



Programa de Pós-Graduação Lato Sensu

Especialização em Gestão Ambiental

Campus Nilópolis

Maiara Neto Lacerda dos Santos

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DE SUBSTRATO CONTAMINADO COM PETRÓLEO EM
ENSAIO DE FITORREMEDIAÇÃO COM O USO DE ANGICO VERMELHO**
(Anadenanthera macrocarpa)

Nilópolis - RJ
2013

Maiara Neto Lacerda dos Santos

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DE SUBSTRATO CONTAMINADO COM PETRÓLEO EM
ENSAIO DE FITORREMEDIAÇÃO COM O USO DE ANGICO VERMELHO
(*Anadenanthera macrocarpa*)**

Trabalho de Conclusão do Curso de Pós-graduação Lato Sensu em Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ – Campus Nilópolis como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Especialista em Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Msc. Denise da Silva Martins

Nilópolis - RJ
2013

S237f Santos, Maiara Neto Lacerda dos

Fitorremediação e Quantificação do Petróleo Residual de Substrato Contaminado em Ensaio com o uso de Angico Vermelho (*Anadenanthera macrocarpa*) / Maiara Neto Lacerda dos Santos, Orientadora Denise da Silva Martins -- Nilópolis, RJ, 2013.

60 f., il; 30 cm

Trabalho de conclusão de curso (pós-graduação) - Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ, Programa de Pós-Graduação – Gestão Ambiental.

1. Fitorremediação. 2. Descontaminação. 3. Meio ambiente. 4. Uso do solo. 5. Angico vermelho. I. Martins, Denise da Silva Orient. II. IFRJ. III. Título.

CDU 574.2

Maiara Neto Lacerda dos Santos

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DE SUBSTRATO CONTAMINADO COM PETRÓLEO EM
ENSAIO DE FITORREMEDIAÇÃO COM O USO DE ANGICO VERMELHO
(*Anadenanthera macrocarpa*)**

Trabalho de Conclusão do Curso de Pós-graduação Lato Sensu em Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ – Campus Nilópolis como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Especialista em Gestão Ambiental.

Data de aprovação:

Prof. M.Sc Denise da Silva Martins (Orientadora)
IFRJ – *Campus Nilópolis*

Prof. D.Sc Danielle Frias Ribeiro Bisaggio
IFRJ – *Campus Nilópolis*

Prof. M.Sc Gabriel Caetano da Silva
IFRJ – *Campus Nilópolis*

Nilópolis – RJ
2013

Aos que contribuíram
Aos que acreditaram
Aos que incentivaram
À minha família e aos amigos

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus pelo o que tenho e sou.

Aos meus pais, por todo apoio, carinho e amor, pois é deles mais essa etapa da minha vida.

Aos meus irmãos Mariana, Gabriela e Gabriel pessoas tão importantes para mim.

Ao meu marido, Marcelo, que tanto amo.

À minha amiga Vivian Santos.

A essa Instituição de Ensino que faz parte de mim, a ela devo minha formação e sucesso profissional.

A todos os professores e funcionários.

À minha orientadora, Denise Martins, disposta a ouvir com interesse todas as questões, dúvidas e problemas que surgiram pelo caminho. Por ser uma pessoa paciente e pela coragem de correr riscos.

Ao laboratório de Geotecnia – COPPE / UFRJ, em especial à Maria da Glória, Ana Maria, Maria Alice, Márcia e Álvaro.

À professora Magali Cammarota do laboratório de Tecnologia Ambiental da Escola de Química – UFRJ.

Ao Técnico de laboratório do IFRJ, Victor, por sua disponibilidade, gentileza, e colaboração.

A todos agradeço, profundamente.

... Mas as coisas findas,
Muito mais que lindas,
Essas ficarão.

Carlos Drummond de Andrade

DOS SANTOS, M.N.L.. Avaliação química de Substrato Contaminado com Petróleo em Ensaio de Fitorremediação com o uso de Angico Vermelho (*Anadenanthera macrocarpa*). 60f. Trabalho de conclusão de curso - Programa de Pós-Graduação *Lato Sensu*, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), Campus Nilópolis, Nilópolis, RJ, 2013.

RESUMO

A fitorremediação é conhecida como uma técnica que utiliza espécies vegetais para extrair, conter ou degradar contaminantes do solo ou da água. O desempenho das técnicas de fitorremediação depende de muitos fatores como, por exemplo, o tipo de solo, a disponibilidade de microrganismos da rizosfera, o metabolismo da planta, o clima e as características físico-químicas do contaminante. O elemento chave para o sucesso da fitorremediação é o uso de espécies vegetais resistentes que crescem em altos níveis de contaminantes. A atividade petrolífera é uma das áreas industriais que mais oferecem risco para o meio ambiente, podendo ocasionar a contaminação dos meios terrestre, aquático e atmosférico por vários compostos orgânicos ao longo de sua cadeia produtiva. A existência de uma área contaminada por este poluente pode gerar problemas como danos a saúde humana e a de outros animais, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo, etc. O uso da fitorremediação como forma de descontaminação de ambientes tem sido bastante utilizada, sobretudo, a de solos contaminados por petróleo ou seus derivados. Esta pesquisa faz parte de um projeto maior que visa avaliar a eficiência do Angico Vermelho (*Anadenanthera macrocarpa*) como estimuladora da microbiota nativa do solo em degradar petróleo de um substrato contaminado com o mesmo. Verificando a dinâmica do consorcio entre o Angico Vermelho e a microbiota em um processo de biorremediação. Este trabalho analisou quimicamente os substratos utilizados (mistura de areia e vermiculita 1:1, v/v) no ensaio, contaminados com 0%, 3% e 5% de petróleo com e sem a planta, ocorrido num período de aproximadamente um ano. A metodologia empregada consistiu em análises laboratoriais através da extração do substrato contaminado em um extrator soxhlet. Os resultados obtidos no experimento demonstraram o potencial do Angico vermelho para ser utilizado na remediação de sítios contaminados com petróleo, verificando, assim, a dinâmica do consorcio entre a espécie estudada e a microbiota, visto que, a fitorremediação objetiva acelerar a cinética de remediação de solos contaminados.

Palavras-chave: Fitorremediação. *Anadenanthera macrocarpa*. Petróleo.

Dos Santos, M.N.L. Avaliação química de Substrato Contaminado com Petróleo em Ensaio de Fitorremediação com o uso de Angico Vermelho (*Anadenanthera macrocarpa*). 60f. Trabalho de conclusão de curso - Programa de Pós-Graduação *Lato Sensu*, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), Campus Nilópolis, Nilópolis, RJ, 2013.

ABSTRACT

Phytoremediation is known as a technique that uses to extract plant species contain or break down contaminants from soil or water. The performance of phytoremediation techniques depends on many factors such as, the soil type, the availability of micro-organisms of the rhizosphere, the plant metabolism, weather and chemical-physical characteristics of the contaminant. The key element to the success of phytoremediation is the use of resistant plant species that grow in high levels of contaminants. Since the activity of the oil industrial activities that offer more risk to the environment and can cause contamination of terrestrial resources, water and air for several organic compounds along its supply chain. The existence of an area contaminated by this pollutant can cause problems such as damage to human health and that of other animals, impaired water quality, land use restrictions, etc.. The use of phytoremediation such as decontamination of environments has been widely used mainly to soils contaminated by petroleum or its derivatives. This research is part of a larger project that aims to assess the efficiency of Angico Red (*Anadenanthera macrocarpa*) as stimulating native soil microbiota to degrade oil contaminated with a substrate of the same. Verifying the dynamics between the consortium and the Red Angico microbiota in a bioremediation process. This study analyzed chemically substrates (mixture of sand and vermiculite 1:1, w / v) in the assay contaminated with 0%, 3% and 5% oil with or without the plant, occurred over a period of about one year. The methodology consisted of laboratory tests by extracting the contaminated substrate in a soxhlet extractor. The results obtained in this study showed the potential of Angico red to be used in the remediation of sites contaminated with oil, checking thus the consortium between the dynamics of species studied and the microbiota, since the phytoremediation aims to accelerate the kinetics of soil remediation contaminated.

Keywords: Phytoremediation. *Anadenanthera macrocarpa*. Petroleum.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 Fluxograma de classificação dos hidrocarbonetos. Fonte: Adaptado de PEDROTTI (2007).....	15
Figura 2.2 Fases distintas de contaminantes orgânicos após um vazamento. Fonte: FERREIRA (2004).....	16
Figura 2.3 Mecanismos envolvidos na fitorremediação. Fonte: ANDRADE (2002).....	27
Figura 2.4 Esquema de rizodegradação/fitoestimulação. Fonte: ANDRADE <i>et al.</i> (2007).....	29
Figura 2.5 Esquema de fitoextração. Fonte: ANDRADE <i>et al.</i> (2007).....	31
Figuras 2.6 Rizofiltração de metais em efluentes usando macrófitas aquáticas. Fonte: THOMÉ (2008).....	32
Figura 2.7 Esquema de fitovolatilização. Fonte: ANDRADE <i>et al.</i> (2007).....	33
Figura 2.8 Esquema de fitoestabilização. Fonte: ANDRADE <i>et al.</i> (2007).....	34
Figura 2.9 Gestão Ambiental e Sustentabilidade. Fonte: NASCIMENTO (2007).....	38
Figura 3.1 Vermiculita. (Fonte: http://vermiculita10c.webs.com/).....	42
Figura 3.2 Esquema de um silicato lamelar. Oxigênios são compartilhados entre uma folha de octaedro e duas folhas de tetraedros. (Fonte: www.s bq.org.br).....	42
Figura: 3.3 Plantas com 70 dias após plantio. Fonte: MARTINS <i>et al.</i> (2011).....	44
Figuras 3.4 e 3.5 Amostras de substrato contaminados em estufa de 40°C.....	45
Figura 3.6 Aparelhagem Soxhlet. Fonte: SHINZATO (2010).....	46
Figura 3.7 Início do processo de extração. Teste realizado no IFRJ-Nilópolis.....	48
Figura 3.8 Elevação do nível de solvente no extrator, início da extração do óleo. (a) e (b).....	48
Figura 3.9 Solvente e óleo retornando ao balão. (a) e (b).....	49
Figura 3.10 Óleo extraído da amostra em estufa de 105°C.....	49
Figura 4.1 Comparação entre as taxas de óleo extraído nas amostras controle e ensaio com 3% do contaminante.....	51
Figura 4.2 Comparação entre as taxas de óleo extraído nas amostras controle e ensaio com 5% do contaminante.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades dos 16 HPAs prioritários. Fonte: Adaptado de RIBEIRO (2009).....	18
Tabela 2.2 Principais tecnologias de remediação de solo. Fonte: Adaptado de DEOTTI (2005).....	20
Tabela 2.3 Características para um sistema de biorremediação <i>in-situ</i> . Fonte: Mariano (2006).....	22
Tabela 2.4 Mecanismos, técnicas e contaminantes utilizados na fitorremediação. Fonte: (U.S.EPA, 2000).....	35
Tabela 2.5 Algumas vantagens e desvantagens da Fitorremediação. Fonte: LIMA (2002).....	37
Tabela 3.1 Data e período de coleta.....	44
Tabela 4.1 Resultados das Análises no Extrator Soxhlet.....	50

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	12
2.REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1HIDROCARBONETOS COMO FONTE DE CONTAMINAÇÃO.....	14
2.2COMPOSTOS PERSISTENTES NO SOLO.....	17
2.3REMEDIÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS.....	18
2.3.1 Técnicas de remediação de solos.....	19
2.4 BIORREMEDIÇÃO E PRINCIPAIS TÉCNICAS.....	20
2.4.1 Fatores e aspectos ambientais que influenciam no processo de biorremediação	23
2.5 DEGRADAÇÃO DE HPAs NO SOLO	25
2.6 FITORREMEDIÇÃO	26
2.6.1 Considerações gerais	26
2.6.2 Mecanismos envolvidos na fitorremediação	27
2.6.2.1 Degradação.....	27
2.6.2.2 Extração	30
2.6.2.3 Volatilização	33
2.6.2.4 Imobilização ou contenção.....	34
2.7VANTAGENS E DESVANTAGENS DA FITORREMEDIÇÃO.....	36
2.8 GESTÃO AMBIENTAL: GESTÃO DE RESÍDUOS E REMEDIÇÃO.....	37
3.MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1 MATERIAIS	41
3.1.1 Espécie Vegetal	41
3.1.2 Substrato.....	41
3.1.3 Contaminante.....	43
3.1.4 Inóculo Microbiano.....	43
3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	43
3.2.1 Armazenamento e preparação das amostras.....	44
3.2.2 UMIDADE ESPECÍFICA (FATOR “F”).....	45
3.2.3 ANÁLISE DE ÓLEOS E GRAXAS (O&G) – MÉTODO SOXHLET.....	45
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS.....	55

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de novas tecnologias e o crescimento demográfico acelerado, as atividades industriais intensificaram-se nas últimas décadas, provocando um aumento considerável nos níveis de poluição do solo. A poluição do solo afeta particularmente a camada superficial da crosta terrestre provocando diversos males ao ser humano e ao meio ambiente. A atividade industrial é um dos principais responsáveis pela degradação ambiental, por meio de emissões gasosas não controladas, disponibilização inadequada de rejeitos industriais que causam a contaminação do solo e de águas subterrâneas, dentre diversas outras formas de poluição (BRITO *et al.*, 2004).

Com os recursos naturais cada vez mais escassos, a preocupação da sociedade com a poluição ambiental tem se tornado cada vez mais presente, pressões por parte da mídia, entidades ambientalistas e do próprio governo tem forçado uma postura industrial ecologicamente correta, estabelecendo leis que regulamentam o gerenciamento ambiental. Nesse contexto, a adoção de tecnologias limpas torna-se indispensável para qualquer país que almeja remediar suas contaminações minimizando as agressões ao meio ambiente. Um desenvolvimento sustentável e o manejo responsável dos recursos naturais são capazes de proteger o ambiente de forma consciente e eficaz, preservando-o para futuras gerações. O desenvolvimento desenfreado trouxe consigo não só benefícios, mas um sério problema que é a geração de resíduos. Resíduo, segundo Ferreira (2000), é aquilo que resta, produto parcial, pode ser considerado qualquer material que sobra após uma ação ou processo produtivo, podendo ainda, ser aproveitado por ele. Dependendo de suas características podem ser agressivos ao ambiente quando depositados de forma inadequada e por isso devem ser tratados e dispostos de forma adequada. Porém, quando isso não acontece, é necessário sanar os danos a partir de técnicas eficientes e economicamente viáveis. Questão difícil de conciliar, visto que, os processos de reparação ambiental estão associados a períodos longos e custos altos.

Os poluentes orgânicos derivados de petróleo destacam-se dentre os demais contaminantes, pelo alto volume de produção, industrialização, e consumo dos seus derivados. Os impactos causados pela indústria petrolífera são inerentes ao seu processo produtivo, entretanto, além de ser uma das principais fontes de energia utilizadas, seus derivados são matérias-primas para a fabricação de diversos bens de consumo, tendo, assim, papel cada vez

mais presente na sociedade, (MARIANO, 2005). O petróleo é formado por uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, onde 98% de sua composição é formada por hidrocarbonetos tais como n-alcenos, isoalcenos e aromáticos. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), por exemplo, presentes principalmente na composição do óleo cru, possuem dois ou mais anéis benzênicos, são hidrofóbicos e pouco solúveis em água, o que dificulta sua eliminação no meio ambiente. São poluentes de alto risco, pois possuem propriedades mutagênicas e carcinogênicas (CASTRO, 2010). Por esse motivo, as preocupações relacionadas à contaminação de solo e águas subterrâneas, principalmente a partir de perfuração de poços e de vazamentos de tanques de armazenamento e oleodutos, inerentes à complexa estrutura logística de produção e armazenamento, vem crescendo potencialmente, sobretudo na área de gestão ambiental. Dessa forma, pesquisas na área de remediação tem se tornado cada vez mais constante, pois além de ser uma ferramenta eficiente e de baixo custo, oferece maior segurança e menor perturbação ao meio ambiente. (ABBAS, 2003 *apud* CARNEIRO e CARIGLIO, 2010).

A remediação de áreas impactadas tem crescido consideravelmente, aumentando a busca comercial e ambiental por técnicas que minimizem os danos causados nessas áreas. Estudos mostram que, dentre as técnicas de remediação de solos contaminados por petróleo, a biorremediação, em especial a fitorremediação, pode ser uma alternativa efetiva para a remediação de solos, pois além de apresentar custos inferiores aos tratamentos que utilizam técnicas convencionais, trata-se de uma técnica *in-situ*, o que a torna menos agressiva para o local contaminado. (RIBEIRO, 2009). Além disso, as raízes das plantas aumentam a permeabilidade do solo, o que facilita o transporte de água e sua aeração, aumentando a eficiência dos processos biodegradativos dos contaminantes. (SEABRA, 2008).

A fitorremediação se constitui no objeto de estudo desta pesquisa, que teve como objetivos verificar o efeito do Angico vermelho (*Anadenanthera macrocarpa*) na biorremediação de um substrato contaminado com petróleo. Verificar a eficiência da microbiota nativa do solo em degradar petróleo em consórcio com Angico Vermelho e avaliar tal eficiência quantificando o petróleo residual, através da extração e quantificação do material contaminado em um extrator Soxhlet.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 HIDROCARBONETOS COMO FONTE DE CONTAMINAÇÃO

O petróleo (óleo cru e gás) é formado através de processos biogeoquímicos, pelo depósito, ao longo dos anos, de animais e vegetais no fundo dos mares. Com o empilhamento das camadas geológicas, provocado pela ação da pressão e temperatura, esses depósitos foram transformando-se através de reações termoquímicas, em petróleo. O petróleo bruto é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos. As frações leves formam gases e as pesadas o óleo cru. (RIZZO *et. al.* 2006). De acordo com a estrutura, os hidrocarbonetos encontrados no óleo cru podem ser classificados como alifáticos ou aromáticos. (REIS, 2009). Compostos sulfurosos, nitrogenados e oxigenados além de alguns componentes organometálicos também fazem parte da constituição do petróleo. (QIAN e DECHERT, 2002 *apud* REIS, 2009).

A destilação e o craqueamento do petróleo bruto produzem diferentes frações com aplicações comerciais definidas. Através de diversos tratamentos, as frações produzidas são convertidas em produtos finais e resíduos, como: gasolina, combustíveis de aviação, óleo diesel, óleos lubrificantes, asfalto e piche. (CASTRO, 2010). Milhares de compostos diferentes estão presentes no óleo cru. O processo de degradação está diretamente relacionado ao tamanho da cadeia carbônica. Compostos com cadeias curtas são facilmente degradados, ao contrário daqueles com cadeias mais longas, que implica em uma maior complexidade estrutural e, por consequência, na diminuição da quantidade de microrganismos capazes de degradá-los. (LEBLANC e FITZGERALD, 1990, *apud* BENTO, 2007). Esses compostos representam uma das piores fontes de contaminação, os danos inerentes a esse tipo de poluição pode afetar de forma permanente o meio ambiente, inclusive as atividades socioeconômicas dos territórios atingidos. A figura 2.1 apresenta a classificação básica dos hidrocarbonetos.

O consumo mundial de compostos orgânicos sintéticos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, aumentando também a preocupação dos órgãos de proteção ambiental com a contaminação da água, do solo e do ar por esses produtos. Os problemas ambientais estão presentes em todo o processo da indústria petrolífera. As ameaças vão desde a fase de exploração e perfuração até o destino final. Por todos esses motivos, os

impactos causados pelo petróleo têm chamado cada vez mais à atenção dos veículos de comunicação. (VIANA *et.al.*, 2007)

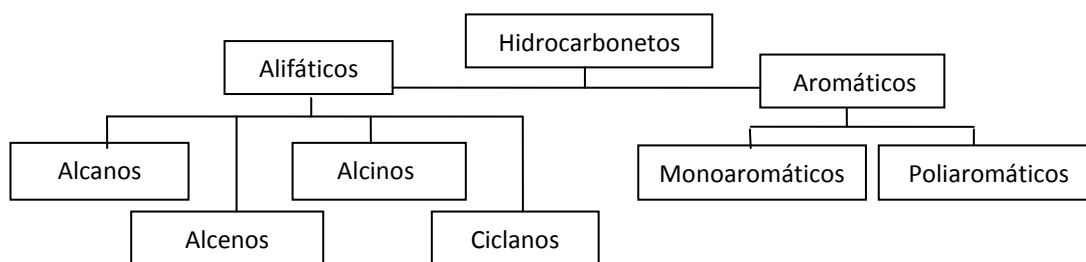


Figura 2.1 Fluxograma de classificação dos hidrocarbonetos. Fonte: Adaptado de PEDROTTI (2007).

Altamente poluidor, o refino do petróleo requer atenção na busca de tecnologias que minimizem este impacto. Além do elevado consumo de água e energia, o processo gera grande quantidade de efluentes nocivos aos seres vivos e aos ecossistemas em geral. Segundo Piras (2000), gera-se uma quantidade de água residuária de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado. Os impactos causados por esse tipo de poluição variam consideravelmente em função da composição do óleo, da quantidade exposta no meio ambiente, da época do ano, da localização geográfica, da persistência e biodisponibilidade dos hidrocarbonetos e do estado biológico dos organismos na hora da contaminação. (SILVA, 2008)

O derrame, outro problema inerente à indústria do petróleo e cada vez mais presente no cenário ambiental, ocorre principalmente, com o rompimento de oleodutos, explosões de poços, perfurações ou corrosão de tanques de combustíveis. Os efeitos do óleo sobre o solo podem provocar riscos físicos e químicos, e dependem das características do solo e do óleo contaminante. (CASTRO, 2010). Após o derrame, o destino destas substâncias dependerá de muitos fatores que poderão levar a diversos processos para remoção. Existem diferentes processos para remoção do petróleo e seus derivados do solo, que vão diferir de acordo com a estrutura e composição química destes. Entre eles, destacam-se a volatilização, a sorção, a transformação abiótica e a biotransformação. As transformações abióticas de contaminantes orgânicos são lentas e as reações são pouco significativas, entretanto, é conhecido que os microrganismos podem realizar a transformação de vários contaminantes, o que possibilita a biorremediação de solos contaminados com petróleo. Muitas vezes, derrames de óleo são mais facilmente contidos na terra do que no mar, já que as partículas de solo absorvem o

material, diminuindo sua toxicidade, aumentando, porém, sua persistência no meio ambiente. (KORDA *et. al.*, 1997; TAKEKANI, 2008 *apud* REIS, 2009).

A remediação de áreas contaminadas com petróleo e seus derivados apresenta muitas dificuldades devido às características específicas no transporte dos contaminantes e aos mecanismos de interação com o solo e a água. Como pode ser observado na figura 2.2, os compostos orgânicos difundem-se no solo de diversas maneiras: sorvidos na fase sólida (fase adsorvida), como líquidos não miscíveis em água (fase livre e fase residual), dissolvidos na água (fase dissolvida), e sob a forma gasosa (voláteis). A distribuição destes compostos no solo vai depender de algumas características específicas como densidade, volatilidade, polaridade e viscosidade. Em alguns combustíveis como a gasolina, por exemplo, os hidrocarbonetos monoaromáticos possuem maior solubilidade em água e por isso, possui um potencial maior em poluir o lençol freático. No caso dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), quanto menor a solubilidade em água, maior a dificuldade de remoção do solo e disponibilidade em áreas mais profundas. (CASTRO, 2010).

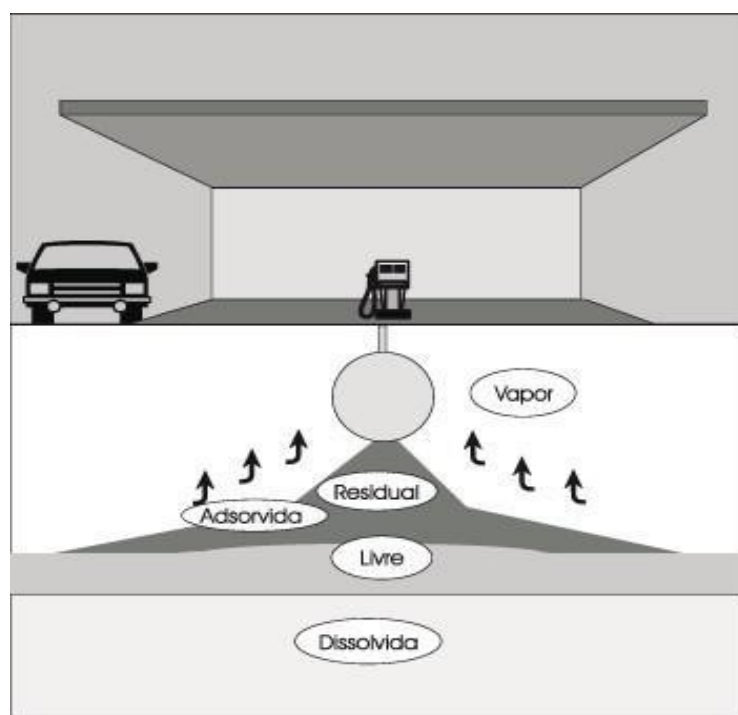


Figura 2.2 Fases distintas de contaminantes orgânicos após um vazamento. Fonte: FERREIRA (2004) *apud* CASTRO (2010)

2.2 COMPOSTOS PERSISTENTES NO SOLO

São substâncias que, por definição, possuem lenta taxa de desaparecimento no meio ambiente. Por apresentarem alta toxicidade, a persistência de muitos compostos pode estar relacionada à sua baixa biodegradabilidade ou ao fato de muitos microrganismos serem incapazes de crescer ou biodegradar tais substâncias em determinadas condições. Como exemplos de compostos persistentes, podemos citar os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) que são lançados no solo, através de acidentes com derrame de petróleo, da atividade industrial para fabricação de corantes e fibras sintéticas, do transporte, refino e utilização do petróleo e seus derivados. Devido à forte interação com a matéria orgânica do solo, os HPAs são fortemente adsorvidos persistindo por vários anos no meio ambiente. (RIBEIRO, 2009). Além disso, o aumento do número de anéis aromáticos aumenta o caráter lipofílico e a estabilidade química das moléculas de HPA, o que os torna menos susceptíveis à biodegradação que os hidrocarbonetos alifáticos. (KANALY *et. al.*, 2000).

A eliminação dos HPAs do meio ambiente tem sido muito estudada por sua grande distribuição no ambiente, do alto risco aos seres vivos e dos limites impostos pela legislação ambiental. Além disso, possuem baixa disponibilidade para microrganismos degradadores devido à sorção à fase sólida mineral e orgânica do solo. (JOHNSEN, 2005)

Por suas propriedades carcinogênicas e recalcitrantes, são considerados os compostos mais perigosos presentes no óleo cru, tendo sido relatados diversos casos de câncer de pulmão, fígado, intestino e pâncreas devido à presença desses compostos. (CHAKRADEO, 1993, apud JACQUES *et. al.*, 2007). Por esses motivos, para efeito de monitoramento ambiental a U.S.EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) listou 16 HPAs como poluentes prioritários para fins de remediação, apresentados a seguir na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades dos 16 HPAs prioritários.

HPA Prioritário	Fórmula molecular	Nº de anéis	Massa molecular (g.mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Atividade Carcinogênica
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	2	128	80	218	Não carcinogênico
Acenaftileno	C ₁₀ H ₈	3	152	92	265	Não Carcinogênico
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	3	154	96	279	Não carcinogênico
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	3	166	116	293	Não carcinogênico
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	3	178	101	340	Não carcinogênico
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	3	178	216	340	Não carcinogênico
Floranteno	C ₁₆ H ₁₀	4	202	111	375	Não carcinogênico
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	4	202	149	360	Não carcinogênico
Benzo(a)antraceno	C ₁₆ H ₁₀	4	228	158	400	Não carcinogênico
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	4	228	255	448	Não carcinogênico
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	252	167	481	Fracamente Carcinogênico
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	252	217	480	Carcinogênico
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	5	252	179	496	Muito Carcinogênico
Indeno(1,2,3,cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	6	276	163	536	Fracamente carcinogênico
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	6	278	262	524	Muito carcinogênico
Benzo(g,h,i)pirileno	C ₂₂ H ₁₂	6	276	222	525	Não carcinogênico

Fonte: Adaptado de RIBEIRO (2009).

2.3 REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

O termo remediação pode ser definido, segundo Sánchez (2004), como o conjunto de processos que objetivam a recuperação de regiões degradadas por atividades industriais através da disposição de resíduos tóxicos, que tenha causado a contaminação do solo ou das águas. A necessidade de recuperação de áreas contaminadas tem desencadeado o desenvolvimento de técnicas de remediação de áreas contaminadas. Apesar de, na maioria dos casos, as experiências com remediação terem se mostrado bastante eficientes, a recuperação de determinadas áreas ainda apresenta muitas limitações como, por exemplo, altos

investimentos e longos períodos de tempo. O gerenciamento adequado na disposição final dos resíduos é muito importante no que diz respeito às questões ambientais. Entretanto, quando tal gerenciamento não consegue atingir os resíduos gerados em sua totalidade há a necessidade de dispor adequadamente aqueles resíduos que não podem ser reciclados ou reutilizados. As técnicas de remediação podem ser classificadas como *in-situ*, realizado no local contaminado ou *ex-situ*, realizado fora do local contaminado, que implica na sua remoção e transporte. A correta investigação do caso e avaliação adequada da técnica a ser empregada é indispensável para o êxito e viabilização do processo. (DEOTTI, 2005).

2.3.1 Técnicas de remediação de solos

Os mecanismos utilizados para remediação de solos podem ser classificados como físicos, químicos, térmicos e biológicos. Além de *in-situ* e *ex-situ*, as técnicas de remediação podem ainda ser definidas como ativas, que envolvem a remoção, degradação ou transformação do contaminante e passivas, que envolvem apenas a contenção e monitoramento da contaminação. São consideradas passivas as técnicas que não necessitam de fornecimento de energia durante o seu funcionamento. Apesar de possuírem custos mais baixos, quando comparadas com as tecnologias de remediação ativas, as técnicas passivas podem ser extremamente lentas, necessitando da utilização em conjunto de outras técnicas e de monitoramento local por períodos muito longos. As diversas tecnologias possuem custos de operação diferentes que vão depender de fatores como: extensão da área impactada, tipo de solo e tipo de contaminação. Por isso deve-se analisar cada caso individualmente considerando aspectos como custo/benefício e eficiência do processo. (CASTRO, 2010; DEOTTI, 2005)

Os processos físicos envolvem processos de transferência de massa, como sorção e troca iônica. Podemos citar entre os processos mais conhecidos, a extração de vapor, eletrocinese, lavagem de solo e outros. Os processos térmicos envolvem o aquecimento do contaminante, favorecendo a volatilização e remoção do contaminante ou a fundição e solidificação da massa do solo contaminado. Como exemplo podemos citar a incineração, que consiste na decomposição térmica do resíduo via oxidação, com o objetivo de reduzir seu volume e sua toxicidade. (CETESB, 2005).

As principais tecnologias de remediação são apresentadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Principais tecnologias de remediação de solo.

TRATAMENTOS	TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO
	Lavagem do solo
Físicos	Lavagem físico-química
	Extração de vapor
	Extração por solvente
Químicos	Desalogenação química
	Correções superficiais
Térmicos	Dessorção térmica
	Incineração
	<i>Landfarming</i>
Biológicos	<i>Bioventing</i>
	Biopilhas
	Biorremediação <i>in-situ</i>

Fonte: Adaptado de DEOTTI (2005).

Os processos químicos envolvem reações químicas; podem utilizar agentes químicos altamente oxidantes promovendo uma reação de oxi-redução dos compostos orgânicos, transformando-os em água, gás carbônico e sais. Os processos biológicos são muito utilizados na remediação de hidrocarbonetos e consistem na utilização dos microrganismos presentes no solo capazes de metabolizar diversos compostos introduzidos pelo homem no meio ambiente. (CASTRO, 2010; DEOTTI, 2005).

2.4 BIORREMEDIAÇÃO E PRINCIPAIS TÉCNICAS

A biorremediação é uma técnica de remediação que consiste na aceleração do processo natural de biodegradação de determinadas substâncias no ambiente. (MOREIRA, 2011). A técnica utiliza a capacidade dos microrganismos (fungos e bactérias) em degradar diferentes tipos de compostos, nesse sentido, o processo baseia-se nos seguintes pontos: presença de microrganismos degradadores, disponibilidade do contaminante e condições ambientais favoráveis para o crescimento e atividade microbiana. Durante anos, acreditava-se que qualquer composto orgânico poderia ser biodegradável. Entretanto, após a descoberta de

substâncias organocloradas, resistentes à degradação, adotou-se o termo “recalcitrante” para definir as substâncias que dificilmente são degradadas por microrganismos. (LIMA, 2004).

Os processos de biodegradação podem ocorrer naturalmente sem a interferência de nenhuma ação direta (biorremediação intrínseca ou passiva), ou podem ser estimulados por diversas técnicas existentes, otimizando e estimulando o crescimento da população de microrganismos degradadores do contaminante desejado. (DEOTTI, 2005). Assim, podemos considerar que a biorremediação é a otimização do processo de biodegradação, e dos processos considerados *in-situ*, podemos destacar três mecanismos principais:

Bioestímulo: Nesta técnica, a adição de nutrientes (orgânicos ou inorgânicos) ao solo e/ou a otimização das condições ambientais promove a estimulação da atividade dos microrganismos degradadores. A adição de nutrientes em ambientes contaminados permite a degradação mais rápida e eficaz dos hidrocarbonetos por parte dos microrganismos nativos. (MOREIRA, 2011). No processo de bioestimulação, os nutrientes são fatores limitantes que estimulam a velocidade de crescimento e a taxa metabólica dos degradadores. O nutriente que normalmente limita o crescimento microbiano é o carbono, porém, elevadas concentrações de HPAs no solo com potencial para serem utilizados como substrato para o crescimento dos microrganismos pode fazer com que outros nutrientes tornem-se limitantes. (CHENG e MULLA, 1999 *apud* JACQUES *et. al.*, 2007).

Bioaumento: Consiste na inoculação do local contaminado com microrganismos com alto potencial de degradação dos contaminantes, adaptados em laboratório às condições ambientais. Geralmente, faz-se a avaliação dos microrganismos, identificando-se os degradadores do contaminante. Então, estimula-se em laboratório, o crescimento microbiano das espécies de interesse, injetando-os, posteriormente, no local contaminado. (EDGEHILL *et al.*, 1999). A utilização de consórcios microbianos com o objetivo de aumentar as taxas de degradabilidade do contaminante tem aumentado muito quando comparada às culturas puras.

Bioventilação: Mecanismo que estimula a biodegradação do contaminante através do fornecimento de oxigênio à microbiota do solo. Segundo a U.S.EPA (2000), a bioventilação é bastante utilizada na biodegradação aeróbica de contaminantes como compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos. O oxigênio é introduzido no solo, normalmente, pela injeção de ar no subsolo.

Biorremediação intrínseca: Também denominada de *atenuação natural*, na biorremediação intrínseca, o contaminante permanece no local e, por meio de processos

naturais como, biodegradação, volatilização, diluição e sorção, ocorre a descontaminação do ambiente. (MULLIGAN e YONG, 2004). Por esse motivo, o processo de descontaminação pode ser muito lento, necessitando, muitas vezes, do uso concomitante de outras técnicas.

A tabela 2.3 apresenta as principais características que devem ser consideradas na adoção de um sistema de biorremediação *in-situ*.

Tabela 2.3 Características para um sistema de biorremediação *in-situ*

FÍSICAS	QUÍMICAS	BIOLÓGICAS
Distribuição espacial da contaminação e origem do resíduo.	Composição da contaminação, incluindo contaminantes que não sejam hidrocarbonetos, mas que podem interferir no processo.	Presença de microrganismos viáveis, especialmente degradadores de hidrocarbonetos em áreas contaminadas e não contaminadas.
Hidrogeologia, direção e velocidade do fluxo da área subterrânea, heterogeneidades e zonas impermeáveis do sedimento.	Qualidade da água subterrânea, especialmente o potencial redox, receptores de elétrons, pH e produtos de degradação.	Potencial de biodegradação e taxas de degradação.
Temperatura.	Propriedades de adsorção do sedimento.	

Fonte: Mariano (2006).

No caso da biorremediação *ex-situ* de solos contaminados por petróleo e derivados, podemos destacar:

Landfarming: Técnica utilizada no tratamento de rejeitos, onde o solo é transferido de local, escavado e revolvido por operações de aeração e dragagem visando homogeneizar as camadas com diferentes concentrações de contaminante. O solo é espalhado sobre a superfície do terreno onde ocorre a adição de nutrientes, correção do pH e umidade para favorecer a biodegradação dos resíduos orgânicos por microrganismos nativos. (MONTEIRO, 2008).

Biopilhas: São conhecidas como biocélulas ou pilhas compostas, sendo usadas para reduzir as concentrações de constituintes do petróleo em solos escavados, através de biodegradação. Utiliza o empilhamento de camadas de solo e a estimulação da atividade microbiana através da adição de nutrientes, umidade e pela aeração. O ar se move por meio da injeção ou extração através de tubos perfurados colocados por toda a pilha. (U.S.EPA, 1994).

Esta tecnologia tem se mostrado bastante eficiente especialmente para hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs).

Biorreatores: Nesse caso, o tratamento é realizado dentro de reatores. As concentrações de oxigênio e nutrientes, temperatura, umidade e pH são monitorados e regulados com maior eficiência. O fácil controle da biodegradação permite um tratamento mais rápido e eficaz. (MOREIRA, 2011).

Estas técnicas produzem resultados mais rápidos, são mais fáceis de controlar e podem ser empregadas para o tratamento de diferentes tipos de contaminantes e solos. Entretanto, é necessária a remoção e transporte do solo contaminado, o que inevitavelmente eleva o custo do processo. (ABBAS, 2003)

2.4.1 Fatores e aspectos ambientais que influenciam no processo de biorremediação

No processo de biorremediação de solos, a atividade microbiológica é extremamente dependente de diversos fatores como umidade, temperatura, pH, oxigênio e a disponibilidade de nutrientes, tais como nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre. O processo pode ser limitado se as condições do solo não forem favoráveis à atividade dos microrganismos degradadores. Para garantir a eficiência do processo, a microbiota deve estar ativa. Nesse sentido, medidas biocorretivas devem ser tomadas visando aumentar e manter saudável a população microbiana, proporcionando, assim, condições ambientais favoráveis para o seu desenvolvimento. (ABBAS, 2003).

Temperatura – A temperatura regula a atividade microbiológica e a taxa de degradação dos compostos orgânicos. A faixa de temperatura favorável à biodegradação é de 25 a 35°C, onde temperaturas acima ou abaixo podem comprometer o processo. A atividade microbiana aumenta com o aumento da temperatura até atingir um valor considerado ideal, entretanto, valores muito elevados além de retardar o crescimento, podem provocar a morte celular. No sentido contrário, temperaturas muito baixas não são letais, mas restringem a atividade enzimática. (DEOTTI, 2005)

Umidade - A umidade é considerada o fator ambiental mais crítico na biodegradação, pois uma elevada atividade microbiana depende da disponibilidade de água aos microrganismos. Além disso, a quantidade de água no solo é inversamente proporcional à disponibilidade de oxigênio, o que interfere na atividade de organismos aeróbios, principais

responsáveis pela degradação de hidrocarbonetos de petróleo. (HAIDER, 1999 *apud* JACQUES *et. al.* , 2007).

pH - Influencia a atividade microbiológica através dos efeitos do íon H^+ , na atividade celular, assim como na disponibilidade de nutrientes, mobilidade e solubilidade de compostos químicos. A atividade microbiológica no solo é fortemente afetada pela disponibilidade de nutrientes, compostos tóxicos e pela tolerância dos próprios microrganismos às variações de pH. A biodegradação tende a ser mais efetiva nas faixas de pH em torno da neutralidade (6,5 a 8,5). (DEOTTI, 2005)

Nutrientes - O desequilíbrio de nutrientes presentes no solo também limita a biodegradação de contaminantes, em especial de hidrocarbonetos de petróleo. A degradação desses compostos está diretamente relacionada à existência de nutrientes. Muitos nutrientes estão presentes no solo, mas podem não estar disponíveis em quantidades ótimas, fazendo com que a adição destes seja necessária. O fósforo e o nitrogênio, por exemplo, são considerados macronutrientes por serem necessários em maiores quantidades para o metabolismo celular que os outros nutrientes. Outros elementos considerados micronutrientes incluem enxofre, sódio, potássio, magnésio, ferro e cálcio. (ARORA *et al*, 1982). A proporção entre o carbono fornecido e as concentrações de fósforo e nitrogênio para que a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo atinja taxas elevadas é motivo de muitos estudos. (ATLAS, 1981). Através dos teores de carbono orgânico, nitrogênio e fósforo, pode-se determinar a proporção C:N:P, entretanto, as proporções ideais de nutrientes podem ser diferentes para diferentes tipos de solo. (DEOTTI, 2005).

Oxigênio e os aceptores de elétrons – Os microrganismos produzem energia através da transferência de elétrons. Tais reações podem ser aeróbias, onde utilizam o oxigênio como acceptor de elétrons, ou anaeróbias, que utilizam o nitrato, sulfato e o dióxido de carbono como tais aceptores. (ALVAREZ-COHEN, 1993). A maior parte da biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo é aeróbia, uma vez que o processo de oxidação destes hidrocarbonetos acontece geralmente na presença de oxigênio. Entretanto, a possibilidade do contaminante ser degradado por processos anaeróbicos não deve ser descartada. Em solos saturados, o consumo de oxigênio pode acontecer mais rapidamente que a capacidade de reposição, fazendo com que a degradação passe a ocorrer em condições anaeróbias. Dessa forma, a microbiota presente no solo pode ser alterada, microrganismos anaeróbios tornam-se as espécies dominantes. (DEOTTI, 2005). Acredita-se que compostos como o nitrato e o

sulfato funcionem como aceptores de elétrons alternativos. (ATLAS, 1981). Devido à baixa solubilidade do oxigênio em água, a maior limitação na biodegradação de compostos de petróleo por vias aeróbias é a disponibilidade de oxigênio, principalmente por estes compostos possuírem uma demanda biológica de oxigênio muito alta. (ALVAREZ-COHEN, 1993).

2.5 DEGRADAÇÃO DE HPA's NO SOLO

A maioria dos constituintes do petróleo, cerca de 80%, é biodegradável, o que sobra são compostos recalcitrantes que, apesar de em menor quantidade, representam poluentes com grande capacidade de bioacumulação na cadeia trófica. (TONINI *et. al.*, 2010). A degradação de hidrocarbonetos de petróleo no ambiente pode ocorrer através de processos químicos e físicos. Os processos mais utilizados nos últimos anos são: oxidação química, volatilização, adsorção de partículas sólidas, fotólise, hidrólise e lixiviação. Entretanto, esses processos são, na maioria das vezes, lentos e incompletos, sendo a biodegradação a principal via de eliminação de HPAs no solo. (PRINCE e DRAKE, 1999). Nesse sentido, processos biológicos têm ganhado destaque na comunidade científica.

Segundo Boopathy (2000) *apud* Tonini *et. al.* (2010), no processo de biorremediação, diversas espécies microbianas são capazes de utilizar os hidrocarbonetos como substrato de crescimento, degradando-os e utilizando-os como fonte de energia e carbono. O processo é muito mais rápido em condições aeróbicas do que em condições anaeróbicas. O ponto chave para o início da degradação consiste em obter a melhor superfície de contato entre a parede celular e o contaminante e, assim, o transporte através da membrana celular. O mecanismo de degradação bacteriana do óleo, apesar de muitas pesquisas, ainda não é completamente conhecido. (CAMEOTRA e SINGH, 2009). Apenas um número limitado de espécies microbianas é capaz de degradar totalmente HPAs de alta massa molecular e a etapa determinante na biodegradação desses compostos está na oxidação do primeiro anel aromático. (CERNIGLIA e YANG, 1992). Algumas bactérias, fungos filamentosos, e algas eucarióticas possuem capacidade de oxidação enzimática para os HPAs da faixa do naftaleno até o benzo(a)pireno. (RIBEIRO, 2009). A intensidade de degradação destes compostos também é dependente de muitos fatores tais como disponibilidade de nutrientes, oxigênio, concentração, pH, biodisponibilidade e histórico de contaminação da área.

2.6 FITORREMEDIAÇÃO

2.6.1 Considerações gerais

Dentre as técnicas de biorremediação de áreas contaminadas a fitorremediação tem sido bastante estudada por ser um processo de tratamento *in-situ* pelo uso associado de plantas e microrganismos com a finalidade de degradar, conter ou transferir contaminantes no solo ou águas subterrâneas, com custo de tecnologia relativamente baixo e utilizando o sol como fonte energética. (RIBEIRO, 2009). As plantas, através de processos metabólicos como, por exemplo, fotossíntese, absorção, transpiração e excreção de substâncias, possuem grande potencial na remediação de áreas contaminadas. A técnica envolve processos de descontaminação como extração, degradação, volatilização e estabilização do contaminante no solo para reduzir possíveis danos ambientais. O sucesso da técnica envolve muitos fatores, uma vez que as plantas representam um sistema biológico complexo com suas características e limitações. O uso de plantas para remediação de áreas contaminadas requer algumas considerações importantes tais como: tipo de matriz contaminada, natureza e concentração do contaminante e o potencial para crescimento e desenvolvimento adequado das plantas. (MONTEIRO, 2008). A técnica é indicada para áreas extensas de solo com contaminação moderada, onde as tecnologias convencionais seriam economicamente inviáveis. Além disso, é importante que o solo esteja na área abrangente ao sistema radicular da planta utilizada. De um modo geral, a fitorremediação baseia-se na associação dos microrganismos com as raízes das plantas e depende do relacionamento simultâneo entre plantas, microrganismos e meio ambiente. A degradação do contaminante é favorecida pela presença de substratos orgânicos excretados pelas raízes e que servem de “alimento” para os microrganismos presentes na rizosfera. (ORTEGA-CALVO *et. al*, 2003). Geralmente, associa-se a fitorremediação a outras técnicas devido ao tempo de realização da descontaminação ser maior do que as técnicas tradicionais. Uma vez que existem mais de 2000.000 espécies de plantas, sendo que, 170.000 delas ocorrem nos trópicos, a aplicação da técnica em regiões de clima tropical é favorecida, principalmente, pelas condições climáticas favoráveis ao crescimento vegetal e a atividade microbiana. Contudo, apenas uma pequena parte destas espécies foi investigada para esse fim até o momento. (MERKL, 2004).

A fitorremediação tem sido muito utilizada no tratamento de solos contaminados por metais (Hg, Zn, Pb, Cu, Ni), elementos químicos radioativos (U, Cs, Sr) compostos inorgânicos (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}), hidrocarbonetos de petróleo (HPA e BTEX), pesticidas (atrazina, bentazona, compostos clorados e nitroaromáticos), explosivos (TNT, DNT), e resíduos orgânicos industriais (PCPs), entre outros. (RIBEIRO, 2009; U.S.EPA, 2000).

2.6.2 Mecanismos envolvidos no processo de fitorremediação

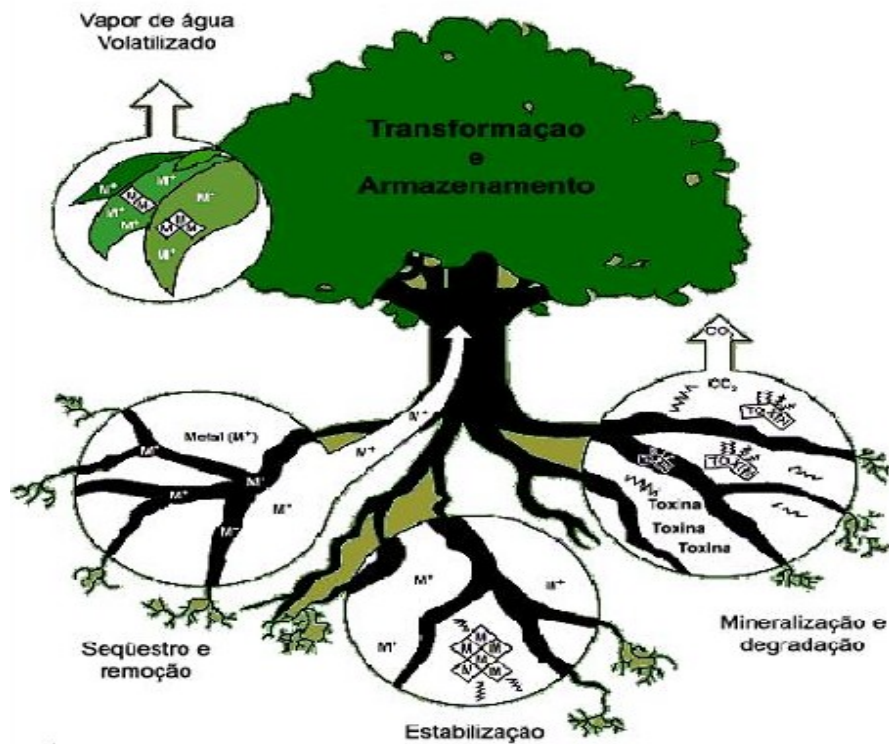


Figura 2.3 Mecanismos envolvidos na fitorremediação. Fonte: ANDRADE (2002)

2.6.2.1 Degradação

O mecanismo de degradação está dividido basicamente em duas técnicas, a rizodegradação e a fitodegradação. Na rizodegradação, os microrganismos são os principais responsáveis pela remediação do solo. Este mecanismo baseia-se principalmente na transformação do contaminante através de processos metabólicos das plantas e sua interação com os microrganismos presentes no solo. Muitos trabalhos demonstram que a biodegradação de solos contaminados com derivados de petróleo é menor em solos não cultivados, e que, a

redução do contaminante ocorre, principalmente, após o crescimento das raízes. Isso deve-se ao fato de a população microbiana ser muito maior na zona rizosférica do que na região de solo não cultivado. (MONTEIRO, 2008)

Rizodegradação

Rizodegradação pode ser entendida como a transformação do contaminante no solo através da atividade microbiana estimulada pela presença das raízes. As plantas tem a capacidade de acelerar o processo de degradação na zona rizosférica por causa da grande concentração de microrganismos presentes nessa região. A zona rizosférica apresenta propriedades físico-químicas e biológicas que aumentam a estabilidade e estimulam o metabolismo das populações através do fornecimento de nutrientes e fatores de crescimento. A microbiota é específica de cada espécie vegetal, devido à presença de exudatos radiculares como aminoácidos, ácidos graxos, açúcares, enzimas e fatores de crescimento que são produzidos pelas plantas e liberados pelo sistema radicular estimulando o desenvolvimento dos microrganismos e a atividade microbiana, favorecendo, dessa forma, a degradação dos contaminantes orgânicos no solo. É melhor aplicada à remediação de solos contaminados por compostos orgânicos como HPAs, TPH, BTEX, pesticidas e solventes clorados. Estudos em diversas áreas contaminadas com produtos derivados de petróleo verificaram a diminuição destes compostos no solo através da fitorremediação. Em geral, solos provenientes da rizosfera apresentam maior taxa de degradação de contaminantes do que solos não rizosféricos. (MONTEIRO, 2008).

A alta atividade enzimática na rizosfera pode ser utilizada como indicador das espécies adequadas à técnica, na medida em que favorece a degradação dos contaminantes. Na rizodegradação pode haver o crescimento da população de microrganismos não degradadores dos contaminantes por causa dos exudatos, o que pode provocar a não diminuição da quantidade de contaminante degradado, já que utilizam como fonte de carbono, a matéria orgânica liberada pelas plantas, ao invés do contaminante. (MOLINA *et. al.*, 1995).

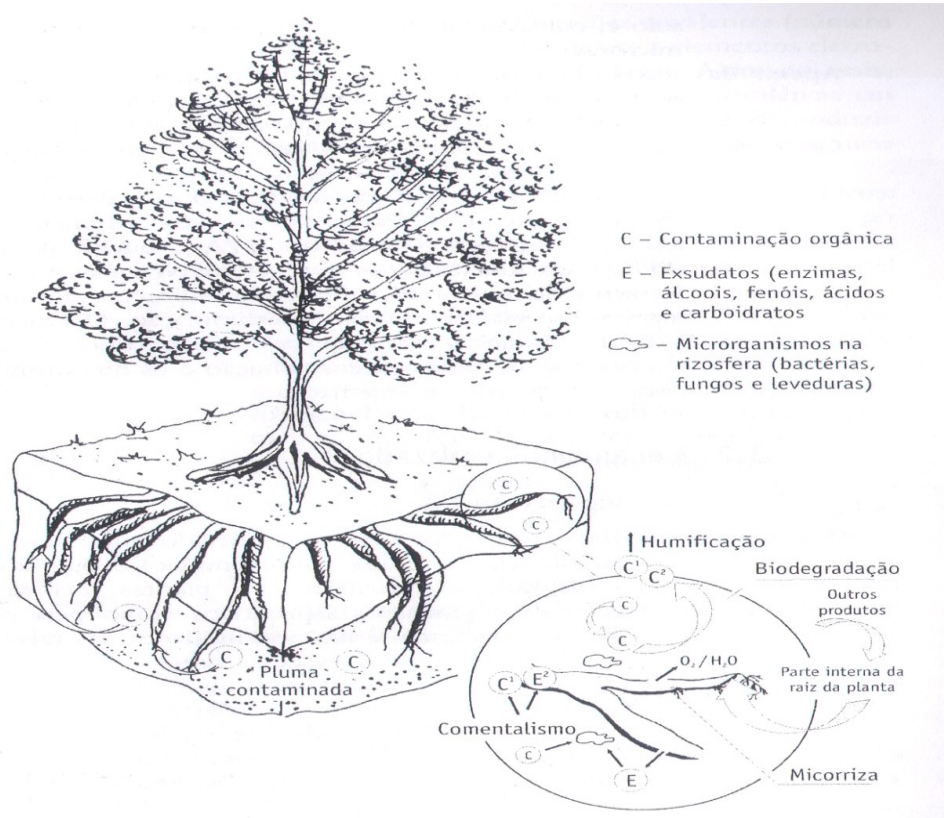


Figura 2.4 Esquema de rizodegradação/fitoestimulação. Fonte: ANDRADE *et al.* (2007)

A Fitorremediação de hidrocarbonetos de petróleo também é conhecida como biorremediação planta-assistida, uma vez que se presume que o processo de degradação é executado pelos microrganismos na rizosfera. As plantas promovem o crescimento e a atividade microbiana nessa região (efeito rizosférico) por alterar e regular positivamente o ambiente do solo (por exemplo, pH, umidade). Devido à penetração das raízes, agregados do solo são soltos e o oxigênio, necessário para a oxidação dos contaminantes, pode entrar em camadas profundas do solo. (MERK1, 2006).

Segundo Monteiro (2008), inicialmente, o volume de solo influenciado pela zona rizosférica é pequeno. Com o tempo, novas raízes se desenvolvem, percorrendo uma área maior de solo, aumentando, assim, a superfície de contato e a área explorada. Desse modo, a extensão do mecanismo de rizodegradação aumenta de acordo com o crescimento radicular. Os efeitos do mecanismo podem atingir uma profundidade maior que o próprio sistema radicular, desde que, todos os exsudatos sejam solúveis, não sorvidos, nem rapidamente degradados.

Fitodegradação ou Fitotransformação

Nesse caso, a degradação dos contaminantes ocorre por meio do metabolismo das plantas. Os contaminantes absorvidos pela planta podem ser degradados internamente, por processos metabólicos ou externamente, através de substâncias produzidas pelas plantas, como as enzimas. Este mecanismo depende da absorção dos compostos orgânicos pela planta, que envolve fatores importantes como solubilidade, hidrofobicidade e polaridade do contaminante. A espécie da planta, o tempo de permanência do composto na região e suas características físico-químicas são alguns fatores que também interferem no processo de absorção do contaminante. Em algumas áreas, onde a concentração de contaminantes é alta impedindo que a microbiota sobreviva, a degradação do contaminante pode ocorrer em ambiente livre de microrganismos, através das enzimas vegetais. Apesar da possibilidade de degradação pelas enzimas das plantas, a comprovação da fitotransformação em experimentos é dificultada pela forte interação entre o solo, a planta e a microbiota.

As plantas são capazes de crescer em ambientes com elevadas concentrações de contaminantes, assim como em ambientes livres deles. Desse modo, a fitodegradação pode ser uma alternativa à degradação por microrganismos. A formação de subprodutos de degradação tóxicos pode representar uma limitação, visto que, é difícil a identificação de compostos dentro das plantas e improvável a destruição do contaminante. (JACQUES, 2007; MONTEIRO, 2008; VIEIRA *et. al.*, 2011.)

2.6.2.2 Extração

O processo de absorção do contaminante, nesse caso, acontece através das raízes, podendo acumular-se em determinadas partes como as folhas ou no próprio sistema radicular. As principais técnicas envolvidas são a fitoextração e a rizofiltração. (MONTEIRO, 2008)

Fitoextração

Nesta técnica, há a necessidade de transporte do resíduo vegetal, as plantas são colhidas para descarte, destruição ou reciclagem do contaminante. O destino do resíduo vegetal produzido por plantas acumuladoras vai depender da possibilidade de aproveitamento

das mesmas, de acordo com sua capacidade de acúmulo e o risco ambiental envolvido. A variação dos possíveis usos está relacionada ao número de espécies hiperacumuladoras. Desse modo, o material vegetal pode ser depositado em aterros, incinerado ou aproveitado na produção de fibras, por exemplo. A fitoextração é mais utilizada na remediação de solos, sedimentos e águas contaminadas por metais pesados. (MONTEIRO, 2008).

Um esquema de fitoextração pode ser observado na figura 2.5 abaixo:

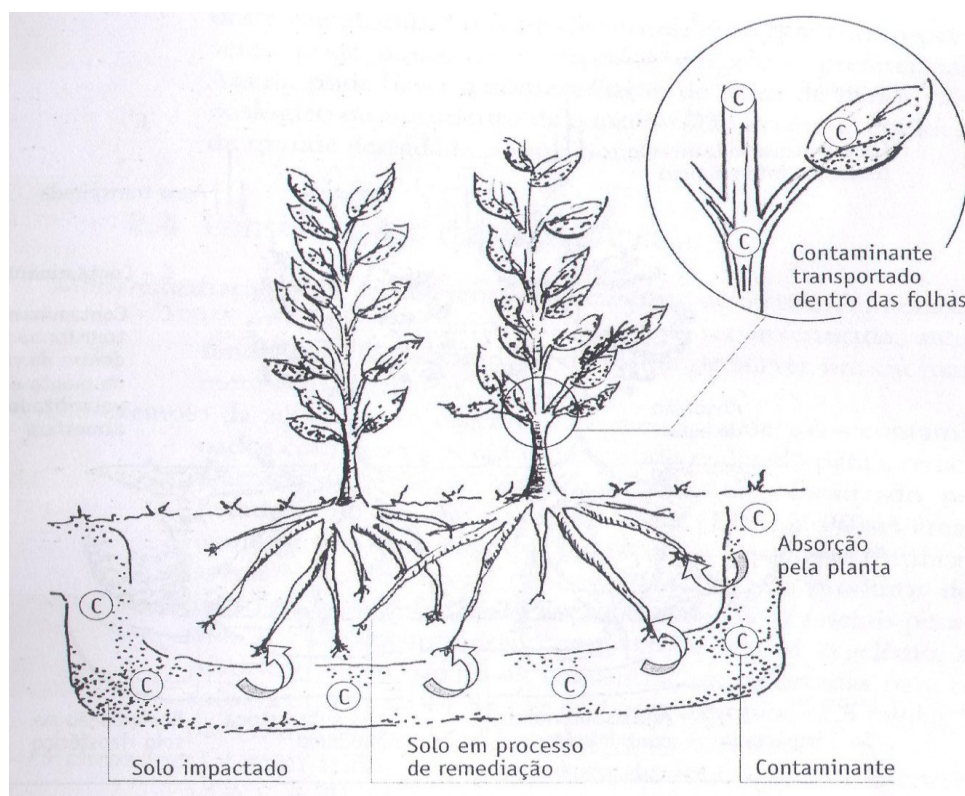


Figura 2.5 Esquema de fitoextração. Fonte: ANDRADE *et. al.* (2007)

A grande concentração de contaminante nas folhas faz com que a quantidade de material a ser disposta seja menor do que a escavação do solo. Além da necessidade de remoção da biomassa vegetal, a fitoextração apresenta outros problemas: o pequeno porte das plantas devido a capacidade de acumular altas concentrações de contaminantes, desenvolvimento vagaroso das mesmas e sistema radicular pouco profundo, que indicam o acúmulo lento do contaminante em sua fitomassa. De uma forma geral, as espécies hiperacumuladoras são encontradas nas famílias *Brassicaceae*, *Euphorbiaceae*, *Scrophulariaceae*, *Asteraceae* e *Lamiaceae*. E os principais metais acessíveis à fitoextração são Ag, Cd, Co, Cr, Cu Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, e Zn. (BAIRD, 2002; CRUVINEL, 2009).

Rizofiltração

A rizofiltração emprega plantas para absorção, concentração ou precipitação de contaminantes em água subterrânea, água superficial e água residual particularmente metais pesados ou elementos radiativos, através do seu sistema radicular (GLASS, 1998). O processo de adsorção e concentração pode ocorrer de acordo com a natureza do contaminante. Inicialmente, a técnica resulta na contenção, por imobilização ou acumulação, do contaminante nas raízes, onde são, então, removidos por absorção. Como a fitoextração, a rizofiltração também é um mecanismo de concentração, porém elas se diferem, pois, neste caso, o mecanismo de acumulação acontece nas raízes. Além disso, enquanto que na fitoextração pode ser feito o descarte apenas da parte aérea, na rizofiltração é necessária a retirada de toda a planta. Por ser empregada, principalmente, no tratamento de sistemas aquosos, a rizofiltração é geralmente aliada à sistemas de hidroponia, ou seja, cultivo em solução nutritiva, sem solo. A construção de uma unidade de rizofiltração tem de fornecer boas condições para o crescimento da planta e remoção dos metais pesados. O mecanismo desenvolve-se na área de influência das raízes e a água deve estar sempre em contato com o sistema radicular. Para minimizar limitações inerentes à técnica e garantir a disponibilidade e absorção dos metais é necessário o controle de alguns parâmetros como pH da solução, avaliação da especiação química, concentração e fluxo da solução. (DINARDI, 2003; MONTEIRO, 2008).

A figura 2.6 apresenta um sistema de rizofiltração de metais utilizando macrófitas aquáticas para o tratamento do efluente.

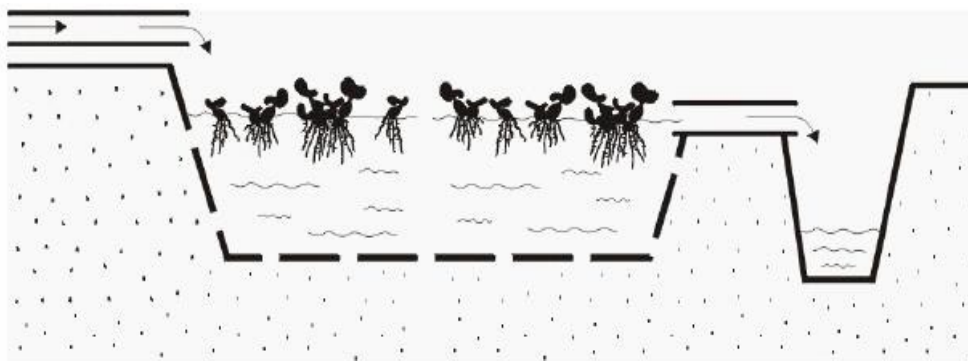


Figura 2.6 Rizofiltração de metais em efluentes usando macrófitas aquáticas. Fonte: THOMÉ (2008)

2.6.2.3 Volatilização

Este mecanismo envolve a absorção, transporte, transformação e posterior transpiração do contaminante presente na água e no solo para a atmosfera. (MONTEIRO, 2008)

Fitovolatilização

A fitovolatilização ocorre através da absorção e transpiração do poluente pela planta e por sua liberação, em forma original ou modificada, para a atmosfera; dependendo, dessa forma, de um suficiente fornecimento de água pelo solo. Este mecanismo é relevante no tratamento de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos, compostos clorados e metais pesados. Na remediação de metais, os elementos são eliminados com menor toxicidade que quando absorvidos, é o caso do mercúrio na forma elementar e do selênio sob a forma de gás. Em contrapartida, contaminantes perigosos como o cloreto de vinil podem ser liberados na atmosfera ou acumulados na vegetação. A técnica também exige que o contaminante esteja na área imediata do sistema radicular. (CRUVINEL, 2009; MONTEIRO, 2008).

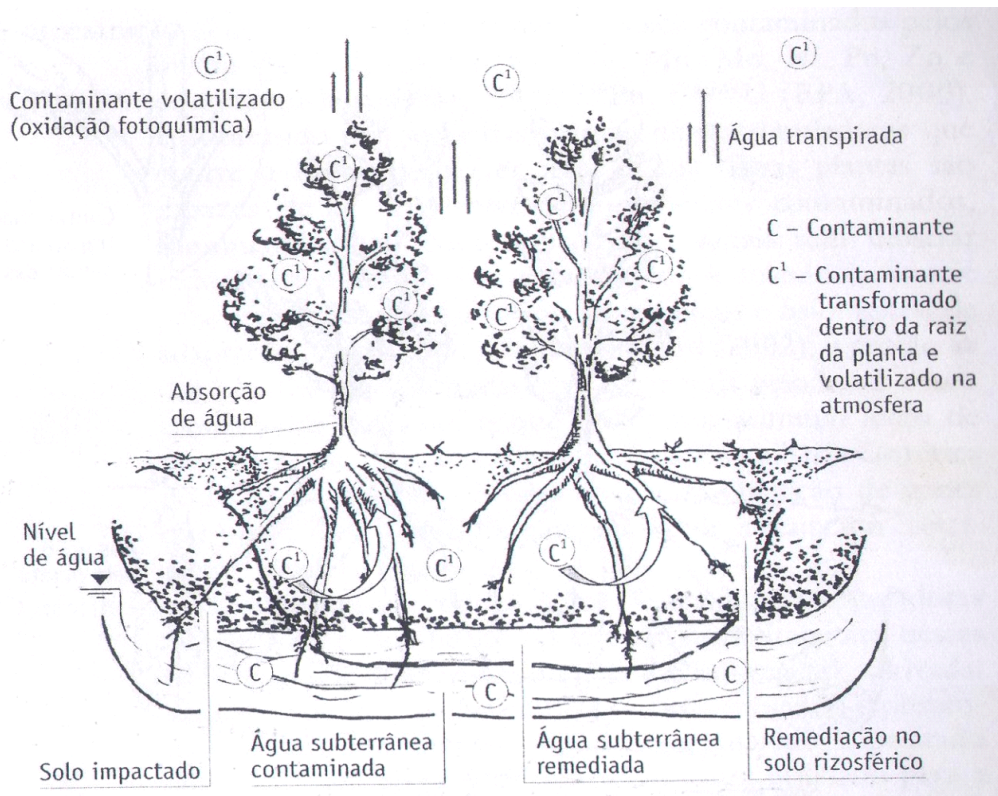


Figura 2.7 Esquema de fitovolatilização. Fonte: ANDRADE *et. al.* (2007)

2.6.2.4 Imobilização ou contenção

É um mecanismo físico que retém o poluente no solo através das plantas, o que confere ao mesmo sua imobilização ou possível bioindisponibilidade. A imobilização dos contaminantes ocorre através do sequestro de metais ou acúmulo no sistema radicular. O processo de contenção é facilitado na medida em que a vegetação previne a erosão, a lixiviação e o transporte do solo contaminado.

Fitoestabilização

A figura 2.8 abaixo apresenta um esquema para um processo de fitoestabilização:

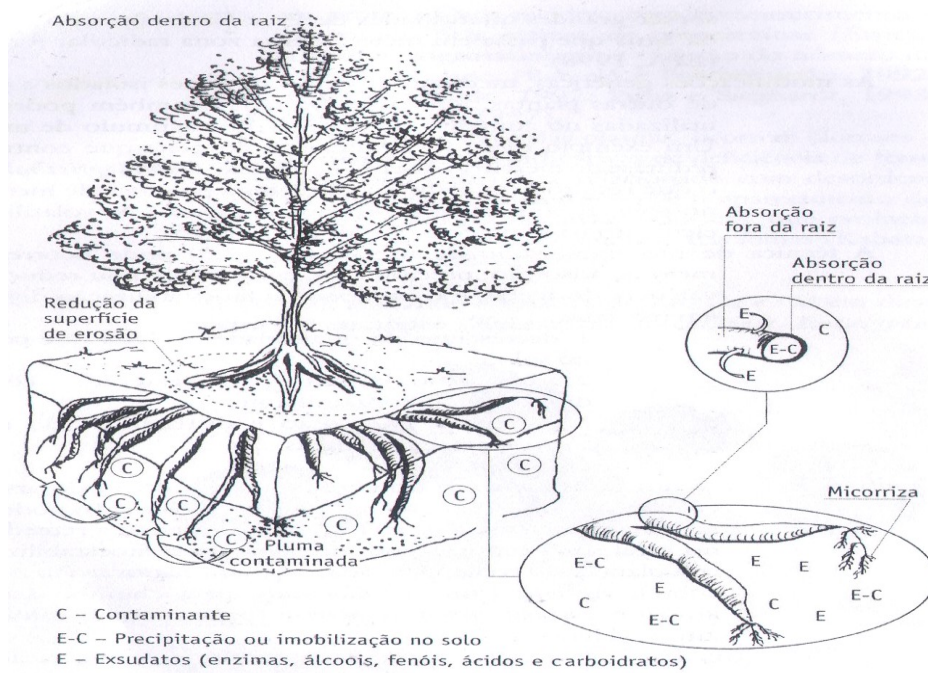


Figura 2.8 Esquema de fitoestabilização. Fonte: ANDRADE *et. al.* (2007)

A fitoestabilização refere-se à capacidade de algumas plantas em reduzir a mobilidade e migração dos poluentes, ou seja, utilizam o mecanismo de imobilização através da absorção e acumulação nas raízes, adsorção ou precipitação em sua superfície, impedindo a erosão do solo contaminado pela chuva, seu carreamento pela ação dos ventos e a lixiviação do mesmo. Um fator importante neste mecanismo é a profundidade do sistema radicular, raízes mais profundas possuem um efeito de contenção e estabilização dos contaminantes maior. O solo e a vegetação também podem demandar períodos longos de manutenção para impedir a

liberação dos poluentes e lixiviação ao longo do perfil do solo. A ação conjunta entre sistema radicular, sua microbiota e propriedades químicas do agente contaminante promove a estabilização do mesmo, prevenindo problemas tal como a erosão. Outro fator importante é o pH do solo que pode ser alterado pelos exudatos radiculares modificando a solubilidade dos metais e dissociação dos compostos orgânicos. O mecanismo de fitoestabilização pode ocorrer através de imobilização, lignificação (incorporação de compostos orgânicos à lignina das plantas) ou por meio da incorporação dos contaminantes às substâncias húmicas. A técnica é empregada na remediação de solo, sedimentos e lodo e sua abordagem é normalmente voltada para contaminações por metais, não sendo muito utilizada em contaminantes orgânicos. Neste mecanismo, apesar de não haver a necessidade de remoção do solo e disposição de resíduos poluentes, é necessário o monitoramento do local por um período longo, evitando, assim, a liberação dos poluentes e lixiviação do solo. Ainda assim, contaminantes orgânicos e inorgânicos podem ser fitoestabilizados desde que não estejam em concentrações fitotóxicas. (CRUVINEL, 2009; MONTEIRO, 2008; SANTOS. *et. al.*, 2011)

A tabela 2.4 a seguir apresenta um resumo das principais técnicas de fitorremediação.

Tabela 2.4 Mecanismos, técnicas e contaminantes utilizados na fitorremediação.

MECANISMO	TÉCNICA	MATRIZ	CONTAMINANTES
DEGRADAÇÃO	Rizodegradação	Solo Sedimento Lodo	Orgânicos: Solventes clorados, TPH, HPAs e pesticidas.
	Fitodegradação	Solo Água subterrânea Sedimento Lodo	Orgânicos: Solventes clorados, fenóis, herbicidas e munições.
EXTRAÇÃO	Fitoextração	Solo Sedimento Lodo	Metais Radioisótopos
	Rizofiltração	Água subterrânea	Metais Radioisótopos
VOLATILIZAÇÃO	Fitovolatilização	Solo Água subterrânea Sedimento Lodo	Solventes clorados inorgânicos (Se, Hg, As).
VOLATILIZAÇÃO IMOBILIZAÇÃO/CONTENÇÃO	Controle hidráulico	Água subterrânea e superficial Solo	Orgânicos miscíveis Inorgânicos
IMOBILIZAÇÃO/CONTENÇÃO	Fitoestabilização	Solo Sedimento Lodo	As, Cd, Cr, Cu, Hs, Pb, Zn

Fonte: U.S.EPA (2000)

2.7 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA FITORREMEDIAÇÃO

Um ponto importante na adoção de determinada técnica de remediação consiste em considerar as vantagens e limitações para sua efetiva aplicação. A fitorremediação apresenta elevado potencial de utilização devido às vantagens em relação às técnicas convencionais de remediação do solo, principalmente por se tratar de uma tecnologia limpa, geradora de menores concentrações de resíduos e emissões no ar e água. Para que se tenha êxito no processo é necessário identificar fatores que possivelmente venham interferir de forma negativa, para que estes possam, assim, ser controlados. No caso do uso da fitorremediação para tratamento de contaminantes orgânicos, a vantagem é que estes compostos podem ser degradados a CO₂ e H₂O, removendo-se toda a fonte de contaminação, e dessa maneira, não havendo a necessidade de retirada das plantas da área contaminada. Há, então, a incorporação da matéria orgânica no solo, já que não há a retirada do material vegetal do local. Desse modo, as plantas fitorremediadoras auxiliam no controle da erosão, evitando o escoamento da água e o carreamento de contaminantes pelo solo. Além dos compostos orgânicos, a fitorremediação aplica-se a uma enorme variedade de poluentes, podendo também, remediar diversos contaminantes simultaneamente. As plantas podem ser mais facilmente monitoradas do que, por exemplo, os microrganismos, pois muitas espécies são capazes de desenvolver-se em solos onde as concentrações de poluentes são altamente tóxicas aos microrganismos. Na fitorremediação, as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo são mantidas, porém, as condições ambientais e/ou climáticas podem restringir o crescimento das plantas. (CRUVINEL, 2009; LIMA, 2002)

De acordo com Monteiro (2008), as desvantagens referem-se ao longo tempo necessário para o desenvolvimento da espécie fitorremediadora, à biomassa vegetal e remediação do meio contaminado. Além disso, por se tratar de um sistema vivo e complexo, se torna dependente de muitos fatores, tais como: pH, umidade, temperatura, disponibilidade de nutrientes, aeração. A técnica também exige monitoramento constante e manejo adequado.

No caso de contaminação por metais pesados, as plantas contaminadas devem ser cortadas, transformando-se em resíduos que necessitam de disposição adequada.

A tabela 2.5 apresenta as principais vantagens e desvantagens envolvidas no processo de fitorremediação.

Tabela 2.5 Algumas vantagens e desvantagens da Fitorremediação.

VANTAGENS	LIMITAÇÕES
<ul style="list-style-type: none"> • Baixo Custo • Melhoria da paisagem • Reduzido impacto ambiental • Aceitação pelo público, apelo ecológico • Útil em locais onde a quantidade de solo a descontaminar é muito elevado • Redução da dispersão aérea de contaminantes e poeiras • Redução do escoamento superficial • Redução dos lixiviados e do transporte dos contaminantes no solo • Útil na remediação de solos contaminados com misturas heterogêneas (compostos orgânicos e metais) • A tecnologia fornece sua própria energia (fotossíntese) 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo necessário ao desenvolvimento adequado das plantas • Tecnologia ainda não desenvolvida e, portanto, ainda não aceita por organismos reguladores • Necessidade de monitoramento • Tratamento mais lento em relação às técnicas tradicionais (aproximadamente o tempo de crescimento das plantas) • Conhece-se pouco sobre o cultivo, a genética, reprodução e doenças das plantas fitorremediadoras • Susceptível a inúmeros fatores: climáticos, biológicos e o nível de contaminação • A redução do nível de contaminação é variável • Necessidade de compatibilidade das profundidade de contaminação e sistema radicular • Possibilidade de propagação do contaminante na cadeia alimentar se as plantas acumuladoras forem ingeridas por animais

Fonte: LIMA (2002).

2.8 GESTÃO AMBIENTAL: GESTÃO DE RESÍDUOS E REMEDIAÇÃO

Nos últimos anos, a Gestão Ambiental vem ganhando espaço nas organizações públicas e privadas. Através dela as instituições buscam adequar-se a um meio ambiente ecologicamente equilibrado. A Gestão Ambiental tem como objetivo a constante melhoria de produtos e serviços, em todo âmbito institucional, levando em consideração a preservação ambiental, ou seja, visa organizar as atividades humanas para que estas originem o menor impacto ambiental possível. Esta organização envolve o cumprimento da legislação ambiental, a correta destinação de recursos humanos e financeiros, além da escolha das melhores técnicas. (BRUNS, 2010). Dessa maneira, a Gestão Ambiental pode ser entendida

como as diretrizes e atividades administrativas e operacionais, tais como, planejamento, direção e controle de recursos, que buscam obter efeitos positivos sobre os recursos naturais, prevenindo ou reduzindo os problemas ambientais causados pelas ações antrópicas. (BARBIERI, 2004). No setor público, algumas características diferenciadas definem a Gestão Ambiental. Segundo Araújo (2009), além de definir e fiscalizar o cumprimento das leis, o poder público deve ajustar seu comportamento ao princípio da sustentabilidade e responsabilizar-se por isso, tornando-se exemplo de mudança de padrões de consumo e produção, e dessa forma, adequar suas ações à ética socioambiental. Dessa maneira, o artigo 225 da Constituição Federal sanciona:

Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações. (BRASIL, 1988, p 138)

Há alguns anos atrás, o problema ambiental que era considerado apenas uma ameaça, hoje, representa um grande potencial para a economia, apresentando perspectivas de crescimento envolvidas na Gestão Ambiental, tais como educação, treinamento, sistemas de tratamento de efluentes, gestão de resíduos, tecnologias ambientais, racionalização de energia e recuperação de áreas degradadas. Desse modo, podemos entender a Gestão Ambiental como a consequência natural da evolução da humanidade em relação à utilização dos recursos naturais de um modo mais consciente, utilizando apenas o que pode ser reposto e quando inevitável, deve-se, no mínimo, recuperar o impacto ambiental causado. (BRUNS, 2010)



Figura 2.9 Gestão Ambiental e Sustentabilidade. Fonte: NASCIMENTO (2007)

A figura 2.9 apresenta a evolução do processo industrial em relação ao meio ambiente. No passado, o enfoque era a ação corretiva, ou seja, tratamento e remediação da poluição. O foco, hoje, está na prevenção. A tendência é o planejamento ambiental: consumo sustentável e ecologia industrial no processo produtivo.

Entre as décadas de 80 e 90 a Gestão Ambiental era tratada caso a caso. As melhorias ambientais eram resultado de regulamentações com base no desempenho. Por exemplo, com a identificação de substâncias tóxicas, foi aprovada uma legislação que limita o uso e descarte de tais substâncias. Dessa maneira, as organizações tratavam o ambiente caso a caso com base na legislação, geralmente por equipe técnica e jurídica responsável pelas questões reguladoras. Quando os efeitos da Gestão Ambiental ficaram mais definidos, as organizações começaram a considerar o ambiente de forma sistemática, integrando as questões ambientais a um processo mais amplo de tomada de decisão. (HARRINGTON e KNIGHT, 2001).

De acordo com esses autores, tudo que a organização realiza envolve preocupação com o meio ambiente. Para reduzir o potencial do impacto ambiental, a organização deve desenvolver produtos e processos; selecionar a matéria prima considerando o impacto envolvido na extração; os processos devem ser os mais eficientes possíveis para reduzir, ao máximo, o desperdício e além disso, devem utilizar subprodutos como insumos para outros produtos e processos. As organizações devem estimular a criação de programas de minimização de resíduos, através da redução na fonte, reaproveitamento ou reciclagem. Um sistema de gestão de resíduos tem como principal objetivo a proteção do meio ambiente, desse modo, é importante a otimização dos processos de geração, das técnicas de tratamento e as formas de acondicionamento. Adoção de tecnologias mais limpas, treinamento profissional, reavaliação de procedimentos de controle e manutenção tornam-se indispensáveis para um efetivo sistema de gestão. No caso das refinarias de petróleo, a geração de resíduos ocorre, principalmente, nas etapas de produção de derivados e transporte de petróleo por entre a planta industrial. (CUNHA, 2009).

Apesar dos programas de minimização de resíduos proporcionarem a redução do volume gerado, haverá sempre resíduo disponível para tratamento e disposição. Muitas vezes estes são provenientes de acidentes e situações de emergências altamente impactantes ao meio ambiente, como em derramamentos de petróleo. Nesses casos, torna-se extremamente necessária a adoção de medidas de mitigação de impactos ambientais, tais como tecnologias de tratamento ou remediação. Atualmente, as metodologias de tratamento mais utilizadas na

indústria são: incineração, estabilização, solidificação, *landfarming*, co-processamento, plasma, biorremediação e fitorremediação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados a espécie vegetal selecionada, o substrato e óleo utilizado em sua contaminação; a metodologia utilizada para a realização dos ensaios químicos e suas características.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Espécie Vegetal

A planta selecionada para cultivo foi o angico vermelho (*Anadenanthera macrocarpa*). O angico vermelho é uma leguminosa da família Mimosaceae (Leguminosae Mimosoideae). Apresenta expressiva regeneração natural, apresentando crescimento relativamente rápido. Essa característica torna interessante o aproveitamento da espécie para o reflorestamento de áreas degradadas. (DIAS *et. al.*, 2012)

Foi observado em experimento anterior (Projeto sementes XV Sematec), a boa resistência das mudas de Angico Vermelho quando germinadas em substrato contaminado com petróleo. Além disso, é capaz de realizar associações com bactérias fixadoras de nitrogênio, o que dispensa o uso de adubo nitrogenado. (MARTINS *et. al.*, 2011)

Desse modo, quando utilizada na revegetação de áreas degradadas, a *Anadenanthera macrocarpa*, possibilita o posterior estabelecimento de outras espécies, a estabilização e o aumento da atividade biológica do solo (PRALON, 1999).

3.1.2 Substrato

Como substrato para o cultivo da espécie vegetal, foi utilizado areia e vermiculita na proporção 1:1(v/v). A escolha deve-se ao fato de ser uma mistura praticamente inerte (diferente de um solo tradicional, com grande biodiversidade envolvida), diminuindo, assim, o número de variáveis ambientais e algumas interações com o meio, sendo mais fácil controlar as variáveis em estudo, ou seja, os valores obtidos são realmente representativos do tratamento.

A vermiculita é um mineral formado por silicatos hidratados de alumínio e magnésio, cujos cristais são formados por finíssimas lamínulas superpostas de coloração que varia do dourado ao esverdeado. Inodoro e sem toxicidade, é essencialmente neutro. É utilizado em larga escala como substrato inerte para agricultura em geral. Os flocos desse mineral possuem alta capacidade de retenção de água e nutrientes. Suas principais funções são: dar melhor estrutura ao solo ou substrato, além de reter a água e os nutrientes quando esses estiverem em excesso e liberá-lo quando a planta ou semente necessitar para seu pleno desenvolvimento e germinação. Seu poder de expansão somado aos altos valores de área superficial específica e porosidade garante a alta aeração do material, o que favorece a oxigenação do substrato. (FRANÇA, 2002; VERMICULITA AGRÍCOLA, 2011).



Figura 3.1 Vermiculita. Fonte: Site VERMICULITA AGRÍCOLA (2011)

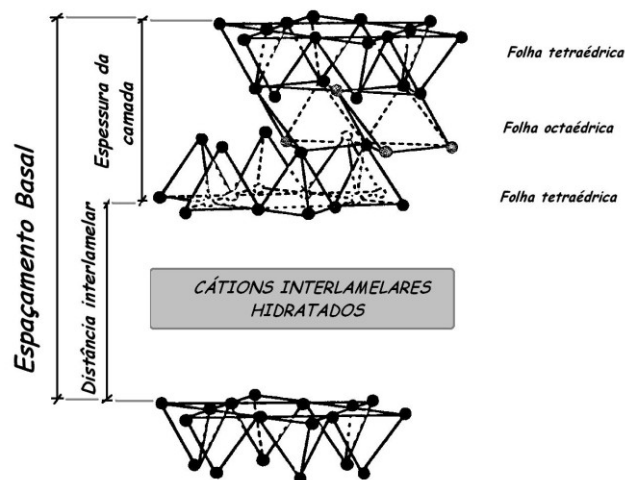


Figura 3.2 Esquema de um silicato lamelar. Oxigênios são compartilhados entre uma folha de octaedro e duas folhas de tetraedros. Fonte: (site SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA-SBQ).

3.1.3 Contaminante

Foi utilizado, para contaminação do substrato, petróleo proveniente da Bacia de Campos fornecido pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS).

3.1.4 Inóculo Microbiano

O inóculo microbiano foi formado por alíquotas de uma suspensão microbiana (10% p/v) de uma amostra de solo orgânico de área nativa conservada. (Mata da região do município de Paracambi/RJ).

3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

A metodologia empregada consistiu em análises laboratoriais para quantificação do petróleo residual no substrato, através da extração do material contaminado em um extrator Soxhlet. Nesse sentido, o método analítico deu sequência a ensaios já realizados de biorremediação com plantio do Angico Vermelho em substrato (areia/vermiculita, 1:1) contendo petróleo nas concentrações de 0%, 3% e 5%. (MARTINS *et. al.*, 2011).

Os ensaios constaram dos seguintes tratamentos:

- Substrato com inóculo microbiano (0%)
- Substrato com inóculo + petróleo na concentração de 3% (p/v)
- Substrato com inóculo + petróleo na concentração de 5% (p/v)
- Substrato com inóculo microbiano + planta (0%)
- Substrato com inóculo + planta + petróleo na concentração de 3% (p/v)
- Substrato com inóculo + planta + petróleo nas concentração de 5% (p/v)

Os ensaios foram avaliados por um período de aproximadamente 15 meses e a coleta das amostras de substrato foram realizadas nas seguintes datas:

Tabela 3.1 Data e período de coleta

Tempo	Data	Dias
T0	07/07/2010	0
T1	27/08/2010	51
T2	05/11/2010	121
T3	04/01/2011	183
T4	24/05/2011	324
T5	07/10/2011	455

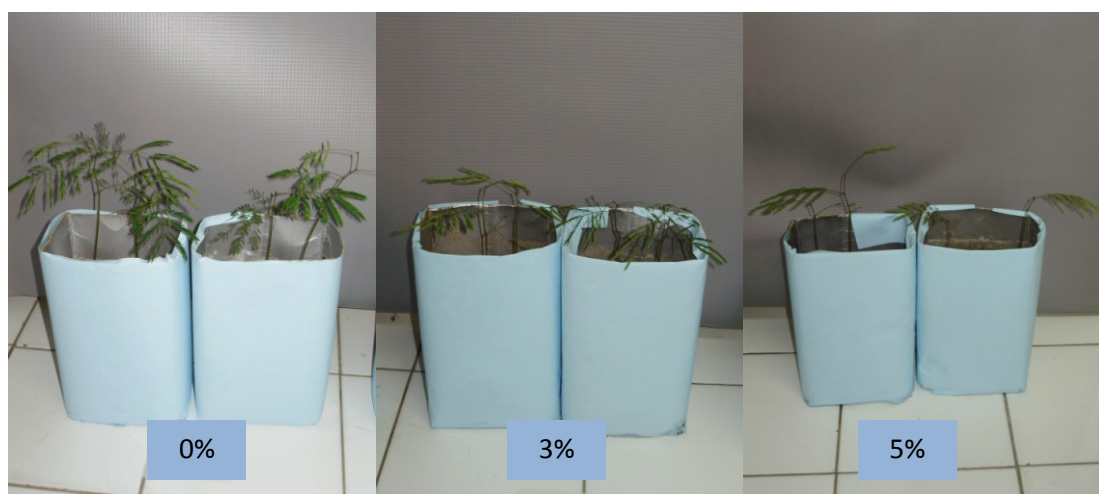


Figura 3.3 Plantas com 70 dias após plantio. Fonte: MARTINS *et. al.* (2011)

3.2.1 Armazenamento e preparação das amostras

As amostras de substrato coletadas ficaram acondicionadas em sacos plásticos devidamente lacrados e armazenados em geladeira durante todo o processo dos ensaios de remediação. Antecedendo às análises químicas, as amostras foram levadas à estufa a 40°C para eliminação da umidade excessiva.

3.2.2 Umidade Específica (fator “f”)

Correção dos resultados das análises feitas nas amostras secas a 40°C e a 105°C. Procedimento realizado de acordo com a metodologia descrita no Manual de Métodos de Análises de Solo (EMBRAPA, 1997).

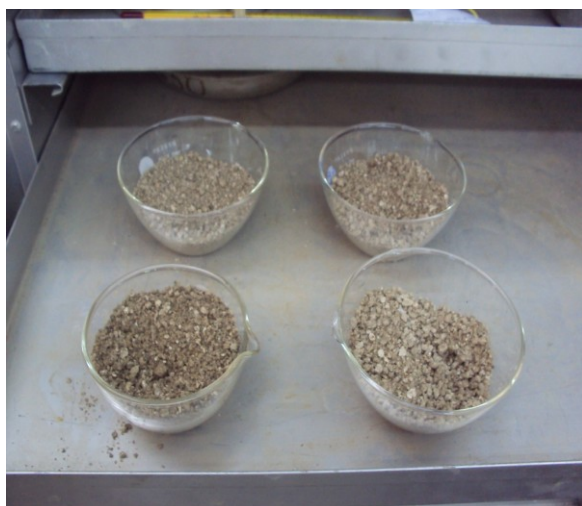
Cálculo do fator de correção (“f”):

$$"f" = \frac{a}{b} \quad (3.1)$$

Onde,

a = Massa da amostra seca a 40°C

b = Massa da amostra seca a 105°C



Figuras 3.4 e 3.5 Amostras de substrato contaminado em estufa de 40°C.

3.2.3 Análise de Óleos e Graxas (O&G) – Método Soxhlet

O teor de óleos e graxas é um indicador representativo de um grupo de substâncias com características físicas semelhantes determinadas quantitativamente com base em sua solubilidade comum em um solvente de extração orgânico. O termo “Óleos e Graxas” é definido como qualquer material recuperado como uma substância solúvel no solvente. (CAMMAROTA, 2011)

A análise foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental da COPPE/UFRJ em cooperação com o Laboratório de Tecnologia Ambiental da Escola de Química da UFRJ.

A metodologia utilizada foi adaptada da seção 5520D do Standard Methods (APHA, 1992).

Aparelhagem Soxhlet

O aparelho Soxhlet, ilustrado na figura 3.6, está dividido em três partes: Extrator, balão de vidro e condensador. O extrator se comunica com o balão por intermédio de dois tubos laterais, um dos quais funciona como sifão. A amostra que se submete à extração é colocada em um cartucho de papel filtro dentro do extrator. Coloca-se o solvente no balão e este é aquecido para que o solvente ferva com suavidade. Os vapores passam pelo tubo lateral e chegam ao condensador, onde condensam, caindo no extrator. Neste permanece até que seu nível chegue à altura acima do pequeno sifão e retorne ao balão. Estas operações continuam até que haja efetuado a extração total da amostra e haja passado ao balão toda a substância a extrair, junto com o solvente. (GONÇALVES *et.al.*, 2012).

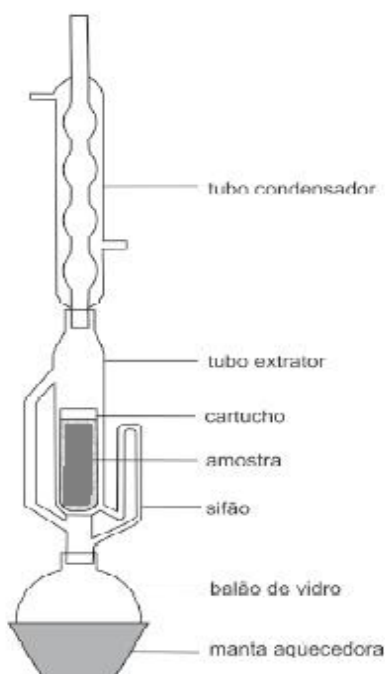


Figura 3.6 Aparelhagem Soxhlet. Fonte: SHINZATO (2010)

Desenvolvimento Experimental

Foram pesadas 5 gramas da amostra de substrato (seca a 40°) que eram colocados dentro de papel filtro, sendo o mesmo levado à extração na aparelhagem Soxhlet. O período de extração era de 4 horas, a uma temperatura aproximada de 80°C, o que garantiu uma velocidade de um ciclo/minuto, sendo utilizado 200 mL de hexano como solvente. Um ciclo de extração representa o tempo necessário para que a mistura, composta por solvente e óleo, complete o extrator Soxhlet e retorne ao balão. Após a destilação do solvente, o óleo extraído da amostra foi levado para estufa a 105°C por 24 horas, onde o teor de Óleos e Graxas foi determinado gravimetricamente, através do peso de substrato e de óleo extraído, onde o valor obtido era multiplicado pelo fator “f”, para correção da umidade. As análises foram realizadas em duplicatas.

- Cálculo da porcentagem de Óleos e Graxas (O&G):

$$O\&G(\%) = \frac{(B-A)}{P} \times 10^2 \times f \quad (3.2)$$

Onde:

B = Massa em gramas do balão mais o resíduo

A = Massa em gramas do balão vazio

P = Massa em gramas da amostra

f = Fator de umidade

A figura 3.7 apresenta um teste preliminar realizado no Laboratório de Pesquisas do IFRJ de Nilópolis, antes do desenvolvimento das análises no laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ. Nela, observa-se o aquecimento do hexano contido no balão (início do processo de extração).

Este teste foi desenvolvido com objetivo de verificar a eficácia do tempo de extração determinado pela metodologia adotada. Desse modo, foram testados períodos inferiores e superiores a quatro horas de extração.

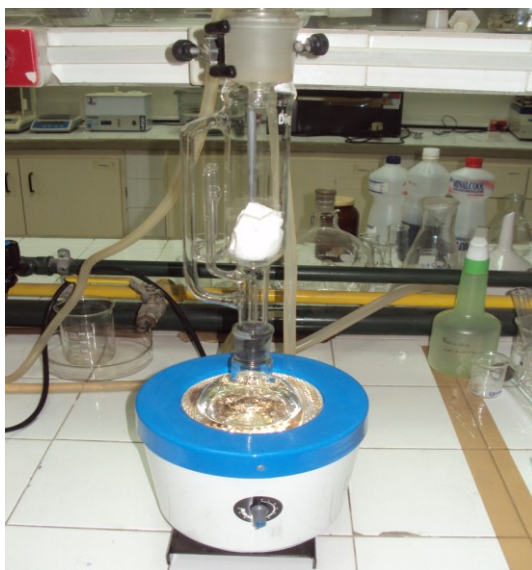


Figura 3.7 Início do processo de extração. Teste realizado no IFRJ/Nilópolis.

As análises desenvolvidas na COPPE/UFRJ são retratadas na figura 3.8 e mostram dois pontos principais do processo de extração do óleo.



(a)

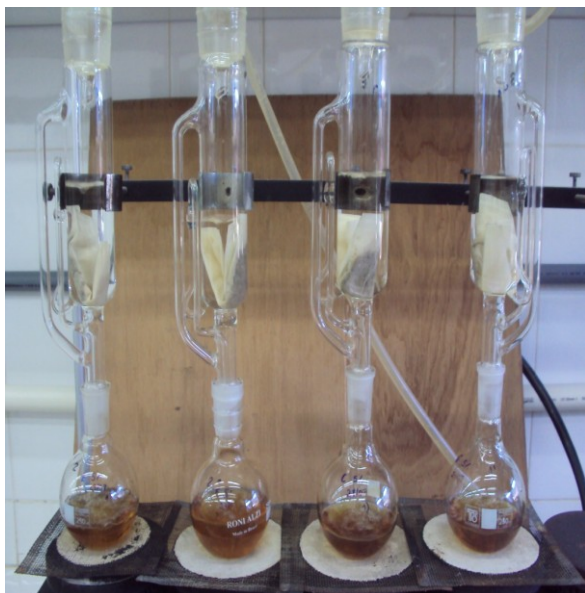


(b) detalhe

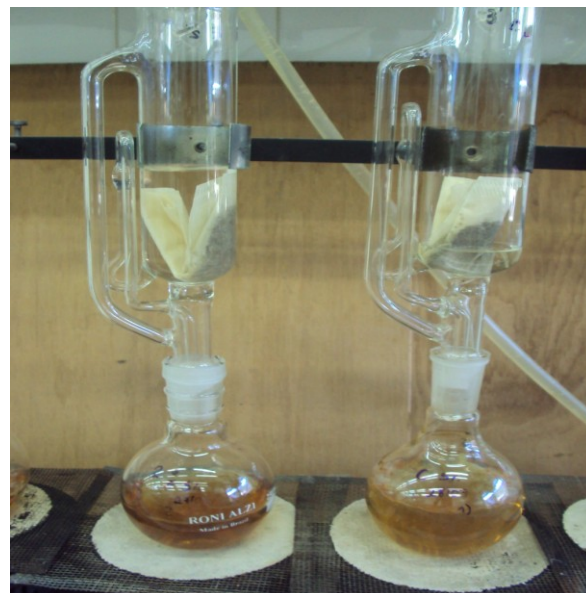
Figura 3.8 Elevação do nível de solvente no extrator, início da extração do óleo. (a) e (b)

Os vapores de solvente passam pelo tubo lateral, chegam ao condensador e caem no extrator, onde seu nível sobe até que chegue á altura acima do pequeno sifão. Nesse momento, o solvente entra em contato com o substrato contaminado, dando início à extração do óleo. O nível do solvente atinge, então, o pequeno sifão e retorna ao balão, completando um ciclo de

extração. A figura 3.9 mostra o solvente, com parte do óleo extraído, retornando ao balão. Cada extração durou cerca de quatro horas, até que todo o óleo a ser extraído tivesse passado para o balão, junto com o solvente.



(a)



(b) detalhe

Figura 3.9 Solvente e óleo retornando ao balão. (a) e (b)

O solvente foi, então, evaporado e recuperado por destilação com o auxílio de um equipamento de rotoevaporação e o óleo extraído da amostra levado para estufa a 105°C por 24 horas para eliminação do hexano residual, como mostra a figura 3.10.



Figura 3.10 Óleo extraído da amostra em estufa de 105°C

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise de Óleos e Graxas (O&G) foi escolhida por ser exequível no tempo disponível para a realização dos experimentos e devido ao custo relativamente baixo quando comparado a outras técnicas. Pelo grande número de análises realizadas, a utilização de uma técnica de elevado custo, tal como a análise cromatográfica, poderia inviabilizar o programa experimental. Num primeiro momento, optou-se pela oxidação do carbono orgânico com dicromato de potássio, sendo o excesso de dicromato após a oxidação, dosado por titulação. Entretanto, estudos demonstram que o dicromato de potássio não é capaz de oxidar o petróleo em sua totalidade.

Os valores de percentagem de óleo extraído das amostras contaminadas encontram-se na tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1 Resultados das Análises no Extrator Soxhlet

QUANTIDADE DE ÓLEO EXTRAÍDO (%)							
Data	Dias	Controle			Ensaio		
07/07/2010	0	0,0000	3,0000	5,0000	0,0000	3,0000	5,0000
27/08/2010	51	0,0093 ± 0,0036	2,4705 ± 0,3170	3,9489 ± 0,3211	0,0074 ± 0,0027	1,8232 ± 0,3561	3,3544 ± 0,3019
05/11/2010	121	0,0119 ± 0,0074	1,9267 ± 0,3363	3,3265 ± 0,3875	0,0039 ± 0,0018	1,5533 ± 0,3388	3,0137 ± 0,3290
04/01/2011	183	0,0023 ± 0,0010	1,6838 ± 0,3432	2,8397 ± 0,3570	0,0103 ± 0,0058	1,4497 ± 0,3405	2,417 ± 0,3520
24/05/2011	324	0,0072 ± 0,0046	1,4423 ± 0,3651	2,7279 ± 0,3160	0,0089 ± 0,0062	1,2562 ± 0,3175	2,1543 ± 0,3342
07/10/2011	455	0,007 ± 0,0033	1,3839 ± 0,3732	2,2107 ± 0,3608	0,0046 ± 0,0021	*	*

*Nesta etapa, houve a morte das espécies para estas concentrações.

Os intervalos de confiança foram determinados através das médias e dos desvios padrão de cada série de dados.

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam os gráficos referentes aos resultados da tabela 4.1. Onde são comparadas as taxas de óleo extraído dos substratos referentes aos experimentos controle e ensaio para as concentrações de 3% e 5%.

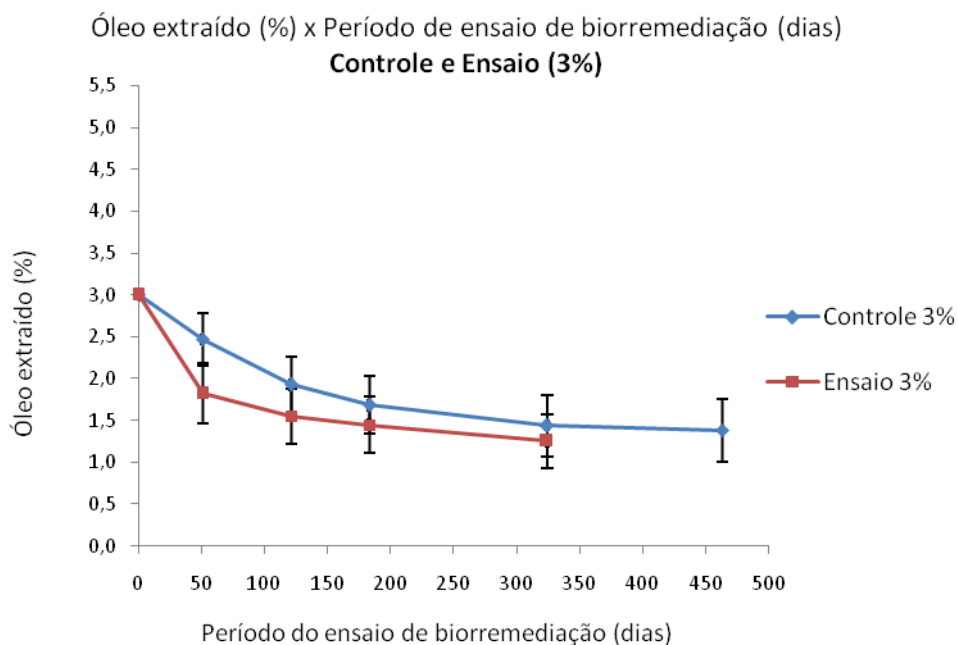


Figura 4.1 Comparação entre as taxas de óleo extraído nas amostras controle e ensaio com 3% do contaminante.

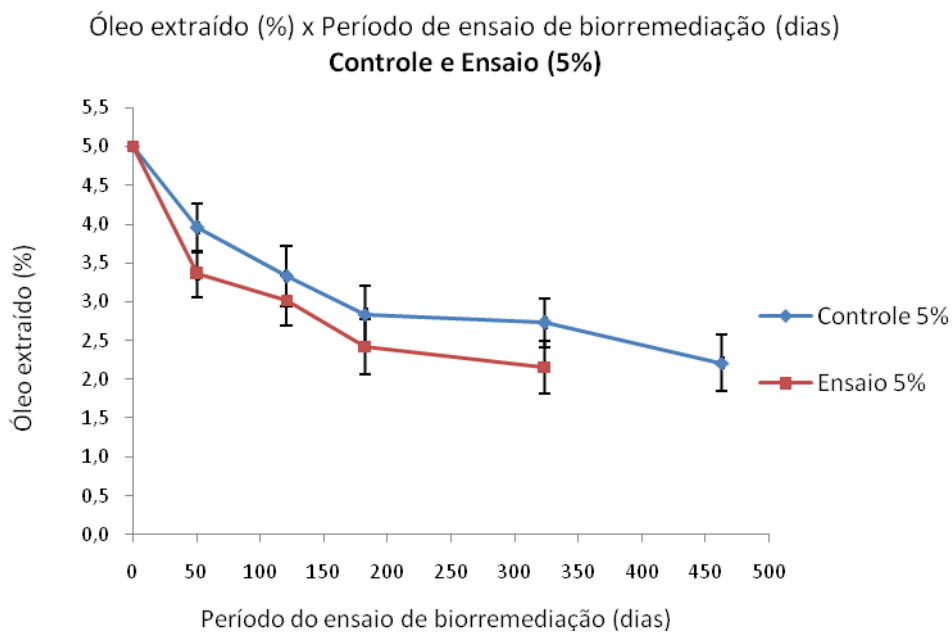


Figura 4.2 Comparação entre as taxas de óleo extraído nas amostras controle e ensaio com 5% do contaminante.

Como descrito no capítulo 3.2, o angico vermelho foi exposto, em estudo anterior, ao petróleo contido no substrato em três níveis de contaminação (0%, 3% e 5%). Para o controle da pesquisa, o experimento foi realizado também na ausência da espécie vegetal. A análise química do substrato teve como objetivo principal a verificação do potencial fitorremediador da espécie em amostras do substrato contaminado com o óleo.

Os resultados da tabela 4.1 mostram valores decrescentes para as concentrações (%) de óleo nas amostras controle (sem planta), indicando a possibilidade de ter ocorrido remoção de óleo por biorremediação. Para o ensaio com planta, a redução na porcentagem de óleo em relação ao controle foi ligeiramente maior. Provavelmente, a presença da planta aumentou a degradação do óleo, estimulando o aumento da atividade biológica da microbiota presente no substrato. A interação entre planta e microrganismos, especialmente na rizosfera (onde a concentração de nutrientes produzidos pelas plantas e liberados pelas raízes, são maiores), auxilia na degradação do óleo, definindo, assim, o mecanismo de rizodegradação.

As sementes foram plantadas na data representada como tempo zero (07/07/2010), mas devido ao baixíssimo nível de germinação, optou-se por germinar as plantas (21/07/2010) e fazer o transplântio depois de germinadas, em T1 (27/08/2010), após o período de estabilização do solo. Isso pode explicar porque em T1, a concentração de óleo no substrato do experimento com planta já era menor que no controle.

Os resultados apresentados sugerem que o angico vermelho favorece a fitorremediação do substrato utilizado, apesar de, após 455 dias de ensaio, a espécie não ter resistido às condições às quais estava exposta. Provavelmente devido ao tempo de exposição à contaminação, porém, outras variáveis podem interferir na resistência e habilidade de uma planta em degradar o contaminante, tais como quantidade de água e variações de temperatura.

A análise de O&G não se mostra muito eficiente para a determinação de pequenas concentrações de óleo. Pela técnica utilizada, imprecisões de até 0,4% puderam ser detectadas. Deste modo, as análises que apresentavam valores de duplicata muito diferentes, eram repetidas. Desta maneira para solos com baixos teores de óleo, esta técnica pode apresentar resultados com erros elevados. No decorrer das análises pôde-se verificar teores de óleo muito baixos quando comparados com o erro possível da análise.

Os valores de 0%, tanto no experimento controle quanto no ensaio, não foram considerados nos gráficos devido à discrepância entre eles. Isso pode ser explicado pela diferença entre a massa total (balão + resíduo) e a massa do balão (aproximadamente 100g),

diante da quantidade ínfima de resíduo gerada, o que provavelmente produziu valores com erros de análise muito altos.

CONCLUSÃO

Para contaminação com 3% de óleo, houve remoção de aproximadamente 58,13% do contaminante no experimento com planta e 51,92% no controle. Para 5 %, a remoção foi de 56,91% para o primeiro caso e 45,44% para o segundo, levando em consideração a mortalidade das plantas para essa concentração.

Concluiu-se que, a utilização do Angico vermelho em técnicas de fitorremediação em solos contaminados com petróleo para concentrações em torno de 3% foi considerada eficiente, devido a sua tolerância com relação a quantidades maiores do contaminante para o mesmo período de tempo. Apesar do resultado positivo quanto à remediação do substrato contaminado com 5% de óleo, a espécie mostrou-se pouco tolerante para períodos maiores que o estudado.

Dessa forma, os resultados obtidos no experimento demonstraram o potencial do Angico vermelho para ser utilizado na remediação de sítios contaminados com petróleo, verificando, assim, a dinâmica do consorcio entre a espécie estudada e a microbiota, em um processo de biorremediação.

A técnica de fitorremediação como ferramenta para a Gestão Ambiental tem sido cada vez mais utilizada em países desenvolvidos. No Brasil, o processo ainda é desconhecido pela maioria dos profissionais da área ambiental devido, em grande parte, à falta de interesse político e econômico. Entretanto, pesquisas em busca de mudanças nesse cenário tem evoluído consideravelmente, isso, deve-se em parte, ao aumento da conscientização da sociedade, às exigências econômicas internacionais e à maior atuação da legislação ambiental brasileira, que induzem a adoção de uma postura ambientalmente correta.

O trabalho apresentado permitiu que conhecimentos adquiridos no curso de Gestão Ambiental pudessem estar relacionados ao desenvolvimento da pesquisa, proporcionando dessa forma, uma visão mais ampla com relação à busca de ferramentas que permitam a melhoria da qualidade ambiental.

REFERÊNCIAS

ABBAS, M. Z. M. **A biorremediação como ferramenta para a minimização de problemas ambientais.** Trabalho de Conclusão de Curso. Especialização em Gerenciamento Ambiental. Universidade de São Paulo/USP. Piracicaba, SP, 2003.

ALVAREZ-COHEN, L. **Engineering challenges of implementing in situ bioremediation. In: In Situ Bioremediation.** When Does It Work? Committee on In Situ Bioremediation, Water Science and Technology Board. Commission on Engineering and Technical Systems, and National Research Council, National Academy Press, Washington, DC, 1993.

ANDRADE, J.C.M. **Fitorremediação do Solo – O que é isso companheiro?** Seminário de Qualificação ao Doutorado. Programa de Engenharia Civil/COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 2002.

ANDRADE, J. C.M.; TAVARES, R.L; MAHLER, C. F; **Fitorremediação: O Uso de Plantas na Melhoria da Qualidade Ambiental.** Oficina De Textos: São Paulo, 2007.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 19th edition, New York, 1992.

ARAÚJO, A. R.. **O que é Gestão Ambiental.** Programa de Gestão Ambiental da Procuradoria Geral da República, 2009. Disponível em: <<http://pga.pgr.mpf.gov.br/pga/gestao/que-e-ga/o-que-e-gestao-ambiental>>. Acesso em: 12 out. 2012.

ARORA, H.S., CANTOR, R.R., NEMETH,J.C. **Land treatment: a viable and successful method of treating petroleum industry wastes.** Environmental. Int. 7, 1982.

ATLAS, R.M. **Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: na environmental perspective.** Microbiology. Rev. 45, 1981.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** Editora Bookman, 2^a edição, São Paulo, SP, 2002.

BARBIERI, J. C. **Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos.** São Paulo: Editora Saraiva, 2004.

BENTO, R.A. **Simbioses radiculares e a fitorremediação de solo contaminado por resíduos oleosos de refinaria de petróleo.** Trabalho de Conclusão de Curso. Programa de Engenharia Florestal do Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio/UFRRJ, Rio de Janeiro, 2008.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF: Senado, 1988, p. 138.

BRITO, N.N.; ZAMORA, P.P.; NETO, A.L.O.; DE BATTISTI, A.; PATERNIANI, J.E.S.; PELEGRINI, R.T. **Biorremediação e Controle Ambiental.** IV Fórum de Estudos Contábeis, Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, SP, 2004

BRUNS, G. B. de. **Afinal, O que é Gestão Ambiental?** . Portal Ecoviagem, 2010. Disponível em: < <http://ecoviagem.uol.com.br/noticias/ambiente/qualificacao-e-certificacao-ambiental/afinal-o-que-e-gestao-ambiental--15785.asp> >. Acesso em: 12 out. 2012

CAMEOTRA, S. S.; SINGH, P. **Synthesis of rhamnolipid biosurfactant and mode of hexadecane uptake by Pseudomonas species**. Microbial Cell Factories: 8-16, 2009.

CAMMAROTA, M. C. **Notas de aula da disciplina Tratamento de Efluentes Líquidos**. EQB-485. Engenharia do Meio ambiente. Escola de química, Universidade Federal do Rio de Janeiro/EQ-UFRJ, 2011.

CARNEIRO, D. A., GARIGLIO, L. P. **A biorremediação como ferramenta para a descontaminação de ambientes terrestres e aquáticos**. Revista Tecer, Belo Horizonte. vol 3, nº4, p 83, 2010.

CASTRO, D. N. B. **Estudo em modelo físico 1D e 3D de remediação eletrocinética com uso de tensoativo em solo argiloso contaminado com óleo cru**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, COPPE/UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2010.

CERNIGLIA, C. E.; YANG, S. K. **Biodegradation of polycyclic aromatics hydrocarbons. Biodegradation**. V 3: 351-368, 1992.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**, 2005. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solos/relatorios.2005>> Acesso em 20 maio 2012.

COELHO, M. F. **Estudo do uso de fertilizante npk imobilizado na biorremediação de derrames de petróleo no mar: Simulação em laboratório**. Trabalho de Conclusão de Curso. Programa de Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo. Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense/UENF. Campos dos Goytacazes, RJ, 2005.

CRUVINEL, D. F. C. **Avaliação da Fitorremediação em solos submetidos à contaminação com metais**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto/UNAERP. Ribeirão Preto, 2009. p. 27-30.

CUNHA, C. E. S. C. P.; **Gestão de Resíduos Perigosos em Refinarias de Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Centro de Tecnologia e Ciências do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente/Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual do Rio de Janeiro/UERJ. Rio de Janeiro, RJ, 2009.

DEOTTI, L. O. G. **Controle de pH na técnica de Biorremediação Eletrocinética**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. COPPE/UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2005.

DIAS, P. C. *et al.* **Propagação vegetativa de progênies de meios-irmãos de angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth) Brenan) por miniestaquia.** Revista *Árvore*, v.36, n.3. Viçosa, 2012.

DINARDI, A. L. **Fitorremediação.** Rio Claro: III Fórum de Estudos Contábeis, v.1, p. 15. Faculdades Integradas Claretianas, 2003.

EDGEHILL, R.U. *et al.* **Bioremediation by inoculation with microorganisms.** In: ADRIANO, D.C. *et al.* **Bioremediation of contaminated soils.** Madison: ASA/CSSA/SSSA, 1999.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** 2ª ed., Rio de Janeiro, Embrapa, 1997. 9-10p.

FERREIRA, A. B. H. **Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa.** Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2000, p. 601.

FRANÇA, S. C. A; LUZ, A.B. **Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo.** In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. p. 2, Recife. 2002. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-074-00.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2012. 2008 Capítulo 24, Páginas 547-570.

GLASS, D. J. **Market for Phytoremediation.** D. Glass Associates, Needham, USA, 1998, p.139.

GONÇALVES, A. G. M; CAVALCANTE, C. M; DINIZ, N. B; JÚNIOR, P.J. E. M; FREITAS, W. A; **Relatório de Química Orgânica Experimental. Extração em Extrator de Soxhlet.** Universidade Federal do Amazonas/UFA, Amazonas, 2012.

HARRINGTON, H. J.; KNIGHT, A. **A Implementação da ISO 14000: Como Atualizar o SGA com Eficácia.** Ed. Atlas S.A. São Paulo, 2001. p 28-29, 111-112.

JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; ANTONIOLLI, Z.I.; CAMARGO, F.A.O. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.** *Ciência Rural*, v.37, n.4, 2007.

JOHNSEN, A.R. **Principles of microbial PAH degradation in soil.** *Environmental Pollution*, Oxford, v.133, n.1, p.71-84, 2005.

KANALY, R.A.; HARAYAMA, S. **Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria.** *Journal of Bacteriology*, 182 (8), 2000.

LIMA, C.A. **Quantificação do Decréscimo de Risco Associado a Biorremediação de um Solo Contaminado por Hidrocarbonetos de Petróleo.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. EQ/UFRJ. Rio de Janeiro. RJ, 2004.

LIMA, M.A. **Fitorremediação**. Material Didático Multimídia de Genética e Biotecnologia Vegetal: Série Fichas Temáticas 5, 2002. Disponível em: < www.institutovirtual.pt/edu-agri-biotech/doc/fitorremediação.doc>. Acesso em: 11 set. 2012.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. UNESP/Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2006

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Planejamento Energético. COPPE/UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2005.

MARTINS, D. S. *et. al.* **Biorremediação de Substrato Contaminado com Petróleo com o uso de Angico Vermelho (Anadenanthera macrocarpa)**. Trabalho apresentado na XVII SEMATEC, Nilópolis, RJ, 2011.

MERKL, N.; KRAFT, R. S.; ARIAS, M. **Effect or the tropical grass Brachiaria brizantha (Hochst. Ex A. Rich.) Stapf on Microbial Population and Activity in Petroleum-contaminated Soil**. Microbiological Research. Vol. 161, Issue 2006, p 81

MERKL, N., KRAFT, R.S.; INFANTE, C. **Phytoremediation in the tropics – the effect of crude oil on the growth of tropical plants**. Biorremediation Journal, vol. 8, Issues. 3-4, p. 177-182, 2004.

MOLINA, M., ARAUJO, R., BOND, J.R. **Dynamics of Oil Degradation in Coastal Environments: Effects of Bioremediation Products and Some Environmental Parameters**. In: Symposium on Bioremediation of Hazardous Wastes: Research, Development, and Field Evaluations, August 10-12, 1995, Rye Brook, NY, (Publication: EPA/600/R-95/076).

MONTEIRO, M. T. **Fitorremediação de rejeito contaminado proveniente do canal do Fundão, Baía de Guanabara-RJ**. Tese de doutorado. Programa de Engenharia Civil. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.

MOREIRA, I. T. A. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia. UFBA, Bahia, BA, 2011.

MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N. **Natural attenuation of contaminated soil**. Environmental International, Oxford, v.30, n.4, 2004.

NASCIMENTO, F. C.. **Seminário de Gestão Ambiental: Um passo para a sustentabilidade. SGA – Sistema de Gestão Ambiental – Um caminho para a sustentabilidade ambiental**. Faculdade Senai de Tecnologia Ambiental. São Paulo, 2007.

ORTEGA-CALVO, J.J. *et. al.* **Chemotaxis in polycyclic aromatic hydrocarbon degrading bacteria isolate from coal-tar and polluted rhizospheres.** Microbiology Ecology. V. 44, 2003.

PEDROTTI, G. I. **Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos.** Dissertação de mestrado. Programa de Engenharia Ambiental/ Departamento de Hidráulica e Saneamento. Universidade Federal do Espírito Santo. UFES, Espírito Santo, ES, 2007.

PIRAS, P. F. **Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. COPPE/UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2000.

PRALON, A.Z. **Produção de mudas de Mimosa caesalpiniaefolia, inoculadas com fungos micorrízicos arbusculares e rizóbio, em estéril de argila misturado com o resíduo Ferkal.** Dissertação de Mestrado em Produção Vegetal. Centro de Ciências da Universidade Estadual do Norte Fluminense/UENF. Campos dos Goytacazes, RJ, 1999.

PRINCE, R. C.; DRAKE, E. N. **Transformation and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil.** Biorremediation of contaminated soils. Madison: ASA/CSSA/SSSA. 89-110. 1999.

REIS, E. A. **Produção de cápsulas de liberação controlada para fins de biorremediação de ambientes contaminados por hidrocarbonetos de petróleo.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ/UFRJ. Rio de Janeiro, 2009. p 5-6.

RIBEIRO, A. C. **Potencial da Acacia holocericca e da Mimosa caesalpinifolia em fitorremediar solo tropical contaminado com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. COPPE/UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2009.

RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F.; SORIANO, A. U.; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S. **Biorremediação de solos contaminados por petróleos: ênfase no uso de biorreatores.** Série Tecnologia ambiental. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

SANCHEZ, Luís Enrique. **Revitalização de áreas contaminadas: Remediação e revitalização de áreas contaminadas: Aspectos técnicos, legais e financeiros.** 1.ed, v.1, Signus: São Paulo, 2004.

SANTOS, T. C.; GOMES, D. P. P.; PACHECO, C. S. V.; FERREIRA, A. N.; FRANCO, M. **Fitorremediação: Avaliação do Potencial de Recuperação em Solos Contaminados com Metais Pesados.** Centro Científico Conhecer: Enciclopédia Biosfera, vol. 7, n. 12, Goiânia, 2011. Disponível em: <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/2011a/ambientais/fitorremediacao.pdf>>. Acesso em: 06 set. 2012.

SEABRA, P. N. **Biorremediação de Solos Contaminados por Petróleo e Derivados.** Microbiologia Ambiental - EMBRAPA. Cap 24, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

SHINZATO, M. C.; HYPOLITO, R.; BARBIERI, A. J.; CARVALHO, F. M. S. **Alteração Experimental de Rochas Carbonáticas**. Rev. Inst. Geol. (on line), vol.31, n.1-2. Iporanga, São Paulo, 2010. Disponível em: <http://papego.igc.usp.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100929X2010000100002&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 10 jan. 2012.

SILVA, R. F. **Estratégias de Bioestímulo de Sedimento de Manguezal Contaminado com Hidrocarbonetos empregando Fertilizantes de Liberação Lenta**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

THOMÉ, L. C. P. **Bioacumulação de Íons de Pb⁺² na Macrófita Salvinia auriculata**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Paraná/UNIOESTE. Paraná, PR, 2008. p 19.

TONINI, R. M. C. W.; REZENDE, C. E. de; GRATIVO, A. D. **Degradação e biorremediação de compostos do petróleo por bactérias: revisão**. Oecologia Australis, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, 2010. Disponível em: <http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Produtos/Artigos_periodicos/62_ToniniRezende.pdf> Acesso em: 03 maio 2012.

U.S.EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Introduction to Phytoremediation**. (Publication: EPA 600/R-99/107), 2000.

_____. **Monitored Natural Attenuation of petroleum hydrocarbons**. (Publication: EPA 600/F-98/02), 2000.

_____. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers**. (Publication: EPA 510/B-94/003 and EPA 510/B-95/007), 1994.

VIANA, F.; CORREIA, T. M. B.; MACHADO, M. I.; COSTA, C. B.; BAISCH, P. **Utilização da fitorremediação em áreas contaminadas por petróleo e seus resíduos**. 4º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás: DPETRO, Campinas, SP, 2007.

VIEIRA, G. E. G; SILVEIRA, C. R.; CUTRM, J.; RIBEIRO, J. **Avaliação dos Principais Aspectos da Fitorremediação Aplicados na Redução da Poluição no Solo e Água**. Revista Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia. V. 8, n. 2, p. 182-192. Espírito Santo do Pinhal, SP, 2011.

Sites :

VERMICULITA AGRÍCOLA :
<<http://vermiculita10c.webs.com/>>

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA:
<<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0184/index.html>>