidos para o ser humano através da cadeia alimentar, prejudicando o equilíbrio do ecossistema. Além disso, a contaminação de águas subterrâneas com hidrocarbonetos pode afetar a qualidade da água potável, tornando-a imprópria para consumo humano. Assim, para o desenvolvimento de processos de biorremediação deve-se considerar:

- A viabilidade dos métodos de biodegradação dos hidrocarbonetos, dentre eles a atenuação natural e a biorremediação;

- A avaliação investigativa do metano como indicador geoquímico da presença de degradação biológica anaeróbia.

Apesar dos avanços significativos no conhecimento sobre a degradação anaeróbia de hidrocarbonetos nos últimos anos, a caracterização da microbiota anaeróbia em áreas contaminadas no Brasil ainda é pouco explorada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2023**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2023/anuario-2023.pdf>> Acesso em: 29.10.2023

AGGARWAL, P.K., MEANS, J.L., HINCHEE, R.E., HEADINGTON, G.L., GAVASKAR, A.R. Methods to select chemicals for in-situ biodegradation of fuel hydrocarbons, Tyndall AFB, **Air Force Engineering and Services Center**, Florida ,1990.

ATLAS, R.M.; BARTHA, R. Microbial Ecology – Fundamentals and Applications. 2. Ed. Benjamin/Cummings: Menlo Park, CA. 1987.533p.

BEDIENT, P. B; NEWELL, C. J.; RIFAI, H. S. Ground water contamination: transport and remediation. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997.

BERNETH, I.; FIRTH, I.; MCALLISTER, P. & RHODES, S. Biotechnologies for remediation and pollution control in the mining industry. **Miner. Metall. Proc.**, n.17, p.105-111, 2000.

BHANDARI, A.; SURAMPALLI, R. Y.; CHAMPAGNE, P.; ONG, S. K.; TYAGI, R. D.; Lo, I. M. C. Remediation Technologies for Soils and Groundwater; American Society of Civil Engineers, Reston, VA, 2007.

BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Lex: Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>> Acesso em: 10.01.2024

BRASIL. **Ministério da Saúde. Portaria nº 888**, de 4 de maio de 2021. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 04 mai. 2021. Disponível em:< <https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>> Acesso em: 17.11.2023

BRASIL. **Política Nacional de Meio Ambiente**, Lei Federal 6.938/81, 1981.

CHAPELLE, F. H. Groundwatermicrobiology and geochemistry. 2. ed. New York: John Wiley&Sons, Inc., 2001.

Chernicharo,C,A,L. **Reatores Anaeróbicos** ,Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG-1997

CIAIS, P. et al. Carbon and other biogeochemical cycles, 2013. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Stocker, T. F. et al (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo**. 2018. Disponível em < <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2019/04/Mapa-Atividades.pdf>> Acesso em: 11.11.2023.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **DECISÃO DE DIRETORIA Nº 010-2006-C. Anexo IV - Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC).** 26 de janeiro de 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **DECISÃO DE DIRETORIA Nº 103/2007C/E.** 22 de junho de 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **DECISÃO DE DIRETORIA Nº 125/2021/E.** 09 de dezembro de 2021.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** São Paulo. 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Procedimento para avaliação de risco e estabelecimento de metas de remediação baseadas em risco.** CETESB. São Paulo. 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relação de Áreas Contaminadas.** 2002. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em: 11.11.2023.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.** São Paulo, CETESB, 2001.

CONAMA - Conselho Nacional Do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 273**, de 29 de novembro de 2000. Brasília, 2000. Disponível em:< <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=97050> >. Acesso em: 29.10.2023

CONAMA - Conselho Nacional Do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Brasília, 2009. Disponível em:< <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=111046>>. Acesso em: 29.10.2023

CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE – CONEMA. Licenciamento Ambiental e Encerramento de Postos Revendedores de Combustíveis Líquidos e Gás Natural. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em <http://download.rj.gov.br/documentos/10112/1649576/DLFE-61843.pdf/Res_CONEMA_46_13.pdf>. Acesso em: 11.11.2023.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2o da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Resolução No 6, de 16 de setembro de 2009.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. **Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of BTX plumes in Brazil.** *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, New York, v. 13, n. 2, p. 213-221, 1996.

CORSEUIL, H.X., ALVAREZ, P.J.J. **Natural bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixture.** *Revista de Microbiologia*, v. 27, n. 1, p. 19- 26, Jan/Mar. 1996.

CORSEUIL, H.X., HUNT, C.S, SANTOS, R.C.F. et al. The influence of gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX biodegradation. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2065-2072, Jul. 1998.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). **Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories**. vol. 2: Risk Assessment and Fish Consumption Limits, Second edition. EPA 823- B-97-009, Office of Water, U.S. EPA, Washington, D.C., 1997.

FAN, S.; ZHAO, L.; LIN, J.; **Talanta** 2007, 72, 1618.

FAUSTINO, Fernanda. Revista Água e Meio Ambiente Subterrâneo. **Os riscos do gás metano - casos como o do shopping center norte podem ser mais comuns do que imaginamos, uma vez que todas as destinações inadequadas de resíduos – os lixões – podem ser consideradas como pontos de contaminação do gás**. Ano. 4, nº 26, p. 14-19, fev./mar. 2012. Disponível em:< <https://www.abas.org/imagens/revista26.pdf>>. Acesso em: 11.11.2023.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquífers contaminados com gasolina**, 1997. 115 p. Dissertação

GOMES, A. P. N. Biodegradação de biodiesel de soja, mamona e hidrocarbonetos monoaromáticos em ambientes aquáticos. Florianópolis. 2008. 102p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

GONÇALVES, C., CRUZ, L. T. M., & SILVÉRIO, P. F. (2009). Soluções. Rastreáveis e Estáveis para Determinação de Oxigênio Dissolvido em Águas Subterrâneas: Melhoria da Qualidade Técnica dos Resultados de Campo. Águas Subterrâneas, 1. Disponível em:< <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22078>>. Acesso em: 11.11.2023.

International Agency for Research on Cancer. **Some industrial chemicals and dyestuffs**. IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum. 1982; 29:1-398.

KARATZAS, George P. Developments on modeling of groundwater flow and contaminant transport. **Water Resources Management**, v. 31, n. 10, p. 3235-3244, 2017.

KULKAMP S. M. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2003.

KULKAMP, MARIVANIA SCREMIN. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol**. Santa Catarina. 2003. Disponível em:< <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/85522/190848.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 11.11.2023.

LIMA, SUZY DARLEY DE et al. **Gerenciamento de áreas contaminadas por postos de combustíveis em Cuiabá, Mato Grosso, Brasil**. Rev. Ambient. Água. 2017, vol.12, n.2, pp.299-315. Disponível em:< <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/kbh9gRmfBkkHypzXXf4FFJy/abstract/?lang=pt>>. Acesso em: 29.10.2023

LOVLEY, D.R. Anaerobes to the rescue. *Science*, v. 293, p. 1444–1446, 2001

MARQUES, L.S. **Remediação de solo contaminado com óleo diesel utilizando co-produtos da produção do biodiesel.** 2014. Disponível em:<<https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/26279/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20Final.pdf>>. Acesso em: 01.04.2024

MEGHARAJ, M.; RAMAKRISHNAN, B.; VENKATESWARLU, K.; SETHUNATHAN, N. NAIDU, R., Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective. **Environmental International**, v.37, p. 1362-1375, 2011.

MELLO, F. O. T.; PAULILLO, L. F.; VIAN, C. E. F. O BIODIESEL NO BRASIL: panoramas, perspectivas e desafios. *Informações Econômicas*, v.37, n.1, 2007

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. **Áreas Contaminadas.** Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas.html>>. Acesso em: 10.01.2024

NETTO, Annibal D. Pereira *et al.* **Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAS) e seus Derivados Nitrados (NHPAS): Uma Revisão Metodológica** 2000. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/5nRS3W39cCpVXcc8vYM5gtJ/>>. Acesso em: 10.01.2024

NOBRE, M.M.; NOBRE, R.C.M. **Remediação de solos: Técnicas alternativas melhoram desempenho.** In *Química e Derivados* vol.31 Outubro/2008 [online]. São Paulo, SP 2008. Disponível em < <http://www.quimica.com.br/revista/qd417/solo1.htm>> Acesso em: 10.01.2024

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. **Importância do Etanol na Atenuação Natural de Águas Subterrâneas Impactadas por Gasolina.** *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 3, p. 259-265, jul./set. 2007. Disponível em:<<http://www.scielo.br/pdf/esa/v12n3/a03v12n3.pdf>>. Acesso em: 29.10.2023

PACHECO, Renata M. **Avaliação das Alterações Geoquímicas em Águas Subterrâneas Impactadas por Biodiesel B20 em Experimentos de Atenuação Natural e Bioestimulação Metanogênica** Disponível em:< https://rema.ufsc.br/pdfs/2011_tcc_pacheco.pdf>. Acesso em: 10.01.2024

POTTER, T.L.; SIMMONS, K.E. **Composition of Petroleum Mixtures.** Massachusetts: Amherst Scientific Publishers, 1998.

RAMOS, D.T.; CHIARANDA, H.S. SILVA, M.L.B. and CORSEUIL, H.X. Assessment of Stimulatory Fermentative Processes to Enhance Natural Attenuation of Groundwater Contaminated with Biodiesel (B20)..In:International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies, July 2011, Reno. Proceedings of International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies, 2011.

SABATÉ, J.; BAYONA, J. M.; SOLANAS, A. M.; **Chemosphere** 2001, 44, 119

SALANITRO, JP. The role of bioattenuation in the management of aromatic hydrocarbon plumes in aquifers. *Ground Wat Monitor Remed.* v.13, p. 150-161, 1993.

SANTOS E.; NASCIMENTO H. C.; SANTOS U. M. B. **Principais Técnicas de Remediação e Gerenciamento de Áreas Contaminadas por Hidrocarbonetos no Estado de São Paulo.** Campinas - SP 2008. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/escolasuperior/wp-content/uploads/sites/30/2016/06/Edson_Helio_Matilde.pdf> Acesso em: 11.11.2023.

SANTOS, DANIELLE GONÇALVES DOS. **De genomas a comunidades: descrevendo alterações na comunidade bacteriana envolvida na oxidação do metano em solos da Amazônia.** Piracicaba 2019 Disponível em:<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11138/tde-05082019-112352/publico/Danielle_Goncalves_dos_Santos_versao_revisada.pdf>. Acesso em: 29.10.2023

SAVI C.; FERLINI F.; PENNER G.; MILIORINI L.; ARAÚJO S. **Atenuação Natural Monitorada de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (TPH) em Águas Subterrâneas, Estudo de Caso.** I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo. Guarujá-SP. 2008. Disponível em: < <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/21962>>. Acesso em: 29.10.2023

SCHMIDT, CELINA A. B. **COLETÂNEA EM SANEAMENTO AMBIENTAL – COAMB. Série Temática Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental.** Rio de Janeiro, 2010. Disponível em < <http://www.coamb.eng.uerj.br/download/coamb-RSGA-Volume-1.pdf>> Acesso em: 11.11.2023.

SILVA, Patrícia M. Freire. Estudo dos Principais Fatores que Influenciam na Solubilização dos HPAS em Águas Natal – RN; 2010. Disponível em: < https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/17635/1/PatriciaMFS_DISSERT.pdf>. Acesso em: 10.01.2024

SOUSA, Christian Leite de. **Atividade metanogênica em solo contaminado com hidrocarbonetos derivados do petróleo e solventes orgânicos clorados.** 84 f. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Ambientais) - Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2021.

TRINDADE J. V. O. **Avaliação das técnicas de bioaugmentação e bioestimulação no processo de biorremediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo,** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2002.

TRINDADE, L.G., SOBRAL, A.C.L. RIZZO, S.G.F. LEITE, A.U. Bioremediation of a weathered and a recently oil-contaminated soils from Brazil: a comparison study. *Chemosphere*, v. 58, p. 515–522, 2005.

TEIXEIRA, P. F; LIOTTI, R. G. TORVES, J. C. FINOTTI, A. R. CABRAL, A. VAZOLLER, R. F. TEIXEIRA, C. E. Processo de Oxidação do metano através das bactérias metanotróficas em coberturas de aterros sanitários. 2007. Disponível em: < https://cetesb.sp.gov.br/aguasinteriores/wp-content/uploads/sites/3/2014/01/teixeira_processo_oxidacao_2007.pdf>. Acesso em: 10.01.2024

WIEDEMEIER, T.H., RIFAI, H.S., NEWEL, C.J. & WILSON, J.T. -Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. New York: John Wiley & Sons, Inc.,1999.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria; 214. **Human exposure assessment**. International Programme on Chemical Safety. Geneva: WHO; 2000.