
Biodegradação e biorremediação do petróleo e derivados

Anna Carla Ribeiro, Richard Henrique Siebra Bergamo

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c3>

Resumo

O petróleo é uma das maiores fontes de energia para as indústrias e essencial na vida cotidiana. A exploração desse composto em larga escala está sujeita a diversos acidentes que levam a contaminação dos ambientes. Para remoção ou degradação desses compostos do meio ambiente são utilizadas técnicas baseadas na inserção ou estimulação da atividade microbiana, essas técnicas constituem a biorremediação. A biorremediação é considerada não somente eficiente e versátil, principalmente ao ser comparada aos tratamentos físico-químicos de remoção de poluentes, devido principalmente ao seu baixo custo de manutenção e menor impacto ambiental. Deste modo, o intuito desse capítulo baseou-se em abordar brevemente as estratégias in situ e ex situ utilizadas para biorremediação de solos e águas contaminadas por compostos derivados de petróleo, das quais priorizamos: atenuação natural, biopilhas, bioventilação, biorreatores, “biosparging”, “landfarming” e fitorremediação. Principalmente, através das estratégias de bioaugmentação, bioestimulação e pelo emprego de biossurfactantes. Para isso, foram utilizados artigos indexados preferencialmente entre os anos de 2015 a 2021 sobre a temática, com o auxílio de pesquisas de anos anteriores para resgates conceituais.

Palavras-chaves: Biodegradação, biorremediação, biossurfactantes, hidrocarbonetos.

Abstract

Petroleum (or simply oil) is currently one of the major sources of energy for industries and essential for the daily human life. Exploration of this raw material on large scale is subject to various incidents that lead to environmental contamination. For degrading or removing the various resulting pollutants from the environment, techniques based on the insertion or stimulation of microbial activity can be used. To these techniques one applies the name bioremediation. The latter is considered more efficient and versatile, especially when compared to the physico-chemical procedures employed in the removal of pollutants and presents lower maintenance costs and lesser environmental impacts. The purpose of this chapter is to bring about a brief overview of the in situ and ex situ strategies used for bioremediation of soil and water contaminated by oil-derived pollutants. The following aspects will be examined: natural attenuation, biopile, bioventing, bioreactors, biosparging, landfarming and phytoremediation. The main strategies to be approached are: bioaugmentation, bio-stimulation and biosurfactation. For this purpose, we consulted indexed articles on the topic, published preferably between the years 2015 and 2021. Publications from previous years were used for rescuing conceptual ideas.

Key words: Biodegradation, bioremediation, biosurfactants, hydrocarbons.

1. Introdução

Na atualidade, o petróleo e seus derivados são considerados essenciais para sustentar o modelo econômico vigente, no qual o cotidiano é intensamente dependente dos produtos e subprodutos gerados a partir desse valioso composto. A crescente demanda energética causada pela industrialização é baseada, principalmente, na sua utilização para a produção de combustíveis, entretanto diversas matérias primas também são produzidas através do seu tratamento químico e darão origem à uma enorme diversidade de bens de consumo. Visto a forte tendência do crescimento populacional para um futuro breve, o consumo de tais produtos tende a aumentar, implicando em uma maior pressão econômica para sustentar tanto a extração quanto a exploração do petróleo (VARJANI; UPASANI, 2017).

O petróleo cru é uma mistura fluida composta majoritariamente por hidrocarbonetos, os quais diferem entre si devido ao número e tipos de ligação entre os carbonos e a presença de grupos funcionais. Tais compostos são quimicamente complexos: apresentam propriedades apolares e possuem uma ampla faixa de ponto ebulição e massa molecular relativa, o que permite a extração de diferentes matérias primas durante o processo de destilação fracionada (AHMED; FAKHRUDDIN, 2018).

O petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, pois sua origem está associada à decomposição da matéria orgânica do subsolo durante longos períodos. Sua composição química pode ser bastante variável, a depender da geologia do local, mas em geral é constituído por cadeias de carbono e hidrogênio, chamados hidrocarbonetos, que podem ser lineares ou ramificadas, alifático saturado ou insaturado, alicíclico, aromático ou poli-aromático. Os compostos de hidrocarbonetos podem ser classificados em quatro categorias: alcanos (saturados), aromáticos, incluindo os grupos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e PAHs(hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), resinas (compostos que possuem nitrogênio, enxofre e oxigênio) e asfaltenos (moléculas complexas). A Figura 1 mostra as amplas aplicações do petróleo, bem como sua composição (HAZAI MEH; AHMED, 2021; OSSAI et al., 2019).



Figura 1. Composição do petróleo cru, seus subprodutos para a indústria e bens de consumo final para a sociedade moderna (OSSAI et al., 2019; VARJANI; UPASANI, 2017).

O processo de exploração do petróleo, produção, refinamento, transporte e armazenagem são operações suscetíveis a eventuais riscos para o meio circundante. A liberação desses compostos em ecossistemas aquáticos ou terrestres, de forma acidental ou através de efluentes sem o devido tratamento, tem sido considerada um dos maiores problemas ambientais dos últimos anos (AHMED; FAKHRUDDIN, 2018; VARJANI; UPASANI, 2017).

Diversas pesquisas recentes têm detectado a presença desses compostos e seus subprodutos na natureza e demonstrado sua persistência a longo prazo e toxicidade para a saúde humana, animais e vegetação. Uma vez que estes compostos são libertados na natureza, todos os compartimentos ambientais tendem a ser expostos à poluição, através da adsorção nas partículas do solo, conseqüente transferência dos poluentes para os lençóis freáticos através da lixiviação e dissolução em água. Além disso, seu processo de volatilização para a atmosfera também deve ser levado em consideração. Desse modo, a poluição ambiental gerada pelos poluentes orgânicos persistentes (POPs) têm urgência de ser controlada através da abordagem de prevenção, mas também devem se apropriar de técnicas de remediação para a recuperação

de áreas degradadas, como os solos e as águas contaminadas. Por exemplo, hidrocarbonetos com estruturas moleculares semelhantes são agrupados em classes e sua quantificação é um importante indicador de poluição ambiental, sendo estes: grupo BTEX, (PAHs e Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTPs) (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010; OSSAI et al., 2019; YUNIATI, 2018).

O objetivo deste capítulo é, portanto, abordar brevemente as estratégias *in situ* e *ex situ* utilizadas para biorremediação de solos e águas contaminadas por compostos derivados de petróleo, das quais priorizamos: atenuação natural, biopilhas, bioventilação, biorreatores, “biosparging”, “landfarming” e fitorremediação. Principalmente, através das estratégias de bioaugmentação, bioestimulação e pelo emprego de biossurfactantes.

2. Materiais e Métodos

A pesquisa de revisão bibliográfica foi realizada com a busca de periódicos em bases de dados online, sendo elas: Google Acadêmico, ScienceDirect, Scielo e Periódicos da Capes. Foram utilizados descritores em português (biorremediação, águas contaminadas, hidrocarbonetos e biossurfactantes) e inglês (bioremediation, contaminated water, hydrocarbons and biosurfactants). Os artigos priorizados foram os indexados entre os anos 2015 a 2021, no entanto, para resgates conceituais foram utilizados artigos de anos anteriores.

3. Biodegradação e Biorremediação

Para o desenvolvimento de técnicas pragmáticas e eficientes de remediação de áreas contaminadas por compostos derivados do petróleo, a caracterização das propriedades químicas dos poluentes é extremamente necessária para avaliar sua forma de distribuição, transporte e destino ambiental, bem como seu comportamento tóxico a curto e a longo prazo. Além disso, os mecanismos bioquímicos que envolvem a degradação do poluente são uma grande chave para a otimização do processo (OSSAI et al., 2019).

Em geral, a transformação e mineralização dos compostos de petróleo na natureza são regidas tanto por processos abióticos, como reações de hidrólise, redução oxidativa ou fotoquímicas; quanto por processos bióticos, o qual envolvem a atuação de microrganismos que utilizam tais compostos como fontes

de carbono e energia, para dar continuidade às suas reações metabólicas de sobrevivência e assim os degradam totalmente ou os transformam em subprodutos com menor toxicidade. Nesse último caso, a presença ou não de oxigênio no meio é um importante parâmetro para selecionar os microrganismos que atuarão nesse processo, visto que eles podem ser classificados como aeróbios, anaeróbios ou facultativos (NAEEM; QAZI, 2020; OSSAI et al., 2019).

Atualmente, existem diferentes metodologias de biorremediação de solos e de águas contaminadas por hidrocarbonetos, que podem ser aplicadas no local (*in situ*) ou fora dele (*ex situ*), como mostra a figura 2. A tomada de decisão em relação a escolha da melhor tecnologia para ser utilizada é governada por razões de viabilidade econômica, onde é avaliado o tempo total necessário para a degradação ou remoção completa do poluente em comparação com o custo total da operação (ANDRADE, AUGUSTO; JARDIM, 2010; YUNIATI, 2018).

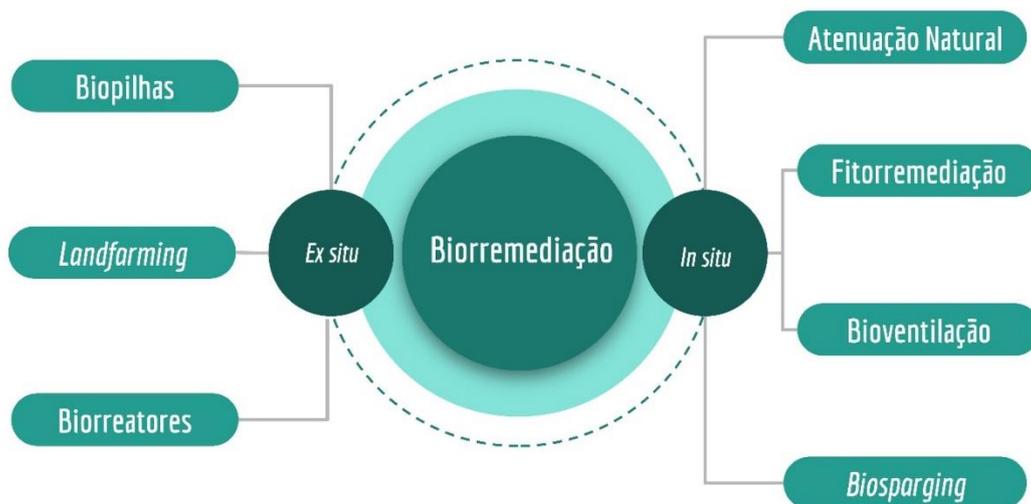


Figura 2. Estratégias de remediação mais utilizadas, tanto *in situ* como *ex situ*.
Fonte: RIZZO et al., 2006.

Para o sucesso desta técnica, quatro condições devem ser alcançadas. Primeiramente, o contaminante deve fazer parte da fonte primária de carbono, transformando-os em CO₂, CH₄, H₂O e ácidos graxos para os microrganismos, atuando como doador de elétrons; na segunda condição, o aceptor de elétrons deve apresentar disponibilidade para a extração da energia, sendo o oxigênio em condições aeróbias e nitrato ou sulfato em condições anaeróbias; a terceira

condição ressalta a essencialidade de que macro e micronutrientes estejam disponíveis, como carbono, nitrogênio e fósforo, idealmente na proporção 100:10:1, respectivamente. Por fim, essas condições devem ser mantidas dentro dos parâmetros ideais para que não sejam inibitórias para a microbiota indígena do local (GLICK, 2003; COLLINS, 2007).

As vias de degradação bacteriana de hidrocarbonetos aromáticos são divididas em 3 etapas conforme a disponibilidade de oxigênio no meio (Figura 3). Na via anaeróbia o oxigênio atua tanto como acceptor de elétrons quanto reagente de ativação. No entanto, grande parte dos ambientes contaminados apresentam uma porcentagem reduzida de oxigênio disponível (anóxicos), deste modo o processo de degradação ocorre através de microrganismos anaeróbios estritos ou facultativos (WETLER-TONINI et al, 2010).

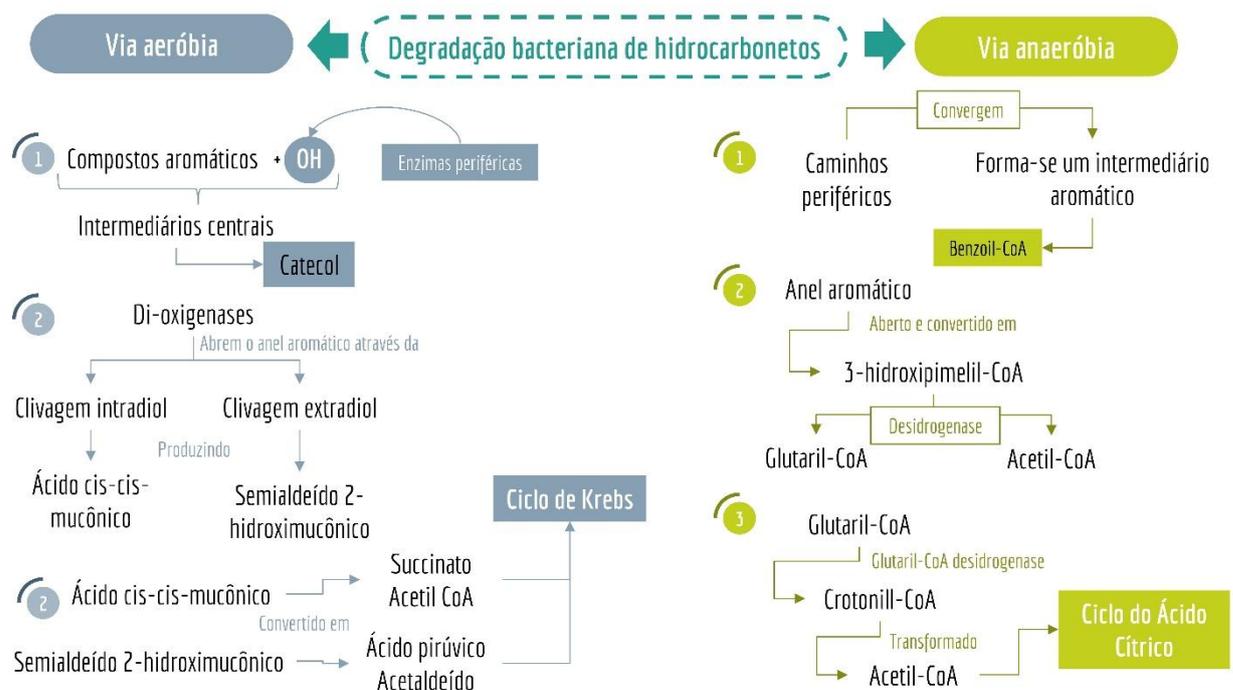


Figura 3. Vias bioquímicas (aeróbias e anaeróbias) de degradação dos compostos derivados de petróleo. Adaptado de WETLER-TONINI et al. (2010).

Quando o consórcio de microrganismos naturais, consideradas espécies indígenas, são os principais agentes atuantes, o processo é chamado de “biorremediação intrínseca”, pois não contempla nenhuma técnica artificial que busque otimizar o processo de degradação. Entretanto, outras estratégias têm

sido utilizadas quando o nível do contaminante excede a capacidade máxima de assimilação dos microrganismos nativos, como é o caso da utilização de microrganismos exógenos e/ou geneticamente modificados associados com a combinação de duas ou mais técnicas que contribuem com a eficiência do processo (KUMAR; GOPAL, 2015; POHREN, 2015). O processo de bioprospecção nos diversos biomas do país almejando a busca por microrganismos com potencial remediador é essencial, principalmente nos ecossistemas mais afetados com contaminação por petróleo oriundo da intensa e crescente exploração petrolífera marinha, como o manguezal (DORTA et al., 2020).

Dentre os gêneros de bactérias utilizadas na degradação de compostos provenientes do petróleo destacam-se: *Acidovorans*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Aeromonas*, *Bacillus*, *Comomonas*, *Corynebacterium*, *Cycloclasticus*, *Flavobacterium*, *Gordonia*, *Microbacterium*, *Moraxella*, *Mycobacterium*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Paracoccus*, *Pasteurella*, *Polaromonas*, *Pseudomonas*, *Ralstonia*, *Sphingomonas*, *Stenotrophomonas*, *Streptomyces* e *Vibrio* (WETLER-TONINI et al., 2010).

Atualmente, a biorremediação tem se destacado principalmente por seu baixo custo de operação e manutenção, visto haver uma tendência natural do ecossistema em se autorregular e da existência de diversos microrganismos com habilidades para metabolizar os compostos derivados de hidrocarbonetos. Nesse âmbito, o desenvolvimento de técnicas moleculares (abordagens baseadas em PCR, amplificação do DNA ribossomal) vêm contribuindo fortemente para a descoberta e manipulação de microrganismos específicos que expressam a capacidade de degradação dos poluentes derivados de petróleo (AHMED; FAKHRUDDIN, 2018; KUMAR; YADAV, 2018; VARJANI; UPASANI, 2017; YUNIATI, 2018).

Diversos fatores influenciam a taxa de degradação dos contaminantes no solo e na água através da biorremediação, dentre os quais: a temperatura, quantidade de matéria orgânica, disponibilidade de oxigênio, pH do meio, disponibilidade de nutrientes, concentração dos hidrocarbonetos, salinidade (no caso de contaminação marinha) e porosidade (no caso de contaminação do solo). A quantificação da produção de CO₂ (respirometria) é uma das técnicas utilizadas para avaliar a eficiência do processo de biodegradação, pois sua

variação ao longo do tempo indica a que velocidade os microrganismos estão assimilando os compostos contaminantes do meio (HAZAIMEH; AHMED, 2021; LEAL et al., 2018; LIU, et al. 2018; YUNIATI, 2018).

Além disso, deve-se ter em consideração as propriedades físico-químicas de afinidade das células bacterianas para com os compostos derivados de hidrocarbonetos. A quimiotaxia é um fenômeno que auxilia na eficiência do processo de degradação do contaminante, visto que os microrganismos degradadores possuem uma tendência de migração em direção a um gradiente nutricional, através de seu sistema sensorial. Ainda a esse respeito, a biorremediação acontece primeiramente através de mecanismos de adsorção dos contaminantes aos grupos funcionais das superfícies das células bacterianas, seguida de absorção desses compostos para o interior da célula a fim de serem metabolizados (HAZAIMEH; AHMED, 2021; POHREN, 2015).

4. Estratégias utilizadas para otimizar a biorremediação

A bioaugmentação e a bioestimulação são estratégias aplicadas para o aumento da eficácia dos processos de remediação quando: (1) a concentração do poluente é extremamente elevada no meio; (2) a capacidade máxima de degradação do consórcio de microrganismos atuantes já tenha sido atingida. Essas abordagens podem ser utilizadas de forma isolada ou em conjunto (LIU et al., 2018; POHREN, 2015).

4.1. Bioaugmentação

O principal objetivo dessa estratégia é o aumento significativo da população microbiana específica através de atividades catabólicas já conhecidas na degradação de hidrocarbonetos, visando o aumento da sua taxa de decomposição. Esses microrganismos podem ser nativos, exógenos ou ainda geneticamente modificados, entretanto, alguns estudos ainda *in vitro*, sublinham a necessidade de aprofundar os conhecimentos sobre os efeitos ambientais que essa introdução pode promover, tanto no que se refere à sua adaptação quanto em termos de competição com as espécies, pois pode haver um desequilíbrio no ecossistema (KUMAR; YADAV, 2018; OSSAI et al., 2019).

No ambiente marinho, por exemplo, é recomendado a introdução de espécies que já tenham sido cultivadas em águas ou sedimentos marinhos

contaminados, devido ao seu grau de adaptação às condições extremas do ambiente. A imobilização das células microbianas em superfícies sólidas também é um recurso muito utilizado para remediação das águas marinhas, pois dessa forma evita-se a diluição e dispersão dos agentes degradadores em mar aberto, o que certamente afetaria a eficiência do processo (HAZAIMEH; AHMED, 2021).

Algumas espécies que têm sido utilizadas com efetividade na biorremediação de águas e solos são: *Enterobacter*, *Yersinia*, *Acinetobacter*, *Escherichia*, *Bacillus*, *Alcaligenes*, *Proteus*, *Flavobacterium*, *Staphylococcus* e *Pseudomonas* (AHMED; FAKHRUDDIN, 2018).

4.2. Bioestimulação

A técnica de bioestímulo, por sua vez, tem como premissa o favorecimento das condições ambientais e nutricionais do meio, de forma a promover o aumento da comunidade microbiana nativa do local (OSSAI et al., 2019).

Os principais parâmetros monitorados na técnica de bioestímulo correspondem a manutenção: do nível adequado de nutrientes orgânicos e inorgânicos (nitrogênio, fósforo e potássio), das condições de aeração através da adição de agentes oxidantes ou por técnica de aragem, da taxa de umidade que deve estar situada entre 50-80% e do pH do solo deve ser mantido preferencialmente na faixa da neutralidade (RIZZO et al., 2006).

5. Técnicas de Biorremediação ex situ

5.1. Landfarming

O “landfarming” consiste em uma estratégia de baixo custo de remediação de um solo contaminado. O material contaminado é misturado ao solo através do processo de aração, este realizado constantemente, permitindo que a degradação do contaminante ocorra de forma natural por meio da população microbiana nativa. Esses microrganismos degradam os contaminantes transformando-os em CO₂ e água. Deste modo, a repetitiva “mistura” do material contaminante com o solo associada à adição de fertilizantes, promove um aumento da população de microrganismos e, conseqüentemente, uma maior eficácia no processo de degradação. No entanto, trata-se de um processo lento,

podendo levar mais de um ano para ser concluída, devido à instabilidade de parâmetros climáticos (umidade, temperatura, pH do solo), além disso alguns resíduos podem permanecer no solo (COLLINS, 2007; MAHDI et al., 2017; WETLER-TONINI et al., 2010).

A concentração de hidrocarbonetos derivados do petróleo no solo é reduzida através da associação dessa técnica com a biodegradação bacteriana. Nesse contexto, uma fina camada superior do solo é escavada e matéria orgânica (comumente de origem vegetal) é adicionada, estimulando a atividade da microbiota (MAILA; CLOETE, 2004; WANG et al., 2016). Para uma melhor eficácia dessa técnica, é aconselhável associá-la a outras metodologias, como a bioaumentação. Essa associação permite um alto índice de remoção de hidrocarbonetos do solo contaminado (GUARINO et al., 2017).

5.2. Biopilhas

As biopilhas ou biocélulas correspondem ao método de remediação *ex situ* onde solos contaminados escavados são associados a fertilizantes e empilhados em pilhas de compostagem. Essas pilhas aeradas permitem a estimulação da microbiota indígena aeróbia com o intuito de aprimorar a remediação através da degradação dos hidrocarbonetos. Além disso, para que os contaminantes não se lixiviem para o solo não contaminado, mantas impermeáveis são dispostas sobre as pilhas. A principal vantagem desta técnica ao ser comparada com as demais *in situ* é a facilidade no controle das condições ambientais, como: umidade, temperatura e pH. (SANTOS et al., 2007; MAHDI et al., 2017). Tanto as biopilhas como a compostagem, são técnicas que apresentam as mesmas características, no entanto diferem-se quanto às suas aplicações. Enquanto as biopilhas visam degradar os contaminantes com o intuito de reduzir a sua toxicidade, na compostagem o foco principal é a conversão de resíduos orgânicos em húmus e outros produtos não danosos ao meio ambiente (sais minerais, água e dióxido de carbono). No entanto, a disposição física do solo em leiras ou pilhas é comum para as duas técnicas (CAVALCANTE, 2018). A remediação do solo através de biopilhas é semelhante ao landfarming, no entanto, distinguem-se principalmente pela aeração que, no caso das biopilhas é inserida ou injetada (SANTOS et al., 2008).

O processo de metabolização do contaminante pelas bactérias durante a biodegradação produz calor, esse calor é mantido nas biopilhas e age no composto contaminante interferindo na sua permeabilidade e capacidade de retenção de água (BURNS et al., 2020; MAHDI et al., 2017). Deste modo, as biopilhas podem ser empregadas com o intuito de reduzir a toxicidade dos subprodutos do petróleo em contaminações, Cavalcante (2018) ressalta, partindo de análises ecotoxicológicas, que o solo tratado por meio desta técnica pode ser utilizado novamente de forma segura.

As principais vantagens desta técnica são: o curto período de tempo de tratamento dos hidrocarbonetos, área de implantação reduzida (ao compará-la com a área necessária para o landfarming) e fácil elaboração/implantação do projeto. No entanto, ao aplicá-la em ambientes cuja contaminação dispõe-se em altas concentrações de hidrocarbonetos (>50.000 ppm) sua eficácia pode ser comprometida. Além disso, altas concentrações de metais pesados podem interferir no metabolismo microbiano, reduzindo sua capacidade de degradação (SANTOS et al., 2008).

5.3. Biorreatores

Os biorreatores são compartimentos (recipientes) nos quais, através de diversas reações biológicas, um determinado material é convertido em um produto desejado. Esses compartimentos garantem estabilidade e condições ideais para a biorremediação como: controle do pH, temperatura, agitação, aeração, composição do substrato e inóculo (SHARMA, 2020). O solo contaminado é inserido no recipiente com água e agitado mecanicamente até que haja formação de partículas suspensas, favorecendo a atuação dos microrganismos produzindo um meio mais adequado para a degradação. Embora rápida e eficaz, deve-se ressaltar que essa técnica apresenta limitações físicas, visto que é tratado apenas a quantia de substrato que o reator comporta. Conforme a toxicidade do contaminante, em muitos casos é necessário realizar um tratamento prévio do substrato antes de inseri-lo no biorreator, o que aumenta os custos dessa técnica e pode inviabilizar sua aplicação (WETLER-TONINI et al., 2010).

Biorreatores costumam ser utilizados para avaliar a eficácia dos processos de degradação de hidrocarbonetos em condições adversas, como em

ambientes com alto teor salínico. Akbari et al. (2021) observaram em testes realizados em biorreatores que, condições salinas podem atuar como pressões seletivas de espécies bacterianas degradadoras de hidrocarbonetos, o que propicia condições adequadas para estratégias de bioestimulação.

6. Técnicas de Biorremediação *in situ*

6.1. Atenuação natural

O processo de atenuação natural ou atenuação natural monitorada (ANM) consiste no monitoramento da redução de massa, concentração e mobilidade dos contaminantes no local contaminado sem que haja interferência antrópica. Essa técnica apresenta diversas outras nomenclaturas como: bioatenuação, biorremediação intrínseca e remediação natural. (SANTOS et al., 2008). A identificação da degradação de hidrocarbonetos de uma área através da atenuação natural pode ser verificada através da análise de variação espacial e temporal dos lençóis freáticos e do solo. Embora viável e segura, para que o solo atinja o desejado nível de descontaminação através da atenuação natural, maiores períodos são demandados, principalmente ao compararmos a ANM com técnicas que contam com interferência humana (LV et al., 2018).

6.2. Bioventilação e Biosparging

O tratamento de uma área por meio da bioventilação ocorre com o estímulo do fluxo de ar no solo associado à adição de nutrientes. Essa oxigenação controlada estimula a degradação do contaminante pela microbiota aeróbia ao mesmo tempo que minimiza a dispersão e a volatilização dos compostos na atmosfera. Essa técnica é empregada na porção superior do solo, chamada de zona não-saturada ou zona de aeração. Essa camada apresenta interstícios preenchidos parcialmente por ar e água (COELHO, 2011; MAHDI et al., 2017; MOSCO; SYTNER, 2017). A bioventilação costuma ser utilizada associada a biorreatores e seus índices de degradação de hidrocarbonetos são elevados aos serem comparados com os de atenuação natural, especialmente por estimular a atividade bacteriana e a sorção (XIAO; ZYTNER, 2019).

Assim como a técnica de bioventilação, o *biosparging* é aplicado *in situ* e promove a inserção de fluxos de ar para estimular a atividade microbiana. Contudo, no *biosparging* o ar é inserido na zona saturada do solo, abaixo do

nível freático no aquífero contaminado, esse processo faz com que os poluentes voláteis presentes nessa porção do solo se movam para a zona não-saturada (SANTOS et al., 2008; MAHDI et al., 2017). Os interstícios da zona saturada, ao contrário da zona não-saturada, são inteiramente preenchidos com água submetida a pressão hidrostática (COELHO, 2011).

Essas técnicas, assim como as outras, apresentam certos fatores que podem agir como limitações para o seu emprego efetivo. Dos quais destacam-se, a permeabilidade na zona não saturada a moléculas gasosas, permeabilidade do aquífero, fluxo de água, volatilidade e solubilidade do contaminante (SANTOS et al., 2008). Outra desvantagem de ambas as técnicas é que elas são eficazes principalmente em profundas camadas do solo poluído, nas camadas superficiais são aplicadas as técnicas de fitorremediação, que envolvem: fitoextração, rizofiltração e rizodegradação (degradação do contaminante na porção radicular) (ESLAMI; JOODAT, 2018).

6.3. Fitorremediação

A fitorremediação é uma forma de tratamento alternativo para extração, degradação, contenção ou imobilização de poluentes/contaminantes em ambientes contaminados (terrestre ou aquático). Os contaminantes podem variar desde metais pesados e substâncias inorgânicas, até substâncias orgânicas derivadas do petróleo. No Brasil, diversos estudos vêm sendo realizados para tratamento de solos contaminados com herbicidas através dessa estratégia (MADALÃO et al., 2012; GALON et al., 2017; FERREIRA et al., 2021; VASCONCELO et al., 2020).

Metais pesados e compostos inorgânicos são remediados pelas plantas através dos mecanismos de fitoextração, rizofiltração, fitoestabilização ou fitovolatilização. Os contaminantes podem ser removidos do solo através da absorção pelas raízes e órgãos vegetativos aéreos e incorporados nas células (fitoextração), absorvidos e acumulados nos tecidos radiculares (rizofiltração), estabilizados e dissipados no ambiente (fitoestabilização) ou, em caso de compostos voláteis, liberados na atmosfera após absorção, principalmente contaminantes que apresentem em sua composição mercúrio (Hg) ou arsênico (As) (fitovolatilização/fitoevaporação). A fitorremediação de compostos orgânicos ocorre por meio da fitoestabilização, associada aos processos de

fitoestimulação e fitotransformação. A fitotransformação é descrita como a absorção dos contaminantes orgânicos pelas plantas, seguida de sua degradação; enquanto a fitoestimulação ocorre através da estimulação da atividade da microbiota na rizosfera (local do solo onde estão dispostas as raízes e os microrganismos). Usualmente, as plantas que apresentam potencial para degradar moléculas orgânicas na rizosfera apresentam longas raízes fibrosas, o que promove um aumento na superfície de contato, como é o caso das gramíneas (GLICK, 2003; MARTINS et al., 2014; STELIGA; KLUK, 2020).

A efetividade dessa técnica depende de diversos fatores, dentre eles: o tipo e as propriedades do contaminante, o espécime vegetal e as condições ambientais, dentre as quais prevalece o tipo e o tamanho da população de microrganismos presentes na rizosfera. Antes de aplicar a fitorremediação em um local contaminado, é preciso averiguar se ele é viável para o crescimento de vegetais, mas não somente isso, é necessário selecionar quais vegetais possuem a capacidade de tolerar o contaminante, no caso os hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH). Dependendo do índice de fitotoxicidade do TPH para os vegetais, é necessário retirar anteriormente a camada de compostos voláteis através de “*air spaging*”, essa técnica induz a volatilização do contaminante através da aeração mecânica do solo (COLLINS, 2007; STELIGA; KLUK, 2020).

Em ambientes aquáticos a remediação é promovida através das macrófitas. Macrófitas são plantas encontradas em brejos e outros ambientes aquáticos, que possuem a capacidade de tolerar e remover poluentes através das raízes ou folhas submersas, podendo acumular 100.000 vezes a quantidade de metais pesados presentes na água (em comparação com a sua biomassa). Para que uma espécie de macrófita seja utilizada nessa estratégia de maneira economicamente viável alguns critérios devem ser atingidos, dos quais: (1) as espécies devem apresentar crescimento rápido, ter alta biomassa, apresentar sistemas radiculares extensos; (2) ser fácil de manusear e podar; (3) tolerar determinadas concentrações de metais-traço nas porções vegetais que serão retiradas. Algumas das espécies que apresentam alta eficácia na extração de metais pesados são *Pistia stratiotes* L., *Eichronia crassipes*, *Azolla pinata* e *Spirodela polyrrhiza* (MIRETZKY, 2004; YANG et al., 2005; MUTHUSARAVANAN et al., 2018).

7. Derramamento de óleo em ambientes aquáticos a aplicação de biossurfactantes

Em ambientes aquáticos, a contaminação por petróleo bruto costuma ser resultado de falhas nos processos de produção, exploração ou transporte deste material. O derramamento ocorre principalmente nas etapas de carregamento e descarregamento do petróleo. Os hidrocarbonetos entram em contato com a água formando as manchas de óleo, que se não forem contidas, alastram-se pelo litoral, recobrando o corpo de mamíferos marinhos, peixes e aves. Com as penas cobertas de óleo, as aves perdem a habilidade de voar e buscar alimento. Além disso, tornam-se vulneráveis a predação ou morte por intoxicação (SAYED et al., 2021).

A principal dificuldade de aplicação da biorremediação em ambientes aquáticos não se restringe ao processo propriamente dito, mas especialmente a escassez de informações a respeito do momento certo de utilização desta técnica. Principalmente quando analisamos contaminações marinhas. Para que esse óleo, proveniente de derramamentos, seja tratado corretamente ele deve ser primeiramente retirado através de tratamentos físico/químicos, o resto do contaminante que ainda perdurou na área após o tratamento será degradado através da biorremediação. Dentre as técnicas físicas mais eficazes para a retirada das manchas de óleo são, a queima desse óleo *in situ* ainda é a mais utilizada, com eficácia de até 98%. No entanto, embora eficaz, essa técnica promove poluição do ar e interfere no ecossistema (SAYED et al., 2021).

Os danos provenientes de acidentes com derramamento de petróleo podem ser irreversíveis se não forem monitorados e tratados adequadamente. Novas tecnologias impulsionam a utilização de biossurfactantes para degradar o petróleo, visto que apresentam a capacidade de aumentar a interação superficial e acelerar o processo de degradação mediada por microrganismos. Os biossurfactantes, ou “surfactantes verdes”, são compostos produzidos por microrganismos que reduzem o impacto dos contaminantes. Esses compostos são biodegradáveis, atóxicos e não se acumulam no meio ambiente (MARCHUT-MIKOLAJCZYK et al., 2018). Quando esses compostos são produzidos sinteticamente, recebem o nome de surfactantes (detergentes e sabões). Dentre as diversas vantagens na aplicação desses compostos (Figura 4), os biossurfactantes destacam-se por atuar como mediadores, aumentando a área

superficial das gotas de óleo, permitindo que mais bactérias tenham acesso ao substrato contaminado, intensificando o processo de degradação. Esses compostos de origem microbiana além de apresentar baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, como dito anteriormente, podem atuar em ambientes com condições inóspitas, onde a temperatura, a salinidade e o pH são inadequados para outros agentes (LIDUINO et al., 2018).



Figura 4. Vantagens da utilização de biossurfactantes. Adaptado de LIMA, (2018).

Dentre os biossurfactantes disponíveis no mercado, os mais promissores são os ramnolipídios, produzidos principalmente a partir de *Pseudomonas sp.* Esses glicolipídeos anfipáticos de origem bacteriana são formados por uma ou duas moléculas de ramnose seguidas de uma cauda hidrofóbica. A porção hidrofílica pode ser iônica, não iônica ou anfotérica (FERREIRA, 2017; SANTOS, 2019). Os ramnolipídeos recebem destaque pela sua atividade emulsificante tensoativa (diminui a tensão superficial de líquidos) e solubilizante (LIDUINO et al., 2018). A eficácia dos ramnolipídeos oriundos da *P. aeruginosa* como agentes remediadores foi evidenciada nos estudos de Patowary et al. (2018), nos testes

realizados os autores observaram que essa molécula degradou de 60 a 80% de hidrocarbonetos aromáticos.

Diversos resíduos (compostos por hidrocarbonetos) provenientes da agroindústria servem de substrato nutritivo para o crescimento da população de organismos, em especial os produtores biossurfactantes (SAYED et al., 2021). No entanto, o cultivo desses microrganismos de interesse biorremediador pode ser realizado em substratos alternativos, como: soro de leite, melação e resíduos de destilaria (LIMA, 2018).

Deste modo, a biorremediação torna-se o principal mecanismo de degradação do petróleo e seus subprodutos em ambientes contaminados. Por meio do qual, o contaminante pode ser removido, degradado ou transformado no ambiente com a mediação de microrganismos. Para que esse processo seja realizado corretamente e de forma eficaz, é necessário previamente analisar, entender e ponderar os diversos fatores que compõem o caso específico antes que seja escolhida a metodologia mais adequada para o tratamento do local.

8. Agradecimentos

Os autores agradecem em especial a Universidade Estadual de Maringá, ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Ambiental (PBA - UEM) e a CAPES pelo auxílio financeiro.

9. Referências

AHMED, Fowzia; FAKHRUDDIN, Anm. A review on environmental contamination of petroleum hydrocarbons and its biodegradation. **International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources**, v. 11, n. 3, p. 1-7, 2018. <https://doi.org/10.19080/IJESNR.2018.11.555811>

AKBARI, Ali; DAVID, Carolyn; RAHIM, Arshath Abdul; GHOSHAL, Subhasis. Salt selected for hydrocarbon-degrading bacteria and enhanced hydrocarbon biodegradation in slurry bioreactors. **Water Research**, v. 202, p. 117424, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117424>

ANDRADE, Juliano D. A.; AUGUSTO, Fabio; JARDIM, Isabel C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética química**, v. 35, p. 17-43, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000300002>

BURNS, K. A.; CODI, S.; DUKE, N. C. Gladstone, Australia field studies: weathering and degradation of hydrocarbons in oiled mangrove and salt marsh

sediments with and without the application of an experimental bioremediation protocol. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, n. 7-12, p. 392-402, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00094-1)

CAVALCANTE, Laedson E. **Aplicação da adsorção utilizando casca da palma forrageira (*Opuntia ficus*) como adsorvente na descontaminação de corpos d'água e da técnica de biopilhas para o solo, contaminados com gasolina**. 2018. Monografia. Sumé: Universidade Federal de Campina Grande; 2018.

COELHO, Victor H. R. **Monitoramento e análise da variação do nível d'água para estimativa de recarga do aquífero livre da bacia do Rio Gramame**. 2011. Dissertação de Mestrado. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba; 2011.

COLLINS, Chris David. Implementing phytoremediation of petroleum hydrocarbons. In: **Phytoremediation**. Humana Press, 2007. p. 99-108. <https://doi.org/10.1007/978-1-59745> Cristina etuthiuron and vinasse. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 1380, 2021. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2>

DORTA, Dulcimê Gonçalves; GOMES, Raylane Pereira; VIEIRA, Matheus Maitan; VIEIRA, José Daniel Gonçalves. Bactéria isoladas de sedimento do manguezal com potencial de biorremediação de contaminações causadas por produtos derivados de petróleo. **Enciclopédia Biosfera**, v. 17, n. 34, p. 67-82, 2020. http://dx.doi.org/10.18677/EnciBio_2020D6

ESLAMI, Ebrahim; JOODAT, Seyedeh Hanie Seyed. Bioremediation of oil and heavy metal contaminated soil in construction sites: a case study of using bioventing-biosparging and phytoextraction techniques. **arXiv preprint arXiv:1806.03717**, 2018. Paper ID: <https://arxiv.org/abs/1806.03717>

FERREIRA, L. Cristina *et al.* Green manure species for phytoremediation of soil with tebuthiuron and vinasse. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 1380, 2021. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.613642>

FERREIRA, Larysse Caixeta. **Potencial do uso de biossurfactantes no tratamento de água contaminada com metais tóxicos pelo método de extração de fases**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2017. 99 f. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1130>

GALON, Leandro *et al.* Fitorremediação de solo contaminado com herbicidas inibidores de FSII e de ALS. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 16, n. 4, p. 307-324, 2017. <https://doi.org/10.7824/rbh.v16i4.586>

GLICK, Bernard R. Phytoremediation: synergistic use of plants and bacteria to clean up the environment. **Biotechnology advances**, v. 21, n. 5, p. 383-393, 2003. <https://doi.org/10.1016/S0734>

GUARINO, Carmine; SPADA, Valentina; SCIARRILLO, Rosaria. Assessment of three approaches of bioremediation (Natural Attenuation, Landfarming and Bioagumentation e Assisted Landfarming) for a petroleum hydrocarbons contaminated soil. **Chemosphere**, v. 170, p. 10-16, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.165>

HAZAIMAH, Mohammad D.; AHMED, Enas S. Bioremediation perspectives and progress in petroleum pollution in the marine environment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 39, p. 54238-54259, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15598-4>

KUMAR, Baduru L.; GOPAL, D. V. R. Sai. Effective role of indigenous microorganisms for sustainable environment. **3 Biotech**, v. 5, n. 6, p. 867-876, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13205-015-0293-6>

KUMAR, Rajeev; YADAV, Pooja. Novel and cost-effective technologies for hydrocarbon bioremediation. In: **Microbial Action on Hydrocarbons**. Springer, Singapore, 2018. p. 543-565. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1840-5_22

LEAL, Aline J. *et al.* Microbial inoculants development for bioremediation of gasoline and diesel contaminated soil. **Open Access Library Journal**, v. 5, n. 4, p. 1-17, 2018. <https://doi.org/10.4236/oalib.1104449>

LIDUINO, VITOR S. *et al.* Biosurfactant-assisted phytoremediation of multi-contaminated industrial soil using sunflower (*Helianthus annuus* L.), **Journal of Environmental Science and Health**, v. 53, n. 7, p. 609-616, 2018. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1429726>

LIMA, Rosicleia Pereira de. **Produção de Biossurfactantes por bactérias degradadoras de petróleo isoladas de isópteros da Floresta Amazônica no município de Coari**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. 91 f. 2018.

LIU, Qingmei *et al.* Bioremediation of petroleum-contaminated soil using aged refuse from landfills. **Waste Management**, v. 77, p. 576-585, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.010>

LV, Hang; SU, Xiaosi; WANG, Yan; DAI, Zhenxue; LIU, Mingyao. Effectiveness and mechanism of natural attenuation at a petroleumhydrocarbon contaminated site. **Chemosphere**, v. 206, p. 293-301, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.171>

MADALÃO, J. Carlos *et al.* Uso de leguminosas na fitorremediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, p. 390-396, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1983-40632012000400001>

MAHDI, A. M. El; AZIZ, H. Abdul; EQAB, E. Sanoosi. Review on innovative techniques in oil sludge bioremediation. **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, v. 1982, n. 1, p. 040026, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.5005706>

MAILA, Mphokgo P.; CLOETE, Thomas E. Bioremediation of petroleum hydrocarbons through landfarming: Are simplicity and cost-effectiveness the only advantages?. **Reviews in Environmental science and bio/Technology**, v. 3, n. 4, p. 349-360, 2004. <https://doi.org/10.1007/s11157-004-6653-z>

MARCHUT-MIKOLAJCZYK, Olga *et al.* Biosurfactant production and hydrocarbon degradation activity of endophytic bacteria isolated from *Chelidonium majus* L. *Microbial Cell Factories*, v. 17, n. 1, p. 1-9, 2018. <https://doi.org/10.1186/s12934-018-1017-5>

MARTINS, Cristiane D. C. *et al.* Phytoremediation of soil multi-contaminated with hydrocarbons and heavy metals using sunflowers. **International Journal of Engineering & Technology**, v. 14, n. 5, p. 1-6, 2014. Paper ID:144305-7171-IJET-IJENS

MIRETZKY, Patricia; SARALEGUI, Andrea; CIRELLI, A. Fernández. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). **Chemosphere**, v. 57, n. 8, p. 997-1005, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.024>

MOSCO, Michael J.; ZYTNER, Richard G. Large-scale bioventing degradation rates of petroleum hydrocarbons and determination of scale-up factors. **Bioremediation Journal**, v. 21, n. 3-4, p. 149-162, 2017. <https://doi.org/10.1080/10889868.2017.1312265>

MUTHUSARAVANAN, S. *et al.* Phytoremediation of heavy metals: mechanisms, methods and enhancements. **Environmental chemistry letters**, v. 16, n. 4, p. 1339-1359, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0762-3>

NAEEM, Urooj; QAZI, Muhammad A. Leading edges in bioremediation technologies for removal of petroleum hydrocarbons. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 22, p. 27370-27382, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06124-8>

OSSAI, Innocent C. *et al.* Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100526, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526>

PATOWARY, Rupshikha; PATOWARY, Kaustuvmani; KALITA, Mohan Chandra. C.; DEKA Suresh. Application of biosurfactant for enhancement of bioremediation process of crude oil contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 129, p. 50-60, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.01.004>

POHREN, Roberta D. S. **Biorremediação de HPAs em solo de área contaminada: riscos mutagênicos e degradação química**. Tese de Doutorado, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2015.

RIZZO, Andreia C. D. L. *et al.* **Biorremediação de solos contaminados por petróleos: ênfase no uso de biorreatores**. Série Tecnologia Ambiental 37. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 37. 2006. 76 p.

SANTOS, Edson; UNGARI, Helio C. N.; SANTOS, Matilde B. D. **Principais técnicas de remediação e gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos no estado de São Paulo**. 2008. Monografia. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas; 2008.

SANTOS, Renata da Matta dos *et al.* Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas—escala piloto. **Campinas: Centro de tecnologia mineral CETEM**, 2007.

SANTOS, Sidnei Cerqueira dos. Biossurfactantes: potenciais agentes biorremediadores. **Cadernos de Prospecção – Salvador**, v. 12, n. 5, p. 1531-1540, 2019. <http://dx.doi.org/10.9771/cp.v12i5Especial.33191>

SAYED, Khalid *et al.* Bioremediation of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) by Bioaugmentation and Biostimulation in Water with Floating Oil Spill Containment Booms as Bioreactor Basin. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 5, p. 2226, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052226>

SHARMA, Indu. Bioremediation Techniques for Polluted Environment: Concept, Advantages, Limitations, and Prospects. *In: Trace Metals in the Environment- New Approaches and Recent Advances*. IntechOpen, 2020, p. 221-236.

STELIGA, Teresa; KLUK, Dorota. Application of *Festuca arundinacea* in phytoremediation of soils contaminated with Pb, Ni, Cd and petroleum hydrocarbons. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 194, p. 110409, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110409>

VARJANI, Sunita J.; UPASANI, Vivek N. A new look on factors affecting microbial degradation of petroleum hydrocarbon pollutants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 120, p. 71-83, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.02.006>

VASCONCELO, S. M. Araújo *et al.* Seleção de espécies tolerantes para a fitorremediação de solo contaminado com imazapic. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 19, n. 2, p. 149-158, 2020. <https://doi.org/10.1002/ffj.1875>

WANG, Shijie; WANG, Xiang; ZHANG, Chao; LI, Fasheng; GUO, Guanlin. Bioremediation of oil sludge contaminated soil by landfarming with added cotton stalks. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 106, p. 150-156, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.10.014>

WETLER-TONINI, Rita M. C. *et al.* Degradação de Biorremediação de compostos do petróleo por bactérias: Revisão. **Oecologia Australis**, v. 14, n. 4, p. 1010-1020, 2010. <https://doi.org/10.4257/oeco.2010.1404.11>

XIAO, Mei; ZYTNER, Richard G. The effect of age on petroleum hydrocarbon contaminants in soil for bioventing remediation. **Bioremediation Journal**, v. 23, n. 4, p. 311-325, 2019. <https://doi.org/10.1080/10889868.2019.1671306>

YANG, Xiaoe *et al.* Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. **Journal of trace elements in medicine and biology**, v. 18, n. 4, p. 339-353, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.007>

YUNIATI, M. D. Bioremediation of petroleum-contaminated soil: A Review. In: **IOP conference series: earth and environmental science**. IOP Publishing, 2018. p. 012063. <https://doi:10.1088/1755-1315/118/1/012063>

Autores

Anna Carla Ribeiro, Richard Henrique Siebra Bergamo

Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental. Universidade Estadual de Maringá.

E-mails: annacarlaribeiro1@gmail.com, pg54930@uem.br,
richardbgm17@gmail.com, pg403635@uem.br