

## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Fungos filamentosos: agentes de degradação  
de petróleo e de hidrocarbonetos aromáticos  
policíclicos (HAPs)**

**PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Luiz Inácio Lula da Silva**

**José Alencar Gomes da Silva**

Vice-Presidente

**MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

**Sérgio Machado Rezende**

Ministro da Ciência e Tecnologia

**Luiz Antonio Rodrigues Elias**

Secretário-Executivo

**Luiz Fernando Schettino**

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

**CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Adão Benvindo da Luz**

Diretor do CETEM

**Antônio Rodrigues Campos**

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais

**João Alves Sampaio**

Coordenador de Processos Minerais

**José da Silva Pessanha**

Coordenador de Administração

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

**Zuleica Carmen Castilhos**

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

# **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-61121-36-5

**STA - 46**

## **Fungos filamentosos: agentes de degradação de petróleo e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs)**

### **Judith Liliana Solórzano Lemos**

Engenheira Química, D.Sc. em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Pesquisadora/ Bolsista PCI do CETEM/MCT

### **Claudia Afonso Barros**

Química, mestranda em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos

### **Sabrina Dias de Oliveira**

Química, M.Sc. em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos

### **Acácia Pedrazza Reiche**

Bióloga, M.Sc. em Economia da Ciência e da Inovação

**CETEM/MCT**

2008

## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Editor

**Andrea Camardella de Lima Rizzo**

Subeditora

### **CONSELHO EDITORIAL**

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

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

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

**Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas**

Coordenação Editorial

**Vera Lúcia Espírito Santo Souza**

Programação Visual

**Judith Liliana Solórzano Lemos**

Edição Eletrônica

---

Fungos Filamentosos: agentes de degradação de petróleo e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs)/ Judith Liliana Solórzano Lemos *et al.* – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 58p (Série Tecnologia Ambiental, 46)

1. Solo contaminado por petróleo. 2. Fungos filamentosos. 3. Hidrocarbonetos de petróleo. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Lemos, Judith Liliana Solórzano. III. Oliveira, Sabrina Dias. IV. Barros, Claudia Afonso. V. Reiche, Acácia Pedroza. VI. Série.

## **SUMÁRIO**

<b>RESUMO</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>9</b>
<b>1   INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2   REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
<b>2.1   Fatores físicos e químicos que afetam a biodegradação de hidrocarbonetos</b>	<b>19</b>
<b>2.2   Propriedades físicas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs)</b>	<b>35</b>
<b>2.3   Efeito carcinogênico dos HPAs na saúde humana</b>	<b>40</b>
<b>2.4   Considerações gerais acerca dos derrames de óleo e de HAPs em água e solo</b>	<b>42</b>
<b>3   CONSIDERAÇÕES GERAIS</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>48</b>



## RESUMO

A biorremediação é uma prática que tem alcançando importância mundial, uma vez que o aumento da atividade industrial está degradando, cada vez mais, os ecossistemas naturais. O emprego de microrganismos conhecidos para o tratamento de rejeitos potencialmente tóxicos é uma prática habitual em alguns países desenvolvidos. No Brasil vem sendo adotada por vários grupos de pesquisa tanto ligados às universidades, bem como aos centros de pesquisa, com o intuito de solucionar diversos problemas no âmbito nacional.

A biorremediação é uma forma natural de degradação de compostos químicos e a forma por meio da qual reciclam-se os nutrientes nos ambientes naturais.

Os hidrocarbonetos de petróleo diferem quanto a sua susceptibilidade ao ataque microbiano, tendo sido ordenados de forma decrescente: n-alcenos, alcenos ramificados, aromáticos de baixo peso molecular e cicloalcenos. Desta forma, os alcenos não ramificados e os compostos aromáticos de baixo peso molecular são mais susceptíveis ao ataque dos microrganismos do que os compostos aromáticos alquil-substituídos, cicloalcenos, compostos polares e asfaltenos (SALANITRO, 2001).

Os sistemas biológicos geralmente utilizados na biorremediação são os microrganismos e as plantas. No entanto, a biodegradação com microrganismos é a opção mais freqüentemente empregada. Os microrganismos são capazes de degradar a maioria de compostos contaminantes para suprir suas necessidades energéticas e de crescimento.

Sabe-se que uma ampla variedade de gêneros microbianos possui a capacidade para degradar ou utilizar hidrocarbonetos como substrato. Vários autores têm compilado listas, contendo tanto gêneros bacterianos como fúngicos com capacidade para degradar um amplo espectro de contaminantes, oriundos tanto de ambientes marinhos quanto dos solos.

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) geralmente compreende hidrocarbonetos com dois ou mais anéis benzênicos dispostos de forma linear, angular ou agrupada. A degrada-

ção dos HAPs por microrganismos está inversamente relacionada com o aumento do número de anéis e com a baixa solubilidade em água. Desta forma aqueles compostos com dois a quatro anéis são mais facilmente degradados do que aqueles que apresentam de cinco a seis anéis.

Importante dizer que vários HAPs são carcinogênicos, e por isso representam uma preocupação no que tange à contaminação ambiental. Numerosos estudos têm revelado que compostos com um, dois e três anéis aromáticos são acentuadamente tóxicos, enquanto que os HAPs de alto peso molecular são considerados genotóxicos.

Dentre os HAPs, o benzo[a]pireno (BaP) é considerado um dos mais potentes compostos carcinogênicos e, como tal, é o mais estudado de todos.

É de conhecimento da comunidade científica que numerosas espécies de fungos, tanto ligninolíticos, como não ligninolíticos apresentam a capacidade para oxidar HAPs. Os fungos da podridão branca estão sendo considerados como uma promessa em biorremediação graças à presença de enzimas extracelulares como a lignina peroxidase, peroxidases dependentes de manganês e de lacases. Os basidiomicetos que degradam lignina, normalmente, não assimilam os HAPs como a única fonte de carbono e exigem substratos como a glicose para efetuar a degradação por meio de cometabolismo (SINGH, 2006, *Apud ANASTASI et al., 2008*), cuja degradação resulta na formação de quinonas, catalisadas pela ação das enzimas ligninolíticas extracelulares. Essas enzimas não são específicas e, por isso, podem oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos como os HAPs (MESTER e TIEN, 2000; HAMMEL, 1992 *apud* JHONSEN 2005; ANASTASI *et al., 2008*). Dentre os fungos ligninolíticos *Phanerochaete chrysosporium* tem recebido uma posição de destaque.

### **Palavras-chave**

degradação, hidrocarbonetos de petróleo, HAPs, fungos filamentosos

## **ABSTRACT**

Bioremediation is a practice that has achieving world importance, since the increase of the industrial activity is increasingly degrading the natural ecosystems. The use of known microorganisms for the handling of potentially toxic residues is a habitual practice in some countries developed. In Brazil it is being adopted by several groups research in universities as well as other research centers, with the aim of solving diverse problems in the national scope.

Bioremediation is a natural degradation of chemical compounds and the form through which nutrients are recycled in natural environments.

Oil hydrocarbons differ in their susceptibility to microbial attack and was ordered decreasingly: n-alkanes, branched alkanes, aromatic low molecular weight, and cycloalkanes. Thus, the unbranched alkanes and aromatic compounds of low molecular weight are more susceptible to attack by microorganisms than the aromatic compounds alkyl-replaced, cycloalkanes, polar compounds and asphaltenes (SALANITRO, 2001).

The biological systems commonly used in bioremediation are micro-organisms and plants. However, the biodegradation with microorganisms is the option most frequently employed. The microorganisms are capable of degrading the majority of compounds contaminants to meet their energy needs and growth.

It is known that a wide variety of microbial genera have the ability to degrade or use oil as a substrate. Several authors have compiled lists, containing both bacterial and fungal genera able to degrade a broad spectrum of contaminants, from both the marine environments as soil.

The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) generally include hydrocarbons with two or more benzenic rings arranged in a linear fashion, angled or grouped. The degradation of PAHs by

microorganisms is inversely related to increasing of the number of rings and the low solubility in water. Thus, those compounds with 2 to 4 rings are more easily degraded than those with 5 to 6 rings.

It is important to note that several PAHs are carcinogenic, and therefore represent a concern with regard to environmental contamination. Numerous studies have shown that compounds with one, two three aromatic rings are markedly toxic, while the high-molecular weight PAHs are considered genotoxic.

Among the PAHs, benzo[a]pyrene (BaP) is considered one of the most powerful carcinogenic compounds and as such is the most studied of all.

It is common knowledge in the scientific community that many species of fungi, both ligninolytics as well as no ligninolytics, are capable of oxidizing PAHs. The white rot fungi are being regarded as a promise in bioremediation thanks to the presence of extracellular enzymes such as lignin peroxidase, peroxidases that dependent on manganese and laccases. The basidiomycetes that degrade lignin usually do not assimilate the PAHs as the sole source of carbon, and require substrates such as glucose to make the degradation through co-metabolism (Singh, 2006, *apud* Anastasi et al, 2008 provisional), whose degradation results in the formation of quinones, catalyzed by the action of ligninolytic extracellular enzymes. These enzymes are not specific and therefore can oxidize a wide variety of organic compounds such as PAHs (MESTER and TIEN, 2000; HAMMEL, 1992 *apud* JHONSEN 2005; ANASTASI *et al.*, 2008). Among the ligninolytic fungi, *Phanerochaete chrysosporium* has received a position of prominence.

### **Keywords**

Degradation, petroleum hydrocarbons, PAH, filamentous fungi

## 1 | INTRODUÇÃO

A microbiologia de degradação de hidrocarbonetos constitui um campo de pesquisa em pleno desenvolvimento. Tal interesse deve-se ao impacto que estes compostos podem causar no meio ambiente, e à crescente utilização de procedimentos microbiológicos de descontaminação de solos, em razão de derramamento acidentais (BONAVENTURA e JOHNSON, 1997).

A biorremediação é um processo espontâneo ou manipulado no qual os contaminantes, por meio de procedimentos microbiológicos, são transformados e/ou degradados até a obtenção de estruturas químicas menos tóxicas e/ou inofensivas, podendo chegar até a mineralização; diminuindo, dessa forma, o impacto ambiental. Na Tabela 1, estão resumidos alguns fatores capazes de favorecer ou desfavorecer o processo de biorremediação.

Da mesma forma, na Figura 1, são apresentados alguns componentes importantes, implicados na biorremediação.

Os microrganismos envolvidos podem ser inerentes ao produto contaminante e ao meio onde se encontram, podendo atuar com ou sem adição de nutrientes suplementares (BENNETT e FAISON, 1997). Geralmente, a biorremediação requer um mecanismo para estimular e manter a atividade microbiana. Normalmente, este mecanismo é um sistema de alimentação que provê um ou mais dos seguintes componentes: umceptor de elétrons (oxigênio, nitrato); nutrientes (nitrogênio, fósforo); e uma fonte de energia (carbono). O quadro da Figura 2 apresenta esquematicamente as necessidades microbianas quanto aos nutrientes, aceptores finais de elétrons e fenômenos plausíveis no processo de biorremediação.

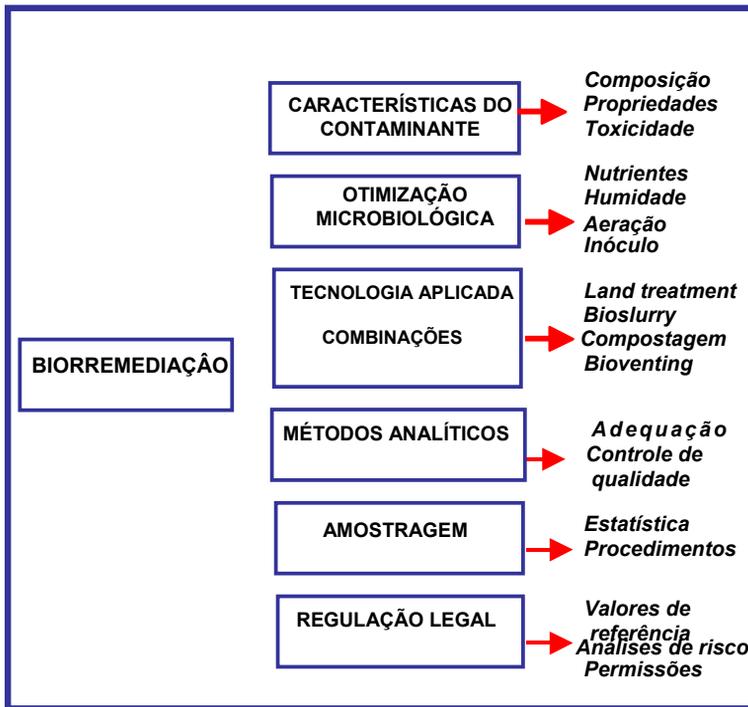
**Tabela 1.** Fatores favoráveis e desfavoráveis ao processo de biorremediação

	<b>Fatores favoráveis</b>	<b>Fatores desfavoráveis</b>
Características químicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Abundância de hidrocarbonetos alifáticos lineares e escaça presença de resinas e asfaltenos.</li> <li>- Baixas concentrações.</li> <li>- Presença de populações microbianas diversas.</li> <li>- Oxigenação adequada.</li> <li>- pH entre 6 e 8.</li> <li>- Temperaturas superiores a 15°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Componentes pesados e abundantes na mistura.</li> <li>- Mistura de compostos orgânicos e inorgânicos.</li> <li>- Concentrações tóxicas.</li> <li>- Escassa atividade microbiana.</li> <li>- Ambientes anóxicos.</li> <li>- PHs extremos.</li> <li>- Temperaturas baixas.</li> </ul>
Características hidrogeológicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Porosidade média.</li> <li>- Elevada permeabilidade.</li> <li>- Mineralogia uniforme.</li> <li>- Homogênea.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rochas com fraturas</li> <li>- Baixa permeabilidade</li> <li>- Mineralogia complexa.</li> <li>- Heterogênea</li> </ul>

Fonte: Gallego e Martín, 2003.

Ainda de acordo com Bennett e Faison (1997), alguns pesquisadores dividem a biorremediação em três categorias: i) aquela na qual o composto alvo é usado como fonte de carbono; ii) aquela onde o composto alvo é enzimaticamente atacado, porém não é usado como fonte de carbono (cometabolismo) e iii) aquela na qual o composto alvo não é metabolizado por completo, sofrendo absorção e concentração dentro do organismo (bioacumulação). Considerando que os remediadores podem acarretar desequilíbrio no ecossistema e danos ao meio ambiente, o CONAMA (Resolução nº 314) estabeleceu que os remediadores deverão ser registrados no Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) para fins de produção, importação, comercialização e utilização.

Com exceção dos remediadores destinados a pesquisa e experimentação, exigindo-se para essas atividades a anuência prévia do IBAMA.

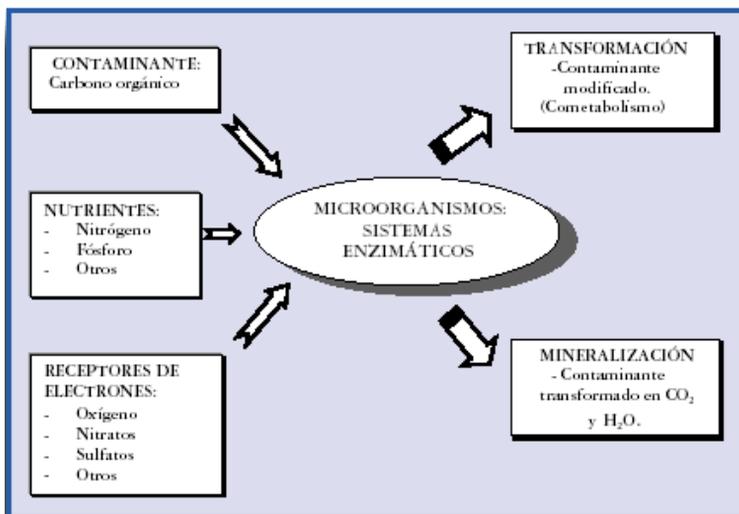


Fonte: Gallego e Martín, 2003.

**Figura 1.** Parâmetros implicados em biorremediação

O mercado mundial de aplicação de modelos denominados biorremediação segue uma rota direcionada pelas agências ambientais dos próprios países que se utilizam das Tecnologias Inovativas de Tratamento. É sabido que o maior mercado mundial (Tabela 2) na área de remediação é o norte-americano,

responsável por 35 a 40% do mercado, sendo o mesmo detentor do mais completo modelo de controle ambiental em execução. Segundo levantamento realizado pela USEPA, em seu estudo denominado *Innovative Technology Evaluation Report* de 1995, mais de 95,0% dos processos de biorremediação são empregados para descontaminação de solos e águas subterrâneas (FERNANDES e ALCÂNTARA, 1998).



Fonte: Martín e Gallego, 2003.

**Figura 2.** Necessidades microbianas quanto aos nutrientes, aceptores finais de elétrons e fenômenos envolvidos no processo de biorremediação

**Tabela 2.** Mercado mundial de biorremediação (1994-2005) em milhões de dólares

	1994	1997	2000	2005
USA	160-210	220-270	400-500	500-700
Europa	105-175	180-270	450-550	600-800
Mundo	430-460	500-600	1,000-1,300	1,300-1,600

Fonte: Fernandes e Alcântara, 1998.

Uma vez tenha-se certeza de que o problema de contaminação possa ser abordado com técnicas de biorremediação, isso torna-se uma vantagem, pois, pode-se dizer que é uma das opções mais baratas entre algumas adotadas atualmente, como pode ser visto nos dados apresentados nas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3.** Custo relativo de diversas tecnologias de remediação

	Incineração	Terminal para depósito	Dessorção térmica	Lavagem dos solos	Biorremediação
Custos em \$ por m <sup>3</sup>	350	100	50	125	40
	-	-	-	-	-
	1600	600	200	350	150

Fonte: Gallego e Martín, 2003.

Bactérias e fungos são os principais microrganismos degradadores de hidrocarbonetos. As bactérias constituem os microrganismos mais estudados, dentre os quais as *Pseudomonas* foram as primeiras a serem postas em evidência em função da sua capacidade de degradar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP). Mais tarde, outros gêneros (*Alcaligenes*, *Mycobacterium*,

*Rhodococcus*) foram também aplicados na degradação destes compostos (BOUCHEZ *et al.*, 1996).

**Tabela 4.** Benefícios econômicos da biorremediação em casos reais

Aplicação	Tratamento físico e/ou químico	Biorremediação	Diferença do benefício em dólares
Solo contaminado por hidrocarbonetos ( <i>brownfield</i> urbano)	Escavação e transporte Custo: \$3 milhões	<i>Bioventing on site</i> \$0,2 milhões	\$2,8 milhões
Lençol freático contaminado por derrame de gasolina	Bombeamento, tratamento por <i>air stripping</i> e <i>skimming</i> Custo: \$2 milhões	<i>Soil vapor extraction</i> e <i>bioventing</i> \$0,25 milhões	\$1,75 milhões
Contaminação múltipla ( <i>superfund site</i> )	Encapsulamento Custo: \$25 milhões	Biorremediação <i>in situ</i> \$5 milhões	\$20 milhões
Contaminação múltipla Com BTEX e arsênio ( <i>superfund site</i> )	Bombeamento e tratamento. Encapsulamento. Custo \$50 milhões	Bioestimulação <i>in situ</i> <i>Bioventing</i> e <i>air sparging</i> Imobilização biológica de metais \$5 milhões	\$48 milhões
Derrame de óleo cru no mar	Lavagem: Custo \$1,1 milhões por km de costa afetada	Bioestimulação com fertilizantes: \$0,005 milhões por km de costa afetada	Mais de \$1 milhão por km de costa

Fonte: adaptado de Gallego e Martín, 2003.

Dentre os fungos que degradam hidrocarbonetos de petróleo é importante distinguir os filamentosos, degradadores de lignina, tais como *Phanaerochaete chrysosporium*, e os não degradadores de lignina como *Cunninghamella elegans* (BOUCHEZ *et al.*, 1996; CAMERON *et al.*, 2000).

Os atributos que distinguem os fungos filamentosos das outras formas microbianas determinam porque estes microrganismos são bons biodegradadores. Primeiro, o crescimento micelial confere uma vantagem sobre as células unicelulares, bactérias e leveduras, especialmente no que concerne à colonização de substratos insolúveis. Os fungos ramificam-se rapidamente no substrato, digerindo-o através da secreção de enzimas extracelulares, disponibilizando, desta forma, o acesso para o ataque bacteriano. Em segundo lugar, os fungos, aparentemente, toleram maiores concentrações de produtos tóxicos no microambiente externo do que no seu interior. São capazes de crescer sob condições ambientais de estresse, como em meios com baixos valores de pH, por exemplo, e ainda suportar meios pobres em nutrientes. Por outro lado, apresentam uma capacidade de sobrevivência em meios com baixa atividade de água maior do que as bactérias e leveduras, propriedade esta que os apontam como os mais apropriados para trabalhar em condições de baixa umidade relativa.

Embora os fungos participem das três categorias em que foi dividida anteriormente a biorremediação, estes microrganismos apresentam maior capacidade de degradação de hidrocarbonetos por cometabolismo, do que pelo emprego do poluente utilizado diretamente como fonte de carbono. Isto significa que, uma vez que as enzimas degradadoras de hidrocarbonetos sejam induzidas por estímulos nutricionais (fonte de carbono empregada para crescimento e geração de energia) e façam

parte do metabolismo secundário poderão atuar independentemente da natureza e concentração do hidrocarboneto a ser degradado (DAVIES e WESTLAKE, 1979; BENNETT e FAISON, 1997).

## 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 | Fatores físicos e químicos que afetam a biodegradação de hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos de petróleo podem ser divididos em quatro classes: os saturados, os aromáticos, os asfaltenos (fenóis, ácidos graxos, cetonas, ésteres e porfirinas) e as resinas (piridinas, quinolinas, carbasóis, sulfóxidos e amidas). Os hidrocarbonetos diferem quanto a sua susceptibilidade ao ataque microbiano, tendo sido ordenados de forma decrescente: n-alcenos, alcenos ramificados, aromáticos de baixo peso molecular e cicloalcenos. Desta forma, os alcenos não ramificados e os compostos aromáticos de baixo peso molecular são mais susceptíveis ao ataque dos microrganismos do que os compostos aromáticos alquil-substituídos, cicloalcenos, compostos polares e asfaltenos (SALANITRO, 2001).

Nem todos os hidrocarbonetos podem ser biodegradados, mas estima-se que a biodegradabilidade de diferentes tipos de óleo cru encontra-se na faixa de 70% a 97%. A fração não degradável do óleo corresponde aos asfaltenos e às resinas, que são considerados compostos biologicamente inertes (PRINCE *et al.*, 1999).

O benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno são os hidrocarbonetos aromáticos mais abundantes nas frações leves do petróleo, como a gasolina e o óleo diesel. Esses compostos são solúveis em água (a solubilidade do benzeno, por exemplo, a 20 °C é de 1780 mg/L) e podem ser transportados a locais distantes do ponto onde aconteceu o derramamento. Além disso, por causa do pequeno tamanho molecular e baixo ponto de ebulição, esses compostos aromáticos podem ser volatilizados a tempe-

ratura ambiente, se constituindo também numa fonte de contaminação do ar (BAKER e HERSON, 1994 *apud* ESPÍRITO SANTO).

April *et al.* (2000) isolaram 64 espécies de fungos filamentosos de solos canadenses e os cultivaram em óleo cru como única fonte de carbono. Os resultados mostraram que de todas as linhagens avaliadas, aquelas pertencentes aos ascomicetos, 32 apresentaram boa capacidade para degradar os hidrocarbonetos de petróleo. Determinações de cromatografia gasosa indicaram que as espécies com capacidade para degradação de petróleo atacavam compostos contidos dentro da fração alifática, especificamente os hidrocarbonetos compreendidos entre C<sub>12</sub> e C<sub>26</sub>. Por outro lado, a degradação de compostos aromáticos não foi observada. Unicamente, *Aspergillus sp.* e *Aspergillus fumigatus* alteraram levemente os picos correspondentes aos compostos aromáticos de baixo peso molecular.

Em trabalhos de seleção de espécies fúngicas, realizados por Araújo e Lemos (2002) e Reiche e Lemos (2006), foram isoladas 60 e 25 espécies de fungos filamentosos, respectivamente, com disposição para degradar óleo cru. Dentre as espécies isoladas no primeiro trabalho podem ser mencionadas: *Aspergillus terreus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus niveus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium corylophilum*, *Paecilomyces variotti*, *Paecilomyces niveus* e *Fusarium sp.* A partir das observações realizadas em ambos os experimentos pode-se deduzir que, a degradação do petróleo, em alguns dos casos, pode ter acontecido por cometabolismo, uma vez que não foi constatado o crescimento aparente do fungo inoculado, embora tenha sido percebida a degradação do óleo cru. Visto que, em outros casos observou-se o crescimento celular aliado à degradação do petróleo. Em uma terceira situação, alguns fungos devem

ter consumido a segunda fonte de carbono adicionada, para garantir o seu crescimento celular, para então degradar o petróleo. Isso tudo leva a pensar que cada microrganismo possui uma ferramenta genética particular que os caracteriza e, que provavelmente, contribui de forma favorável para o convívio no seu hábitat.

Além dos hidrocarbonetos aromáticos, os denominados hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, de mais difícil degradação por apresentar mais do que um anel benzênico, exibem a particularidade de maior persistência no ambiente, atrelada às características físicas e químicas dos mesmos. Esses compostos são degradados por foto-oxidação e por oxidação química. A interação entre moléculas e íons ou a excitação de átomos por efeito da luz e da temperatura conduzem à desestabilização da estrutura das moléculas e ao rompimento das ligações. No entanto, esses processos são lentos e incompletos, sendo que a biodegradação é a principal via de eliminação dos HAPs no solo. Em relação à recalcitrância dos HAPs, quanto à degradação microbiana, foi evidenciado o seu aumento direto com o aumento do peso molecular e o coeficiente de partição octanol:água ( $\log K_{ow}$ ) (Tabelas 5A e 5B) (CERNIGLIA, 1992; PRINCE e DRAKE, 1999 *apud* JACQUES *et al.*, 2007).

A partir dos dados mostrados nas Tabelas 5A e 5B, pode-se observar algumas características gerais dos HAPs: são sólidos à temperatura ambiente, tem altos pontos de ebulição e fusão, baixa solubilidade em água; são solúveis em solventes orgânicos e altamente lipofílicos; suas afinidades por fases orgânicas, lipofílicas, expressas pelo coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), são elevadas (entre 3,4 a 7,1). De fato, devido ao seu caráter lipofílico os HAPs e seus derivados podem ser absorvidos pela pele, além de serem absorvidos por ingestão ou por

inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo (NETTO *et al.*, 2000).

**Tabela 5A.** Constantes físico-químicas de alguns HAPs

HAPs	Peso Molecular (u.m.a.)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Naftaleno	128,17	81	217,9
Acenaftileno	152,20	92-93	-
Acenafteno	154,21	95	279
Fluoreno	166,22	115-116	295
Antraceno	178,23	216,4	342
Fenantreno	178,23	100,5	340
Fluoranteno	202,26	108,8	375
Pireno	202,26	150,4	393
Benzo(a)antraceno	228,29	160,7	400
Criseno	228,29	253,8	448
Benzo(a)fluoranteno	252,32	168,3	481
Benzo(j)fluoranteno	252,32	165,4	480
Benzo(k)fluoranteno	252,32	215,7	480
Benzo(a)pireno	252,32	178,1	496
Benzo(e)pireno	252,32	178,7	493
Perileno	252,32	277,5	503
Benzo(g,h,i)perileno	276,34	278,3	545
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276,34	163,6	536
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	266,6	524
Coroneno	300,36	439	525

Fonte: adaptado de Costa, 2001.

**Tabela 5B.** Constantes físico-químicas de alguns HAPs

HAPs	Pressão de Vapor a 25° C	Coefficiente de partição octanol/água (log Kow)	Solubilidade em água a 25° C (µg/L)
Naftaleno	10,4	3,4	$3,17 \cdot 10^4$
Acenaftileno	$8,9 \cdot 10^{-1}$	4,07	-
Acenafteno	$2,9 \cdot 10^{-1}$	3,92	$3,93 \cdot 10^3$
Fluoreno	$8,0 \cdot 10^{-2}$	4,18	$1,98 \cdot 10^3$
Antraceno	$8,0 \cdot 10^{-4}$	4,5	73
Fenantreno	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4,6	$1,29 \cdot 10^3$
Fluoranteno	$1,2 \cdot 10^{-3}$	5,22	260
Pireno	$6,0 \cdot 10^{-4}$	5,18	135
Benzo(a)antraceno	$2,8 \cdot 10^{-5}$	5,61	14
Criseno	$8,4 \cdot 10^{-5}$	5,91	2,0
Benzo(a)fluoranteno	$6,7 \cdot 10^{-5}$	6,12	1,2 (20° C)
Benzo(j)fluoranteno	$2,0 \cdot 10^{-6}$	6,12	2,5 (20° C)
Benzo(k)fluoranteno	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,84	0,76
Benzo(a)pireno	$7,3 \cdot 10^{-7}$	6,50	3,8
Benzo(e)pireno	$7,4 \cdot 10^{-7}$	6,44	5,07 (23° C)
Perileno	-	5,3	0,4
Benzo(g,h,i)perileno	$1,4 \cdot 10^{-8}$	7,10	0,26
Indeno(1,2,3-c,d) pireno	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20° C)	6,58	62
Dibenzo(a,h) antraceno	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20° C)	6,50	0,5 (27° C)
Coroneno	$2,0 \cdot 10^{-10}$		5,4

Fonte: adaptado de Costa, 2001.

A solubilidade em água diminui com o aumento do tamanho da molécula e, com exceção do naftaleno, que é relativamente solúvel (32mg/L), os HAPs têm baixa solubilidade em água. Seus coeficientes de partição entre carbono orgânico e água ( $K_{ow}$ ) são também elevados e, como resultado, em sistemas aquosos, os HAPs tendem a concentrar-se em sedimentos ou ficam associados à matéria orgânica em suspensão (COSTA, 2001).

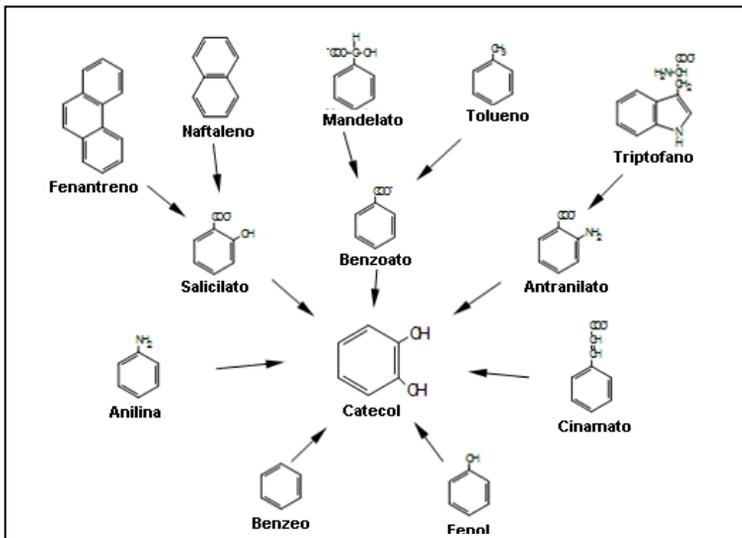
A pressão de vapor também diminui com o aumento do peso molecular. Como reflexo destes fatos, HAPs de dois ou três anéis tendem a concentrar-se na fase gasosa do ar, HAPs com quatro anéis distribuem-se entre as fases do ar e HAPs com cinco anéis ou mais concentram-se principalmente no material particulado atmosférico (COSTA, 2001).

Portanto, o metabolismo microbiano de HAPs com um máximo de três anéis aromáticos (naftaleno, fenantreno, antraceno e fluoreno) tem sido estudado intensivamente, havendo, entretanto, uma menor quantidade de informações no que diz respeito às degradações de compostos com mais de quatro anéis benzênicos (CERNIGLIA, 1992).

Várias vias metabólicas de degradação dos HAPs já foram identificadas em diferentes microrganismos, porém as mais estudadas são as do metabolismo aeróbico realizado pelas bactérias, pelos fungos lignolíticos e pelos fungos não-lignolíticos.

Em geral, as vias metabólicas bacterianas de degradação aeróbica de hidrocarbonetos aromáticos podem ser divididas em três partes. Na primeira, o substrato aromático é transformado num metabólito dihidroxiaromático, tipicamente um catecol, como mostra a Figura 3. A segunda fase consiste na abertura do

anel do catecol por dioxigenases. E na terceira fase do catabolismo dos hidrocarbonetos aromáticos, o produto resultante da abertura do anel é convertido em intermediários do metabolismo central como acetil-CoA, oxalato e piruvato.



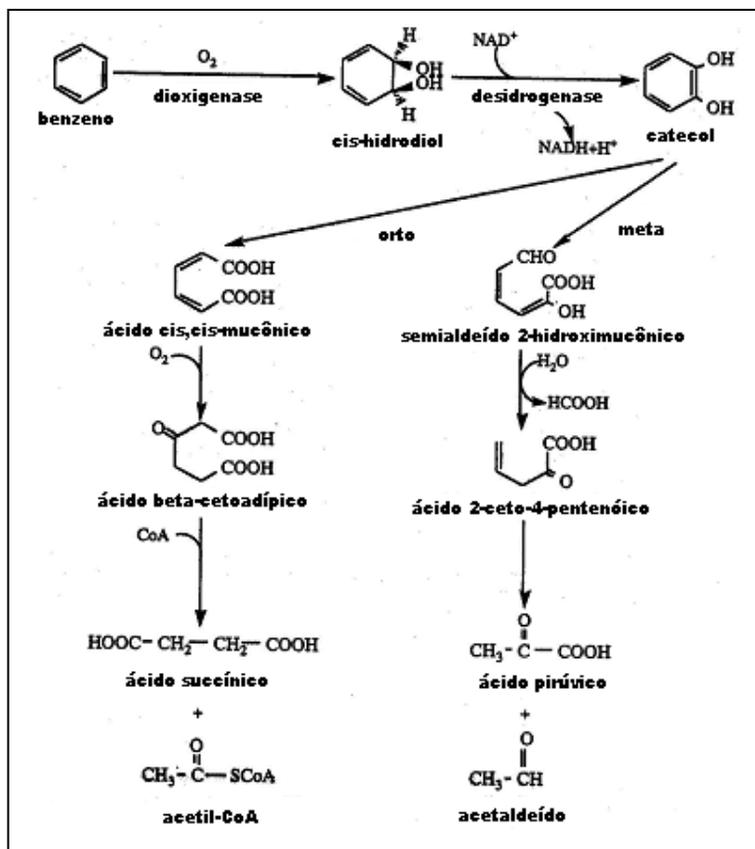
Fonte: [www.e-escola.pt/site/topico.asp?topico=376&canal=5](http://www.e-escola.pt/site/topico.asp?topico=376&canal=5)

**Figura 3.** Transformação de diversos compostos aromáticos em catecol

Cerniglia (1984) foi mais elucidativo na sua explicação e comentou que as bactérias oxidam hidrocarbonetos aromáticos a cis-diidrodióis por meio das referidas dioxigenases (Figura 4), as quais constituem um sistema enzimático multicomponente e que catalisa as reações iniciais. A oxidação dos compostos aromáticos envolve a incorporação enzimática do oxigênio atmosférico no substrato, de tal forma que, por meio da produção de dioxigenases pelas bactérias, incorporam-se dois átomos de oxigênio no núcleo aromático para dar início à

oxidação. Ou seja, as enzimas catalisam a adição de oxigênio molecular ao anel, quebrando uma das ligações carbono-carbono. Normalmente, a oxidação do anel inicial é considerada o passo limitante na taxa de biodegradação de HAPs (CERNIGLIA, 1992). Os cis-diidrodióis formados, inicialmente, são rearranjados por meio da enzima cis-diidrodiol desidrogenase, gerando um derivado dihidroxilado (CERNIGLIA, 1984). A oxidação posterior do cis-diidrodiol conduz à formação de catecol, o substrato da dioxigenase que é responsável pela ruptura inicial do anel aromático. O catecol pode ser oxidado por duas vias: a via orto, que envolve a ruptura da ligação entre os átomos de carbono provenientes dos dois grupos hidroxila, para gerar o ácido cic,cis-mucônico; e a via meta, que envolve a ruptura de uma ligação entre átomos de carbono, um deles proveniente de um dos grupos hidroxila e o outro proveniente de um grupo adjacente, conduzindo à formação de um semaldeído-2-hidroxi-mucônico, como é mostrado na Figura 4. A ruptura do anel leva à produção dos ácidos succínico, fumárico, pirúvico e acético, bem como à de aldeídos, os quais são todos empregados pelo microrganismo na síntese dos constituintes celulares, gerando, concomitantemente, energia, CO<sub>2</sub> e água, que são produtos dessas reações (JUHASZ e NAIDU, 2000).

Uma vez que o primeiro anel aromático do HAP é degradado (a ácido pirúvico e CO<sub>2</sub>), o segundo começa a ser atacado da mesma forma. No entanto, muitos HAPs de alto peso molecular, tais como o BaP, não são degradados, ou então, são degradados com dificuldade por causa da sua baixa solubilidade em água, e também por causa da elevada energia de ressonância e toxicidade. Por outro lado, o BaP pode ser degradado em compostos menos recalcitrantes via co-oxidação ou cometabolismo (CERNIGLIA, 1992; WILSON e JONES, 1993).

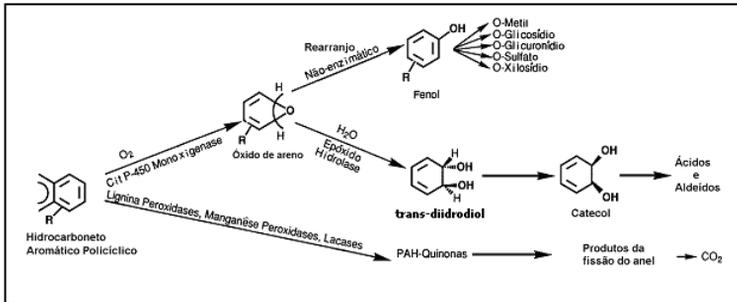


Fonte: Juhasz e Naidu, 2000.

**Figura 4.** Metabolismo bacteriano da ruptura orto ou meta de anel aromático

O ataque aos HAPs por fungos (Figura 5) ocorre de forma distinta à mostrada na Figura 4. Os fungos iniciam a degradação por meio de uma reação de hidroxilação, enquanto que as

bactérias, geralmente, realizam uma oxidação para dar início à fissão do anel (DEL' ARCO, 1999).



Fonte: adaptado de Cerniglia (1997) e Wilson e Jones (1993).

**Figura 5.** Vias metabólicas de degradação de hidrocarbonetos poliaromáticos por fungos

Os fungos metabolizam HAPs de forma similar à efetuada pelos sistemas enzimáticos produzidos por mamíferos. Tanto as células de mamíferos como as fúngicas oxidam os HAPs a óxido de areno pela enzima Citocromo P-450 monooxigenase. Os óxidos podem sofrer isomerização para dar origem a fenóis ou submeter-se a desidratação enzimática para formar trans-diidrodióis (GIBSON e SUBRAMANIAN, 1984 *apud* JUHASZ e NAIDU, 2000). Tanto o Citocromo P-450 como as epóxido hidrolases já foram detectados em extratos fúngicos, mais especificamente de *C. elegans*. As lignina peroxidases ionizam os compostos aromáticos a radicais arila, que oxidam posteriormente para formar quinonas. Também é possível supor que a hidroxilação inicial pode conduzir à formação de compostos como glicuronídeos, sulfatos e glicosídeos. O isolamento desses metabólitos e a detecção da atividade da aril-sulfo transferase, glutatona S-transferase, UDP-glicuronosil transferase, e UDP-

glicosiltransferase são um indicativo de vias metabólicas de detoxificação, uma vez que os produtos de conjugação são considerados menos tóxicos do que o parente mais próximo, o HAP (CERNIGLIA, 1997).

De acordo com Cemiglia e Heitkamp (1989) *apud* [www.monografias.com/trabajos7/eflu/eflu2.shtml](http://www.monografias.com/trabajos7/eflu/eflu2.shtml), os seguintes princípios podem ser aplicados à degradação dos HAPs:

- a) Uma grande variedade de bactérias, fungos e algas apresentam capacidade para degradá-los.
- b) A hidroxilação dos HAPs envolve a incorporação de oxigênio molecular.
- c) Os microrganismos procariotas metabolizam os HAPs com um ataque inicial de uma dioxigenase para dar cisdiidrodióis, que oxidam para formar dihidróxidos.
- d) HAPs com mais de três anéis de benzeno não são empregados como substrato para o crescimento bacteriano, o que conduz a que a degradação esteja sujeita a uma transformação co-metabólica.
- e) Muitos dos genes são codificados por plasmídios.
- f) Os HAPs de baixo peso molecular como o naftaleno são degradados rapidamente, enquanto os de alto peso molecular como o antraceno e o benzopireno são mais resistentes à degradação.
- g) A biodegradação ocorre com maior eficiência na interface sedimento/água.
- h) A adaptação microbiana pode ocorrer por contínuas exposições aos HAPs.

Especificamente falando sobre fungos Cerniglia (1997) faz um resumo com as considerações seguintes:

- a) Uma ampla variedade de fungos metabolizam os HAPs que possuem de dois a seis anéis aromáticos. Dentre as linhagens de fungos conhecidas pela sua capacidade degradadora desses compostos distinguem-se o zigomiceto *Cunninghamella elegans* os ascomicetos *Aspergillus niger* e *Penicillium* sp, os fungos da podridão branca *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, e *Bjerkander* e o fungo da podridão marrom, o basidiomiceto *Lentinus lepideus*.
- b) Os fungos não utilizam os HAPs como a única fonte de carbono e energia. Por isso, o meio deve ser suplementado com uma fonte de carbono que favoreça a degradação dos HAPs.
- c) O metabolismo inicial de degradação de HAPs por fungos que não pertencem aos basidiomicetos parece resultar apenas na oxidação dos mesmos; os HAPs, geralmente, não são mineralizados por esse tipo de fungos.
- d) Alguns fungos da podridão branca possuem a capacidade de romper os anéis aromáticos e mineralizar os HAPs.
- e) Geralmente os fungos não ligninílicos metabolizam os HAPs a dihidrodiois, fenóis e quinonas. Produtos de conjugação como glicosídeos, glicuronídeos, xilosídeos e sulfatos já foram também reportados. As vias metabólicas de conjugação conduzem à detoxificação, enquan-

to produtos de oxidação, como as quinonas, podem ser bioativas e tóxicas.

- f) Várias enzimas estão envolvidas na metabolização de HAPs: citocromo P-450, as enzimas extracelulares lignina peroxidase, manganês peroxidase e lacase.
- g) Os fungos não mineralizam ou metabolizam os HAPs tão rápido como as bactérias.
- h) A produção de intermediários poliidroxilados pode ser o passo limitante na degradação de HAPs por fungos.
- i) Além da mineralização dos HAPs, os fungos produzem compostos altamente solúveis em água, aumentando a sua reatividade química, que pode facilitar o ataque por parte de bactérias autóctones.
- j) A mineralização e/ou formação de resíduos que podem ligar-se a compostos húmicos, provenientes da degradação de HAPs, pode ser considerado um processo de detoxificação, uma vez que no segundo caso os derivados de HAPs podem se tornar indisponíveis e, em consequência, menos tóxicos para os humanos.

Apesar de existir uma susceptibilidade pré-definida ao ataque microbiano, nem sempre esse padrão é universal. No trabalho de Cooney *et al.* (1985) foi reportada uma degradação maior de naftalenos do que de hexadecanos, na presença de misturas de sedimentos aquíferos em lago de água doce. Ainda de forma análoga, Jones *et al.* *apud* Leahy e Colwell (1990) observaram uma extensa degradação de alquil aromáticos em sedimentos marinhos, antes de detectar quaisquer mudanças no perfil de n-alcanos em uma amostra de óleo cru testada. Contrariamente a o exposto acima, no trabalho de April *et al.* (2000) foi eviden-

ciada a degradação da fração alifática de óleo cru, constituída por n-alcenos com 12 a 26 átomos de carbono, enquanto que a degradação de aromáticos não foi observada. Resultado semelhante foi encontrado no trabalho de Chaîneau *et al.* (1999). Outros autores comentam que a degradação de HAPs, pela via microbiana, pode ser realizada tanto pelo emprego do HAP como fonte de carbono e energia, bem como por cometabolismo (co-oxidação). No cometabolismo os sistemas enzimáticos empregados para degradar hidrocarbonetos utilizados como substratos e, portanto, associados ao crescimento dos microrganismos também degradam hidrocarbonetos não associados ao crescimento microbiano (LEAHY e COLWELL, 1990).

A degradação de HAPs, em solo, é efetuada por bactérias que pertencem a um número limitado de grupos taxonômicos como o das *Sphingomonas*, *Burkholderia*, *Pseudomonas* e *Mycobacterium*, sendo que as *Sphingomonas* também estão amplamente distribuídas em ambientes não poluídos como nos sistemas de distribuição de água e em ambientes marinhos (ALBER *et al.*, 2000; KASTNER *et al.*, 1994; MUELLER *et al.*, 1997; BASTIAENS *et al.*, 2000; JOHNSEN *et al.*, 2002). A mineralização completa de HAPs de baixo peso molecular (dois a três anéis) tem sido reportada por vários autores (CERNIGLIA, 1984; MUELLER *et al.*, 1989, EFROYMSON e ALEXANDER, 1991). Porém, a mineralização de HPAs com quatro ou mais anéis benzênicos ocorre apenas por co-metabolismo de acordo com Mueller *et al.* (1990) e Heitkamp e Cerniglia (1989).

Em ambientes aquáticos os principais gêneros de bactérias y fungos encontrados são os seguintes: *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Nocardia*, *Cianobactérias*, *Bacillus*, *Beijerinckia*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Vibrio*, *Acinetobacter*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*,

*Flavobacterium, Candida, Rhodotorula y Sporobolomyces* (WILSON e JONES, 1993; [www.monografias.com/trabajos7/eflu/eflu.shtml](http://www.monografias.com/trabajos7/eflu/eflu.shtml)).

Numerosas espécies de fungos, tanto ligninolíticos, como não ligninolíticos apresentam a capacidade para oxidar HAPs. Em se tratando de fungos ligninolíticos esses microrganismos podem contribuir consideravelmente na transformação das moléculas de HAPs presentes no solo graças à ação da lignina peroxidase, de peroxidases dependentes de manganês e de lacases. Os basidiomicetos que degradam lignina, normalmente, não assimilam os HAPs como a única fonte de carbono, e exigem substâncias como a glicose para efetuar a degradação por meio de cometabolismo (SINGH, 2006 *apud* ANASTASI *et al.*, 2008), cuja degradação resulta na formação de quinonas, catalisadas pela ação das enzimas ligninolíticas extracelulares. Essas enzimas não são específicas e, por isso, podem oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos incluindo antraceno, benzo[a]pireno, naftaleno e pireno (MESTER e TIEN, 2000; HAMMEL, 1992 *apud* JHONSEN *et al.*, 2005; ANASTASI *et al.*, 2008). Dentre os fungos ligninolíticos, *Phanerochaete chrysosporium* tem recebido uma posição de destaque.

No que tange aos fungos não ligninolíticos os mais estudados são os do gênero *Cunninghamella*, sendo *Cunninghamella elegans* uma das espécies mais estudadas por apresentar uma grande capacidade na degradação de vários HPAs: acenafeno, fenantreno, antraceno, fluoreno, fluoranteno, criseno, pireno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, benz[a]antraceno e dibenzotiopeño (CERNIGLIA e GIBSON, 1979; JUHASZ e NAIDU, 2000).

Outro fungo não ligninolítico, referido em artigos científicos, é *T. harzianum*, pois, no trabalho de Mollea *et al.* (2005), os resulta-

dos mostraram que o fungo foi capaz de biodegradar o naftaleno em experimentos utilizando cultura líquida. Porém, não foi evidenciada a degradação do hidrocarboneto aromático, em microcosmo, quando cultivado diretamente em amostras de solo. Contudo, *P. chrysosporium*, nas mesmas circunstâncias, biodegradou os HAPs, tanto no meio líquido como nas amostras de solo, conduzindo a uma remoção de aproximadamente 600 mg kg<sup>-1</sup>.

Onze espécies de fungos com capacidade para degradar HPAs foram isolados de um solo contaminado e identificados como especificado na Tabela 6 (POTIN *et al.*, 2004).

**Tabela 6.** Fungos degradadores de HPAs

Classificação		
Deuteromicetos	Zigomicetos	Mastigomicetos
<i>Cladosporium sp.</i>		
<i>Coniothyrium sp.</i>		
<i>Doratomyces sp.</i>		
<i>Phialophora sp.</i>		
<i>Scedosporium sp.</i>	<i>Mucor sp.</i>	<i>Phytophthora sp.</i>
<i>Sphaeropsis sp.</i>		
<i>Stachybotrys sp.</i>		
<i>Fusarium sp.</i>		
<i>Trichoderma sp.</i>		

Fonte: Potin *et al.*, 2004.

O estudo da degradação foi executado para cada microrganismo com dois tipos de inoculo: com conídio e com micélio. Um incremento na degradação total de HPAs ocorreu com o

inoculo micelial. A melhor degradação foi obtida com *Coniothyrium sp.* (26,5%) e *Fusarium sp.* (27,5%), especialmente para HAPs com mais de três anéis aromáticos.

Fazendo um estudo combinado de bioaumento e bioestímulo Mancera-López *et al.* (2008) descobriram que *Rhizopus sp.*, *Penicillium funiculosum* e *Aspergillus sydowii* foram capazes de crescer numa mistura complexa de hidrocarbonetos de petróleo de elevado peso molecular, após sofrerem climatização em meio de cultura líquido. Os três fungos removeram, respectivamente, 36%, 30% e 17% mais HAPs do que quando o tratamento foi feito utilizando só o bioestímulo. Os autores salientam o fato de *Rhizopus sp.* e *A. sydowii* não terem sido reportados em artigos científicos como degradadores de HAPs.

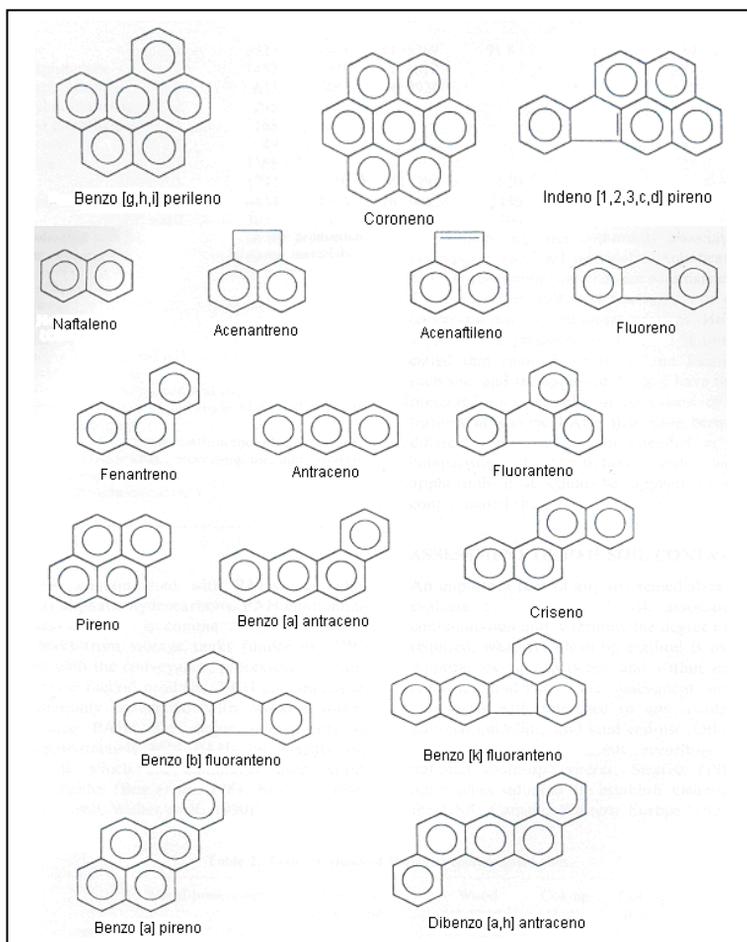
## 2.2 | Propriedades físicas de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Os estudos de degradação de HAPs começaram faz mais de 80 anos quando Sohgen e Stormer isolaram bactérias com capacidade de degradar compostos aromáticos empregados como fontes de carbono (ATLAS, 1981).

O termo HAP geralmente refere-se a hidrocarbonetos com dois ou mais anéis benzênicos dispostos de forma linear, angular ou agrupada (Figura 6). A degradação de HAPs por microrganismos está inversamente relacionada com o aumento do número de anéis e com a baixa solubilidade em água. Desta forma aqueles compostos com dois a quatro anéis são mais facilmente degradados do que aqueles que apresentam de cinco a seis anéis (ZAIDI e IMAN, 1999; JUHASZ e NAIDU, 2000; CONTE *et al.* 2001). Na Tabela 7, estão apresentados alguns tempos de biodegradação de HAPs e a sua relação com o

número de anéis que cada uma contém. Corroborando o anteriormente exposto. Os principais HAPs recomendados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para o monitoramento biológico são esses listados na mesma Tabela 7 por serem considerados os mais perigosos à saúde humana e ao meio ambiente, além de possuir capacidade de bioacumulação em cadeias alimentares.

A maior fonte de HAPs provém da combustão de matéria orgânica. Os HAPs são sintetizados naturalmente durante a formação geológica, ocorrendo sua liberação durante a queima de vegetação nas florestas. Os HAPs e os seus homólogos alquila, podem ser também derivados de precursores biogênicos durante a diagêneses (mudanças químicas e físicas pelas quais passam os sedimentos depois da deposição, compactação, cementação e recristalização) que resultam em litificação (YUAN *et al.*, 2000).



Fonte: Wilson e Jones, 1993.

**Figura 6.** Estruturas químicas dos HPA mais comuns

**Tabela 7.** Solubilidade de HPAs em água, número de anéis correspondentes e biodegradação

HAPs	Nº de anéis	Solubilidade em água (µg/L)	Biodegradação (semanas)
Naftaleno	2	31700,00	2,2-4,4
Acenaftileno	3	16100,00	-
Acenafteno	3	3930,00	-
Fluoreno	3	1980,00	-
Fenantreno	3	1290,00	4-18
Antraceno	3	73,00	-
Pireno	4	260,00	34-90
Fluoranteno	4	135,00	-
Benzo a antraceno	4	14,00	-
Criseno	4	2,00	-
Benzo [b] antraceno	5	1,5	-
Benzo [k] antraceno	5	0,80	-
Benzo [a] pireno	5	3,80	200-300
Dibenzo [a] antraceno	5	0,25	-
Benzo [g,h,i] perileno	6	0,19	-
Indeno [1,2,3-c,d] pireno	6	0,26	-

Fonte: Potin *et al.* (2004) e Del'Arco, 1999.

A liberação de HPAs no ambiente é comum em razão desses compostos estarem relacionados às combustões incompletas. A contaminação em locais industrializados está normalmente associada com a presença de HPAs, por causa dos derrama-

mentos e vazamentos de tanques usados para armazenar e transportar produtos derivados de petróleo, bem como por causa do seu próprio uso e disponibilidade. HAPs são também os constituintes principais de creosoto, uma mistura complexa para conservar madeira, que contem aproximadamente 85% em peso desses compostos. Por este motivo, a contaminação com HAPs é frequentemente associada com atividades de tratamento de madeira (LIEBEG e CUTRIGHT, 1999; SEMPLE *et al.*, 2001).

Em termos mundiais, a legislação ambiental existente sobre HAPs encontra-se, principalmente, nos Estados Unidos sob competência da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) e, na União Européia está vinculada à Comissão das Comunidades Européias e à Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea, a qual é utilizada por alguns órgãos ambientais brasileiros (JACQUES *et al.*, 2007). No Brasil, somente o Estado de São Paulo possui legislação que trata da contaminação do solo e das águas subterrâneas pelos HAPs. Nessa legislação, o naftaleno apresenta um Valor de Referência de  $0,2\text{mg kg}^{-1}$ , o que significa que, em concentrações iguais ou menores a esta, o solo pode ser considerado “limpo” e possível de ser utilizado para qualquer finalidade. O Valor de Intervenção indica que há riscos para a saúde humana e para o ambiente, sendo que a ultrapassagem desse valor em um volume de solo de  $25\text{m}^3$  ou em  $100\text{m}^3$  de água subterrânea impõem a necessidade de implementação na área avaliada de ações voltadas para a sua remediação. Para o naftaleno, o Valor de Intervenção é de  $15\text{mg kg}^{-1}$  em solos agrícolas, de  $60\text{mg kg}^{-1}$  em solos residenciais e de  $90\text{mg kg}^{-1}$  em solos industriais. Na água subterrânea, o valor de intervenção para este HAP é de  $100\text{mg L}^{-1}$  (CETESB).

### 2.3 | Efeito carcinogênico dos HPAs na saúde humana

Vários HAPs são carcinogênicos, e por isso representam uma preocupação no que tange à contaminação ambiental. Numerosos estudos têm revelado que compostos com um, dois e três anéis aromáticos são acentuadamente tóxicos, enquanto que os HAPs de alto peso molecular são considerados genotóxicos. Dados sobre a genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HAPs e seus derivados encontram-se na Tabela 8.

Dentre os HAPs, o benzo[a]pireno (BaP) é considerado um dos mais potentes compostos carcinogênicos e, como tal, é o mais estudado de todos. Isso se deve a que o BaP é capaz de produzir tumores em cobaias quando administrado via oral, por aplicações diretas na pele, inalação ou aplicação intra-traqueal, subcutânea e/ou intramuscular, intraperitoneal, intra-bronquial ou através da placenta.

O BaP é um HAP composto por cinco anéis, dispostos de forma agrupada, com baixa solubilidade aquosa ( $3,8 \mu\text{g/L}$ ), pressão de vapor na ordem de  $5,0 \times 10^{-7}$  torr, apresentando um coeficiente de partição octanol:água igual a 6,5, que sugere a preferência por fases não aquosas (LAUNEN *et al.*, 1995; JUHASZ e NAIDU, 2000).

De acordo com Sissino *et al.* (2003), há relação entre o mecanismo de carcinogênese e a estrutura molecular dos HPAs, o que faz com que os compostos tenham um potencial carcinogênico diferenciado.

**Tabela 8.** Carcinogenicidade (C), genotoxicidade (G) e mutagenicidade (M) de alguns HPAs

HAPs	C	G	M
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Benzofluorenos	I	I	?
Benzofluorantenos	S	I	+
Ciclopenta(cd)pireno	L	S	+
Benzo(a)antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Trifenileno	I	I	+
Benzo(e)pireno	I	L	+
Benzo(a)pireno	S	S	+
Perileno	I	I	+
Indeno(1,2,3-cd)pireno	S	I	+
Dibenzo(ac)antraceno	L	S	+
Dibenzo(ah)antraceno	S	S	+
Dibenzo(aj)antraceno	L	I	+
Benzo(ghi)perileno	I	I	+
Antantreno	L	I	+
Coroneno	I	I	+

**Tabela 8.** Carcinogenicidade (C), genotoxicidade (G) e mutagenicidade (M) de alguns HPAs (cont.)

HAPs	C	G	M
Dibenzo(ae)fluoranteno	L	N	
Dibenzopireno	S	I	+
2-nitronaftaleno	N	L	-
1-nitropireno	I	S	+
Dinitropireno			+

Fonte: Costa, 2001.

S = suficientes; I = insuficientes; L = limitados; N = não carcinogênico. Genotoxicidade foi avaliada por meio dos testes de deterioração do DNA; aberração cromossômica e mutagenicidade. Mutagenicidade (teste de Ames): + (positivo), - (negativo).

## 2.4 | Considerações gerais acerca dos derrames de óleo e de HAPs em água e solo

Quando o óleo é derramado no mar, forma-se uma película na superfície que sofre uma série de transformações físicas, químicas e biológicas, que podem contribuir para alterar as suas propriedades, o seu comportamento e a sua toxicidade. Dentre as transformações estão compreendidas o espalhamento, a evaporação, emulsificação, dissolução, fotoxidação e biodegradação (BOHEM *et al.*, 1982; GARRET *et al.*, 1998). Inicialmente, a evaporação, a dispersão e a emulsificação são as mais importantes. Mais tarde a biodegradação e a fotólise são as que ganham importância entre os processos que promovem transformações no óleo derramado.

A evaporação é um processo muito importante para a maioria de derramamentos de óleo cru. Em poucos dias, as frações

mais leves podem ser reduzidas em até 75% do seu volume inicial, os óleos médios em até 40% e os óleos pesados apenas em torno de 5% (FINGAS, 1997).

A dissolução do óleo em água corresponde a menos de 1% do volume de óleo derremado, devido ao baixo coeficiente de transferência de massa e à presença de uma pequena quantidade de compostos solúveis em água. Por outro lado, a fotoxidação aumenta a solubilidade do óleo por causa da formação de compostos oxigenados (KOROTENKO *et al.*, 2000).

As taxas de biodegradação de hidrocarbonetos não são fáceis de serem previstas por conta da diluição dos hidrocarbonetos, das variações inerentes à sua degradação (tipo e número de microrganismos) e de fatores nutricionais e concentração de oxigênio dissolvido (KOROTENKO *et al.*, 2000).

O óleo derramado na água tende a se espalhar e formar uma mancha de petróleo. Como resultado da ação do vento e das ondas formam-se emulsões de água em óleo e de óleo em água. A dispersão de hidrocarbonetos na coluna de água, na forma de uma emulsão de água em óleo, aumenta a área superficial do óleo e, portanto, a sua disponibilidade ao ataque microbiano. Por outro lado, as correntes marinhas, os ventos e as marés, aliados a condições ambientais favoráveis, provocam distorções da mancha de óleo, pois, acabam fragmentando e espalhando a referida mancha por uma área ainda maior.

A diferença chave da biodegradação de petróleo em ecossistemas aquáticos e terrestres, após um derramamento de petróleo, relaciona-se com a movimentação e distribuição de óleo, bem como com a presença de partículas no seio da suspensão, uma vez que cada uma afeta a natureza química e

física do óleo e, por conseguinte, a sua susceptibilidade à degradação microbiana. O derramamento de óleo no solo caracteriza-se por movimentos verticais, e não pela propagação horizontal com a mancha de petróleo.

A infiltração do óleo no solo previne as perdas por evaporação dos hidrocarbonetos voláteis, que podem ser tóxicos para os microrganismos. É citado que a presença de material particulado pode reduzir a toxicidade efetiva dos componentes do petróleo por meio de fenômenos como a absorção e adsorção. No entanto, a absorção e/ou adsorção de hidrocarbonetos em substâncias "húmicas", provavelmente contribui para a formação de resíduos persistentes (JUHASZ e NAIDU, 2000). A literatura reporta que há uma baixa mobilidade de hidrocarbonetos nos solos argilosos, salientando a permanência da fração mais viscosa na superfície, enquanto que a fração leve penetra mais profundamente. Dentre os hidrocarbonetos é reconhecido que: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno representam alguns dos que possuem maior mobilidade no solo (DEUEL e HOLLIDAY, 1997).

### 3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A biorremediação é uma prática que tem alcançando importância mundial, uma vez que o aumento da atividade industrial está degradando, cada vez mais, os ecossistemas naturais. O emprego de microrganismos conhecidos para o tratamento de rejeitos potencialmente tóxicos é uma prática habitual em alguns países desenvolvidos.

A biorremediação é uma forma natural de degradação de compostos químicos e a forma por meio da qual se reciclam os nutrientes nos ambientes naturais.

A contaminação do solo tem-se tornado uma das preocupações ambientais, uma vez que, geralmente, a contaminação interfere no ambiente global da área afetada (solo, águas superficiais e subterrâneas, ar, fauna e vegetação), podendo mesmo estar na origem de problemas de saúde pública.

Os sistemas biológicos geralmente utilizados na biorremediação são microrganismos e plantas. No entanto, a biodegradação com microrganismos é a opção mais freqüentemente empregada. Os microrganismos são capazes de degradar a maioria de compostos contaminantes para suprir as suas necessidades energéticas e de crescimento. Em alguns casos, os microrganismos utilizam as mesmas vias metabólicas normalmente destinadas ao seu crescimento e obtenção de energia para degradação de moléculas contaminantes. Nesses Casos, conhecidos como cometabolismo, os microrganismos não se beneficiam diretamente. Desta forma, os pesquisadores lançam mão das capacidades mostradas pelos microrganismos e as exploram na biorremediação.

Dentre os microrganismos, os fungos destacam-se como degradadores em potencial na ausência de nutrientes, indicando que a carência nutricional (principalmente no que tange às fontes de nitrogênio) encontrada no local da contaminação pode se tornar um estímulo à produção dos sistemas enzimáticos por eles produzidos. Esses microrganismos contam, ainda, com a possibilidade de degradação quando os contaminantes encontram-se em baixas concentrações, o que seria uma tarefa bem mais complicada para as bactérias, uma vez que a biodegradação está atrelada a um gradiente de concentração.

A biodegradação completa conduz a uma detoxificação dos produtos contaminantes revertendo em água e dióxido de carbono. Por outro lado, a degradação incompleta produz a geração de subprodutos, que podem ser tão ou mais tóxicos que o seu precursor. Neste caso, seria válido realizar um estudo da viabilidade da aplicação da biorremediação em tais sistemas, para evitar um problema ainda maior. Contudo, a cinética microbiana é de tal forma dinâmica que os produtos liberados por alguns microrganismos podem servir de alimento para outros, e assim os poluentes são transformados em compostos progressivamente mais simples.

Provavelmente, o cometabolismo é o modo pelo qual os fungos filamentosos degradam boa parte dos elementos persistentes e/ou recalcitrantes, utilizando mecanismos ainda não completamente elucidados. A falta de compreensão das vias metabólicas de transformação desses subprodutos representa um empecilho no entendimento da degradação, quanto ao benefício trazido pelos microrganismos.

Desta forma, o estudo da degradação de hidrocarbonetos de petróleo e de HAPs por fungos filamentosos se mostra muito

promissora, e espera-se que a sua aplicação seja amplamente adotada e estabelecida, favorecendo assim o processo de biorremediação e a diminuição do impacto ambiental.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBER, T.; CASSIDY, M. B.; ZABLOTOWICZ, R. M.; TREVORS, J. T.; LEE, H. (2000) Degradation of p-nitrophenol and pentachlorophenol mixtures by *Sphingomonas sp.* UG30 in soil perfusion bioreactors. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**. 25: 93-99.
- ANASTASI, A.; VARESE, G. C.; BOSCO, F.; CHIMIRRI, F.; MARCHISIO, V. F. (2008) Bioremediation potential of basidiomycetes isolated from compost. **Bioresource Technology**, no prelo. Disponível em: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
- APRIL, T.M.; FOGHT, J.M.; CURRAH, R.S. (2000). Hydrocarbon degrading filamentous fungi isolated from flare pit soil in northern and western Canada. **Canadian Journal of Microbiology**, 46: 38-49.
- ARAÚJO, F. S. M. e LEMOS, J. L. S. (2002) **Isolamento e identificação de fungos degradadores de petróleo**. In: X Jornada de Iniciação Científica, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT.
- ATLAS, R. M. (1981) Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. **Microbiology Review**, 45: 180-209.
- BASTIAENS, L.; SPRINGAEL, D.; WATTIAU, P.; HARMS, H.; DE WACHTER, R.; VERACHTERT, H.; DIELS, L. (2000) Isolation of adherent polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-degrading bacteria using PAH sorbing carriers. **Appl. Environ. Microbiol.** 66: 1834-1843.
- BENNETT, J. W. e FAISON, B. D. (1997) Use of fungi in Biodegradation. In: Christon J., Hurst, J. (Eds). **Manual of Environmental Microbiology**. Washington D.C: ASM Press, 758-765 p.
- BONAVENTURA C.; JOHNSON F.M. (1997) Healthy environments for healthy people: Bioremediation today and tomorrow. **Environmental Health Perspectives**, 105: 5-20.
- BOUCHEZ, M.; BLANCHET, D.; HAESELER, F.; VANDECASTEELE, J.P. (1996) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans

- l'environnement. **Revue de l'Institut français du pétrole**, 51:797-828.
- BOHEM, P. D.; FLEST, D. L.; MACKAY, D.; PATERSON, S. (1982) Physical-Chemical Weathering of Petroleum Hydrocarbons from the Ixtoc I Blowout: Chemical Measurements and a Weathering Model. . **Environ. Sci. Technol.** 16: 498-505.
- CAMERON M. D.; TIMOFEEVSKI S.; AUST S. D. (2000) Enzymology of *Phanerochaete chrysosporium* with respect to the degradation of recalcitrant compounds and xenobiotics. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 54:751-758.
- CERNIGLIA, C. E.; GIBSON, D. T. (1979) Oxidation of Benzo[a]pyrene by the Filamentous Fungus *Cunninghamella elegans*. **The Journal of Biological Chemistry**, 254: 12174-12180.
- CERNIGLIA, C. E. (1984) Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Advances in Applied Microbiology**, 30: 31-71.
- CERNIGLIA, C. E. (1992) Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Biodegradation**, 3: 351-368.
- CERNIGLIA, C. E. (1997) Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, 19: 324-333.
- CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Disponível em: [www.cetesb.sp.gov.br/Solos/areas\\_contaminadas/relacao\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solos/areas_contaminadas/relacao_areas.asp)
- CHAÎNEAU, C.H.; MOREL, J.; DUPONT, J.; BURY, E. e OUDOT, J. (1999) Comparison of the fuel oil biodegradation potential of hydrocarbon-assimilating microorganisms isolated from a temperate agricultural soil. **The Science of the Total Environment**, 227: 237-247.
- CONTE, P.; ZENA, A.; PILIDIS, G.; PICCOLO, A. (2001) Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by

- soil treatment with humic substances. **Environmental Pollution**, 112: 27-31.
- COONEY, J. J., SILVER, S. A.; BECK, E. A. (1985) Factors influencing hydrocarbon degradation in three freshwater lakes. **Microbial Ecology**, 11: 127-137.
- COSTA, A. F. (2001) **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: determinação de 1-hidroxipireno urinário**. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 80 p. Disponível em: [portaldeseres.cict.fiocruz.br/pdf/FIOCRUZ/2001/costaafm/capa.pdf](http://portaldeseres.cict.fiocruz.br/pdf/FIOCRUZ/2001/costaafm/capa.pdf)
- DAVIES, J. S.; WESTLAKE, D. W. S. (1979) Crude oil utilization by fungi. **Canadian Journal of Microbiology**, 25: 146-156.
- DEL'ARCO, J. P. (1999) **Degradação de hidrocarbonetos por bactérias e fungos em sedimento arenoso**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 171 p.
- DEUEL, L. E.; HOLLIDAY, G. H. (1997) In: **Soil remediation for the petroleum extraction industry**. Penn Well, 2<sup>nd</sup> Ed., Tulsa, USA, 242 p.
- EFROYMSON, R. A.; ALEXANDER, M. (1991) Biodegradation by an Arthrobacter Species of Hydrocarbons Partitioned into an Organic Solvent. **Applied and Environmental Microbiology**, 57:1441-1447.
- ESPÍRITO SANTO, L. S. (2002) **Biodegradabilidade de óleo diesel por microorganismos nativos da areia da praia de Suape-PE e predição de um modelo relacionado ao derramamento do poluente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco. 84 p.
- FERNANDES, F. M., ALCÂNTARA, G. Z. (1998) **Biorremediação de solos - estado da arte**. In: Anais da II Reunião Nacional de Microbiologia Aplicada ao Meio Ambiente.

- FINGAS, M. F. (1997) Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: I. the relationship between evaporation rate and time. **Journal of Hazardous Materials**, 56: 227-236.
- GALLEGO, J. L. R.; MARTÍN, J. S. (2003) Biorremediación. Aspectos tecnológicos y aplicación al vertido del *Prestige*. In: Macías, F. (Ed). **Industria y Minería**, 351: 17-22.
- GARRETT, R. M.; PICKERING, I. J.; HAITH, C. E.; PRINCE, R. C. (1998) Photooxidation of Crude Oils. **Environ. Sci. Technol.** 32: 3719-3723.
- HEITKAMP, M. A.; CERNIGLIA, C. E. (1989) Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by a mycobacterium sp. in microcosms containing sediment and water from a pristine ecosystem. **Applied and Environmental Microbiology**, 55: 1968-1973.
- JACQUES, R. J. S.; BENTO, F.M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. (2007) Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, 37: 1192-1201.
- JOHNSEN, A. R.; WINDING, A.; KARLSON, U.; ROSLEV, P. (2002) Linking of micro-organisms to phenanthrene metabolism in soil by analysis of <sup>13</sup>C-labelled cell-lipids. **Appl. Environ. Microbiol**, 68: 6106-6113.
- JOHNSEN, A. R.; WICKB, L. Y.; HARMS, H. (2005) Principles of microbial PAH-degradation in soil. **Environmental Pollution**, 133: 71-84.
- JUHASZ, A. L.; NAIDU, R. (2000) Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 45: 57-88.
- KASTNER, M.; BREUER-JAMMALI, M.; MAHRO, B., (1994). Enumeration and characterization of the soil micro.ora from hydrocarbon-contaminated soil sites able to mineralize polycyclic hydrocarbons (PAH). **Appl. Microbiol. Biotechnol**, 41, 267-273.

- KOROTENKO, K. A.; MAMEDOV, R. M.; MOOERS, C. N. K. (2000) Prediction of the dispersal of oil transport in the Caspian sea resulting from a continuous release. **Spill Science and Technology Bulletin**, 6: 323-339.
- LAUNEN, L.; PINTO, L.; WIEBE, C.; KIEHLMANN, E.; MOOR, M. (1995) The oxidation of pyrene and benzoalpyrene by nonbasidiomycete soil fungi. **Canadian Journal of Microbiology**, 41: 477-488.
- LEAHY, J. G.; COLWELL., R. R. (1990) Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. **Microbiological Reviews**, 54: 305-315.
- LIEBEG, E. W.; CUTRIGHT, T. J. (1999) The investigation of enhanced bioremediation through the addition of macro and micro nutrients in a PAH contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 44: 55-64.
- MANCERA-LÓPEZ, M. E.; ESPARZA-GARCÍA, F.; CHÁVEZ-GÓMEZ, B.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R.; SAUCEDO-CASTAÑEDA, G.; BARRERA-CORTÉS, J. (2008) Bioremediation of an aged hydrocarbon-contaminated soil by a combined system of biostimulation–bioaugmentation with filamentous fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 61: 151–160.
- MARTÍN, J. S.; GALLEGO, J. L. R. (2003) Fundamentos y aspectos microbiológicos - Biorremediación. In: Macías, F. (Ed). **Industria y Minería**, 351: 12-16.
- MESTER, T.; TIEN, M. (2000) Oxidation mechanism of ligninolytic enzymes involved in the degradation of environmental pollutants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 46 51-59.
- MOLLEA, C.; BOSCO, F.; RUGGERI, B. (2005) Fungal biodegradation of naphthalene: microcosms studies. **Chemosphere**, Disponible en: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
- MUELLER, J. G.; CHAPMAN, P. J.; PRITCHARD, P. H. (1989) Creosote contaminated sites. **Environmental Science and Technology**, 23: 1197- 1201.

- MUELLER, J. G.; CHAPMAN, P. J.; BLATTMAN, B. O.; PRITCHARD, P. H. (1990) Isolation and characterization of a fluoranthene utilising strain of *Pseudomona paucimobilis*. **Applied and Environmental Microbiology**, 56: 1079- 1086.
- MUELLER, J. G.; DEVEREUX, R.; SANTAVY, D. L.; LANTZ, S. E.; WILLIS, S. G.; PRITCHARD, P. H. (1997) Phylogenetic and physiological comparisons of PAH-degrading bacteria from geographically diverse soils. **Antonie van Leeuwenhoek**, 71: 329-343.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. (2000) Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HAPs) e seus derivados nitrados (NHAPs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, 23: 765-773.
- POTIN, O.; RAFIN, C.; VEIGNIE, E. (2004) Bioremediation of an aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soil by filamentous fungi isolated from the soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 54: 45 – 52.
- PRINCE, R. C.; VARADARAJ, R.; FIOCCO, R. J.; LESSARD R. R. (1999). Bioremediation as an oil spill response tool. **Environmental Technology**, 20:891-896.
- REICHE, A. P. e LEMOS, J. L. S. (2006) **Estudo do potencial de degradação de petróleo de linhagens de fungos isoladas de solo nordestino**. In: XIV Jornada de Iniciação Científica, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT.
- SALANITRO, J. P. (2001) Bioremediation of petroleum hydrocarbons in soil. **Advances in Agronomy**, 72: 53-105
- SEMPLE, K. T.; REID, B. J.; FERMOR, T. R. (2001) Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. **Environmental Pollution**, 112: 269-283.
- SISINNO, C. L. S.; PEREIRA NETTO, A. D.; DO REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. V. (2003) Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco poten-

cial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Cadernos de Saúde Pública**, 19 no. 2 Rio de Janeiro. Disponível em: [www.scielosp.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102-311X2003000200035](http://www.scielosp.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2003000200035)

WILSON, S. C.; JONES, K. C. (1993) Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. **Environmental Pollution**, 88: 229-249.

YUAN, S. Y.; WEI, S. H.; CHNG, B. V. (2000) Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture. **Chemosphere**, 41: 463-468.

[www.monografias.com/trabajos7/eflu/eflu.shtml](http://www.monografias.com/trabajos7/eflu/eflu.shtml). Pesquisado em: 26/09/01.

[www.e-escola.pt/site/topico.asp?topico=376&canal=5](http://www.e-escola.pt/site/topico.asp?topico=376&canal=5). Pesquisado em: 11/06/2008.

ZAIDI, B. R.; IMAM, S. H. (1999) Factors Affecting Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Phenanthrene in the Caribbean Coastal Water. **Marine Pollution Bulletin**, 38: 737-742.

## Séries CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2007, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

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

### Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

**STA-45 – Emprego de Fungos Filamentosos na Biorremediação de Solos Contaminados por Petróleo: Estado da Arte.** Sabrina Dias de Oliveira, Judith Liliana Solórzano Lemos e Claudia Afonso Barros, 2008.

**STA-44 - Neutralização de Emissão de Gases de Efeito Estufa: um Indicador de Desenvolvimento Sustentável nas Responsabilidades Socioambiental Empresarial e Individual.** Eraldo José Brandão, Luis Gonzaga Santos Sobral, Ana Claudia Nioac de Salles e Sueli Mello Braga, 2008.

**STA-43 - Revisão acerca da Utilização de Microrganismos na Biorremediação de Rejeitos Industriais Contendo Metais Pesados.** Judith Liliana Solórzano Lemos, Marion Cony Carlos, Yaci Pira-Tatá Maria Marcondes Farias e Ronaldo Luiz Correa dos Santos, 2008.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ  
Geral: (21) 3867-7222  
Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233  
Telefax: (21) 2260-2837  
E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)  
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

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

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.