



BioGeoTec
Consultoria e Soluções Ambientais



GlobalEnviron
Group

Biodegradação: aspectos teóricos e aplicações

Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas
eduardo@biogeotec.com.br

Uma perspectiva histórica

- Os Romanos – tratamento de esgotos
- A descoberta de degradadores de hidrocarbonetos
- A descoberta de degradadores de agrotóxicos
- A descoberta de microrganismos destoxicantes de metais



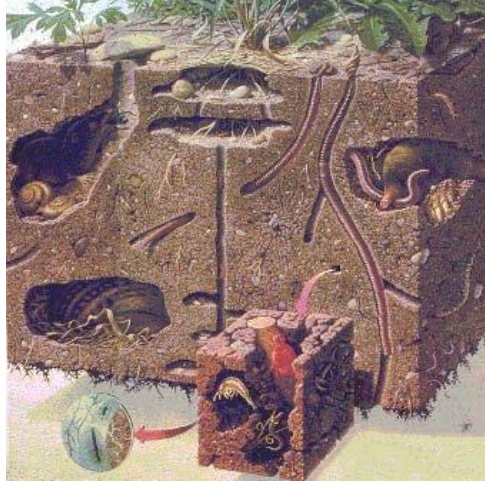
GlobalEnviron
Group

Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



BioGeoTec
Consultoria e Soluções Ambientais

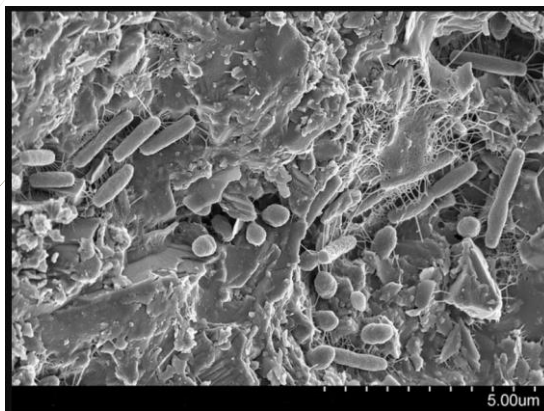
A diversidade biológica dos solos



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



A diversidade biológica dos solos



Comunidade natural de bactérias crescendo sobre um grão de areia. Imagem tomada por microscopia eletrônica de varredura.



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Importância dos Microrganismos do solo

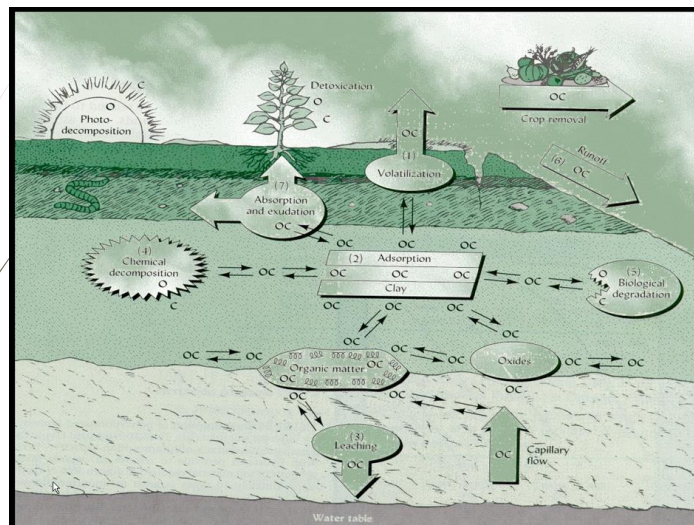
- Formação do solo
- Biofertilizantes
- Controle biológico de doenças e pragas
- Fonte de genes para a engenharia genética
- Ciclagem de nutrientes
- Degradação de poluentes



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Entendo o comportamento ambiental de poluentes



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Definições

* Degradação:

- “conversão de uma molécula orgânica em outras de menor energia”
- “processo de alteração na estrutura molecular, transformando uma substância em componentes menores ou mais simples por meios bióticos ou abióticos”
- “perda de atividade ou desaparecimento do xenobiótico”
- “Toda e qualquer transformação estrutural que uma molécula orgânica natural ou xenobiótica pode sofrer, por meios biótico ou abiótico, resultando na perda de sua atividade original”

* Biotransformação ou biodegradação:

- “degradação parcial de uma molécula orgânica mediada por organismos ou enzimas livres”
- “transformação biológica de um composto químico orgânico para outra forma, sem se referir a extensão”



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Definições

* Mineralização:

“conversão completa de uma molécula orgânica em compostos inorgânicos e biomassa”

* Remediação:

- “Conjunto de tecnologias adotadas para redução ou eliminação de compostos perigosos ao ambiente”

* Biorremediação:

- “Conjunto de tecnologias que empregam processos biológicos isoladamente ou associados a técnicas de engenharia para redução ou eliminação de compostos perigosos ao ambiente”



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biodegradação

Principais reações bioquímicas envolvidas no metabolismo microbiano de pesticidas:

- Reações oxidativas
- Reações redutivas
- Reações hidrolíticas
- Reações sintéticas (conjugação e condensação ou polimerização)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biodegradação

Processos de transformação microbiana:

- Catabolismo
- Comatabolismo
- Polimerização ou conjugação
- Acumulação
- Efeitos secundários de atividade microbiana



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biodegradação associada ao crescimento microbiano: O catabolismo

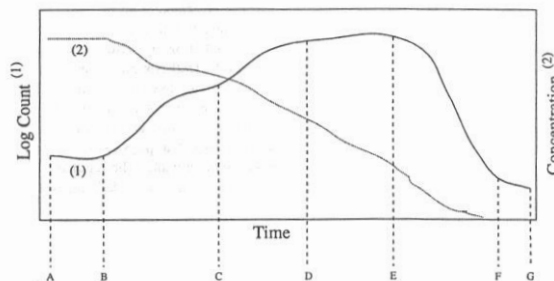
- * Microrganismos utilizam moléculas orgânicas como fonte de C e energia para produção de biomassa
- * Biodegradação associada ao crescimento resulta em mineralização
- * C-orgânico é convertido em CO_2 e componentes celulares



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Biodegradação associada ao crescimento microbiano



- A - Contaminant introduction (spill occurs, etc.); lag phase begins
- B - Acclimation complete, nutrients available, log growth & degradation begin
- C - Second nutrient addition, continued growth & degradation
- D - Growth stabilized, stationary phase, active and brisk remediation
- E - Food source depleting, bacterial count declines as death phase begins
- F - Remediation complete, biomass degenerates, population stabilizes
- G - Endpoint of project with clean site

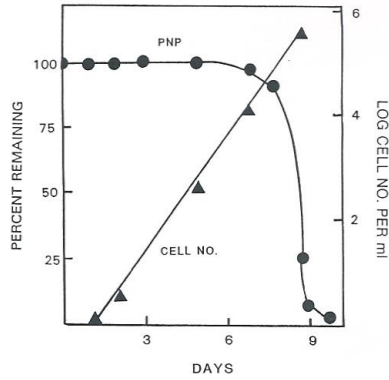
Dinâmica do crescimento microbiano e degradação de contaminante em uma Biodegradação Ideal



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Biodegradação associada ao crescimento microbiano



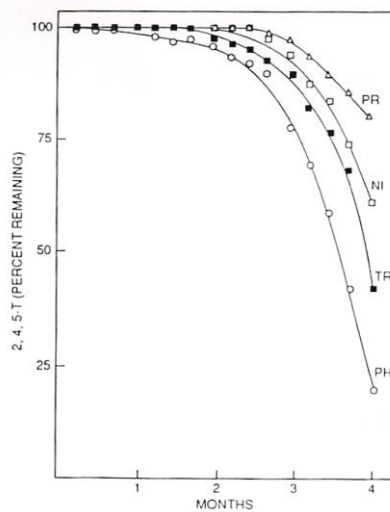
Bactérias utilizam 4-nitrofenol como fonte de C para produção de biomassa, em esgoto com 2 mg L^{-1} de 4-nitrofenol



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Aclimatação, Adaptação ou Fase Lag



Degradação de 2,4,5-T em diferentes solos



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Causas do período de aclimação

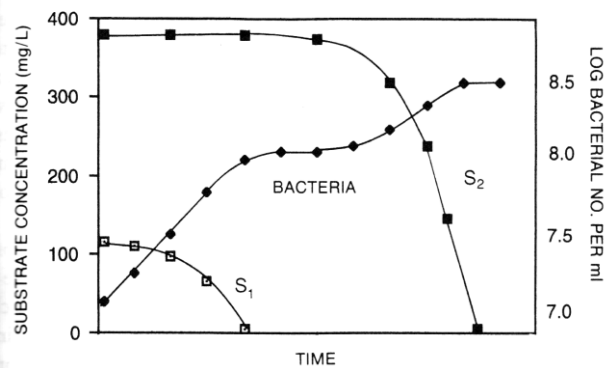
- * Proliferação de pequenas populações
- * Presença de compostos ou concentrações tóxicas
- * Predação por protozoários
- * Seleção de novos genótipos
- * Diauxia
- * Indução da síntese de enzimas



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Causas do período de aclimação



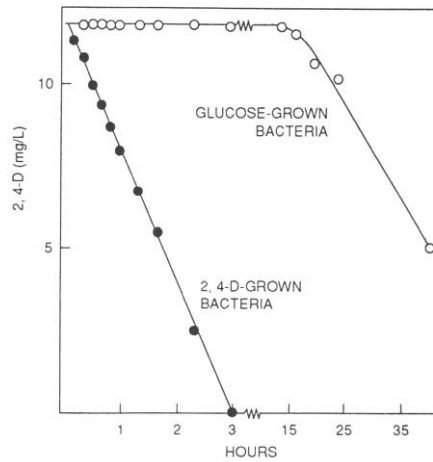
Diauxia



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Causas do período de aclimatação



Indução da síntese de enzimas



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Degradação Acelerada

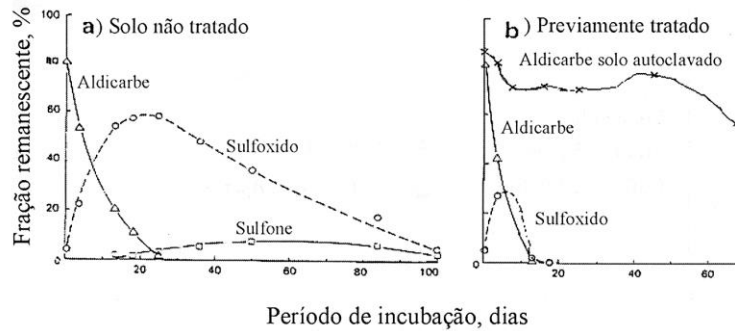


Figura 6.14. Desaparecimento do aldicarbe e formação e degradação de seus produtos de oxidação em solo nunca tratado e previamente tratado com o produto (Smitt e et al., 1987).



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Cometabolismo

- * Degradação de uma molécula orgânica por microrganismos incapazes de utilizá-la como fonte de energia. A população metabolicamente ativa não obtém benefícios nutricionais do substrato cometabolizado.
- * Exemplos: DDT; 2,4,5-T; fenol; PCBs



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Cometabolismo

Razões para sua ocorrência:

- * Enzimas iniciais geram produtos não metabolizáveis por outras enzimas;
- * Produtos gerados inibem atividade enzimática subsequente ou suprimem crescimento microbiano;
- * Necessidade de um segundo substrato para promover uma reação específica (ex.: doador de elétron)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Adsorção x degradação

- * Redução da biodisponibilidade
- * Formação de resíduos ligados

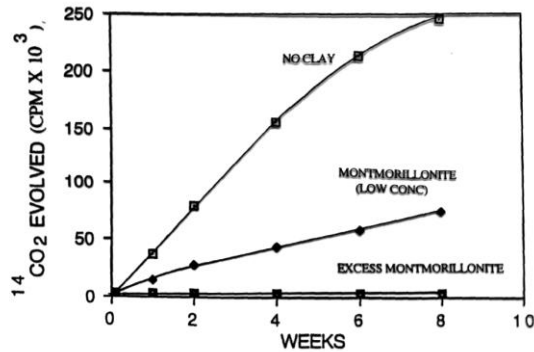


FIG. 8.1 Mineralization of ¹⁴C-labeled diquat in nutrient solutions with or without clay. (Reprinted with permission from Weber and Coble, 1968.)

- * Efeitos estimulantes à biodegradação

Surfactantes x degradação

- * Aumento da solubilidade
- * Redução do contato bactéria-contaminante

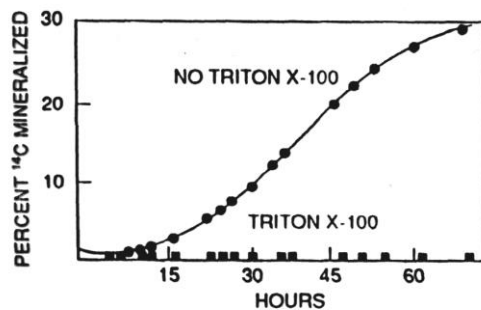
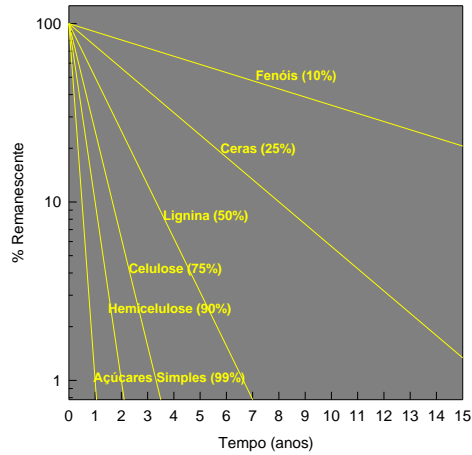


FIG. 9.6 Effect of Triton X-100 on the mineralization by *Arthrobacter* sp. of hexadecane dissolved in heptamethylnonane. (From Efrøymson and Alexander, 1991. Reprinted with permission from the American Society for Microbiology.)

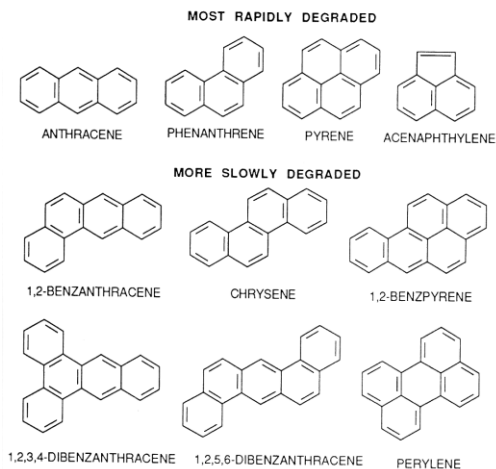
Taxa de biodegradação depende da complexidade da molécula



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Taxa de biodegradação depende da complexidade da molécula

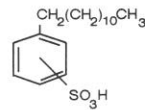
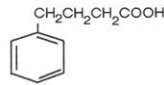
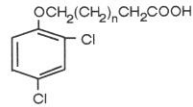


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo

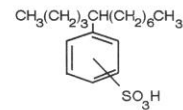
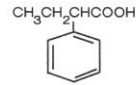
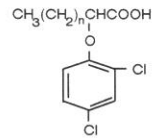


Taxa de biodegradação depende da complexidade da molécula

RAPIDLY
DEGRADED



SLOWLY
DEGRADED



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



BioGeoTec
Consultoria e Soluções Ambientais

Biodegradabilidade de hidrocarbonetos

Biodegradabilidade



Alcanos $\text{C}_{10}-\text{C}_9$
Alcanos $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ cadeia linear
Gases C_2-C_4
Alcanos C_5-C_9
Alcanos até C_{12} ramificados
Alcenos C_3-C_{11}
Alcenos ramificados
Aromáticos
Cicloalcenos

Especificidade



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



BioGeoTec
Consultoria e Soluções Ambientais

Condições para que ocorra biodegradação

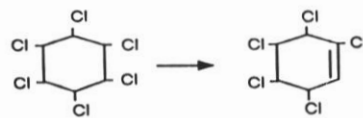
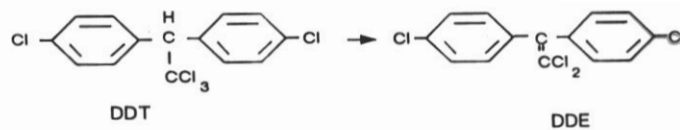
- * Existir enzimas necessárias para biodegradação (microrganismo ativo ou enzima no solo)
- * Microrganismo ou enzima devem estar presentes no ambiente contendo a molécula a ser degradada
- * A molécula deve estar acessível à enzima
- * Se a enzima for extracelular, a região de ligação à molécula deve estar exposta
- * Se a enzima for intracelular, a molécula deve penetrar através da membrana plasmática
- * As condições ambientais devem ser favoráveis ao crescimento do microrganismo envolvido na degradação e à atividade enzimática



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Destoxificação



LINDANE

2,3,4,5,6,-PENTA-
CHLORO-1-CYCLOHEXENE



FIG. 4.3 Dehalogenations that represent detoxications.



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Ativação



Degradação de aldrin em dieldrin.

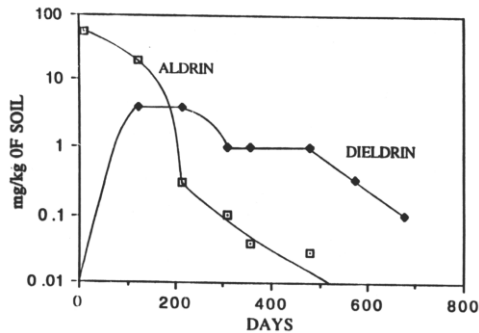


FIG. 5.3 Epoxidation of aldrin in soil leading to dieldrin. (Reprinted with permission from Singh *et al.*, 1991.)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Recalcitrância

O que define a recalcitrância de um composto?

- * Sorção de compostos, microrganismos e enzimas
- * Características edafo-climáticas desfavoráveis
- * Não existência de enzimas de degradação
- * Impermeabilidade da célula microbiana
- * Cometa-bolismo
- * A estrutura molecular do composto
- * A sua toxicidade



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biodegradação: Aplicações

- * Suporte a ferramentas de predição comportamental
- * Tratamento de efluentes industriais
- * Tratamento de resíduos sólidos
- * Remediação de áreas contaminadas

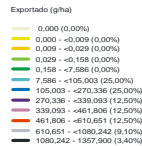
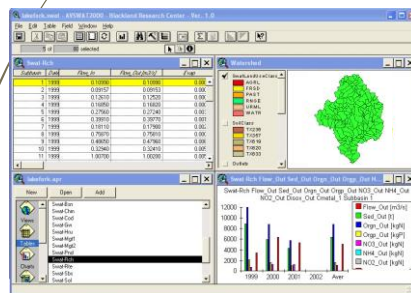
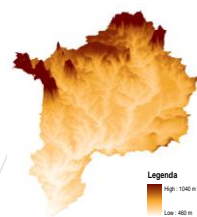


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Suporte à predição:

Gestão de fontes difusas de poluição em Bacias Hidrográficas

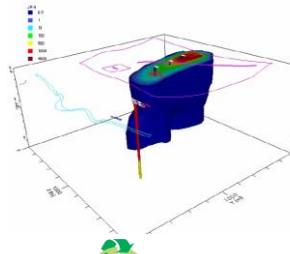
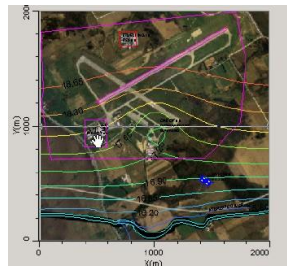
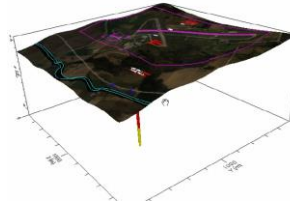
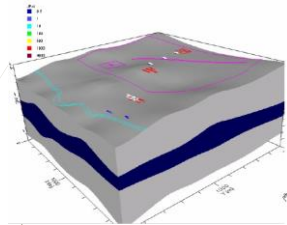


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Suporte à predição:

Modelamento de plumas de contaminantes

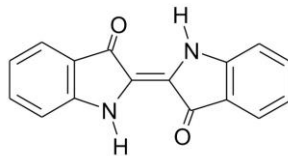


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Tratamento de Efluentes Industriais:

Degradação de corantes têxteis



indigo

- * Brasil é 7º maior produtor têxtil mundial
- * SP possui aproximadamente 1950 indústrias
- * Problemas ambientais
 - Metabólitos reativos
 - Turbidez nas águas superficiais
 - Difícil degradação



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Tratamento de Efluentes Industriais: Descoloração de corantes têxteis



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Tratamento de Efluentes Industriais: Descoloração de corantes têxteis



KAMIDA, H.M. (2004)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Tratamento de Efluentes Industriais:

Descoloração de corantes têxteis

Descoloração
(biodegradação)
(ação de enzimas ligninolíticas)



Metabólitos secundários



Produtos tóxicos e ou
mutagênicos



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Tratamento de Efluentes Industriais:

Degradação de vinhaça



- * Resíduo ácido (pH 4,0 a 4,8)
- * Alta DBO (42.000 a 100.000 mg/L) e DQO (10.000 a 210.000 mg/L)
- * Odor forte
- * Coloração escura devido a melanoidinas
- * Elevado conteúdo mineral (K, Ca e Mg)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Tratamento de Efluentes Industriais:

Degradação de vinhaça



Degradação de vinhaça em meio sintético para fungos

FERREIRA, L.F.R. (2009)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Tratamento de Efluentes Industriais:

Degradação de vinhaça

Caracterização do resíduo

Parâmetros	Vinhaça 100%	Vinhaça tratada
pH (20°C)	3,95	5,34
DQO (mg L ⁻¹)	42.000	7.240
DBO (mg L ⁻¹)	11.310	2.795
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	5.969	204
Condutividade elétrica (µS/cm)	8.630	7.070
N total (mg L ⁻¹)	70	112
K (mg L ⁻¹)	2.272	2.093
P (mg L ⁻¹)	200	29
Mg (mg L ⁻¹)	290	220
Na (mg L ⁻¹)	< 50	442
Ca (mg L ⁻¹)	460	140
Índice de fenóis (mg L ⁻¹)	1,1	0,02

FERREIRA, L.F.R. (2009)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Tratamento de Efluentes Industriais: Degradação de vinhaça

Toxicidade de vinhaça pura e tratada

Tratamentos	<i>P. subcapitata</i>	<i>D. magna</i>	<i>D. similis</i>	<i>H. attenuata</i>	
	CL ₅₀	CL ₅₀	CL ₅₀	CL ₅₀	CE ₅₀
Vinhaça pura	1,58	3,59	2,21	2,25	2,05
Vinhaça tratada	14,91	65,95	21,02	17,68	12,03

Valores expressos em percentagem (% v/v)

Hydra attenuata



Daphnia magna

FERREIRA, L.F.R. (2009)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Aamos

Tratamento de resíduos sólidos:

Compostagem



Eng. Agr.

Tratamento de resíduos sólidos:

Compostagem

- * Controle da umidade
- * Controle da temperatura
- * Adequação da Relação C/N

Relação C/N/P/S e disponibilidade de nutrientes

Relação			Imobilização (I) / Mineralização (M)	Disponibilidade
C/N	C/P	C/S		
>30	>300	>400	I > M	Diminuída
20-30	200-300	200-400	I = M	Inalterada
<20	<200	<200	I < M	Aumentada

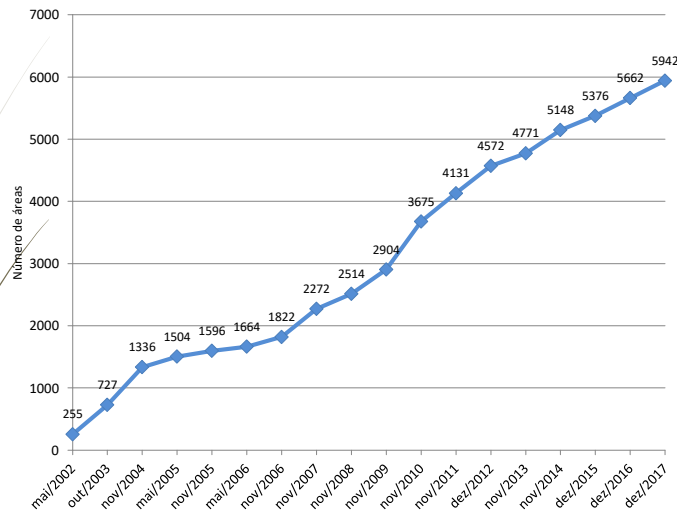


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Remediação de áreas contaminadas

Evolução do número de áreas contaminadas cadastradas no Estado de São Paulo

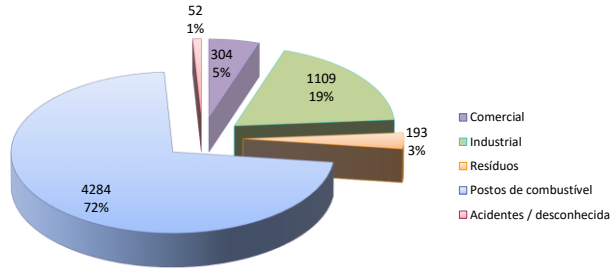


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Remediação de áreas contaminadas

Distribuição de áreas contaminadas no Estado de São Paulo por atividade
- dezembro 2017 - TOTAL: 5942 áreas

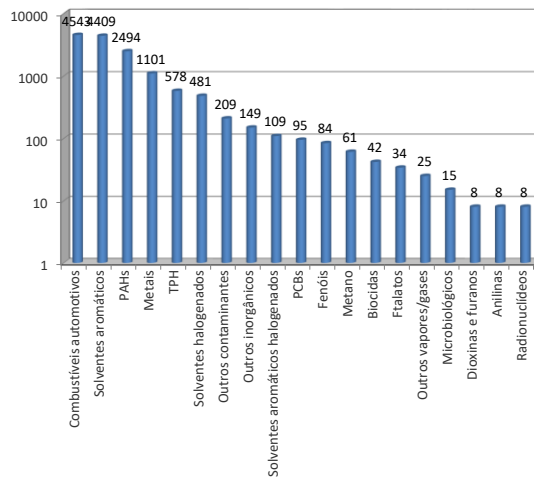


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Remediação de áreas contaminadas

Grupos contaminantes em áreas contaminadas no Estado de São Paulo
- dezembro 2017 -

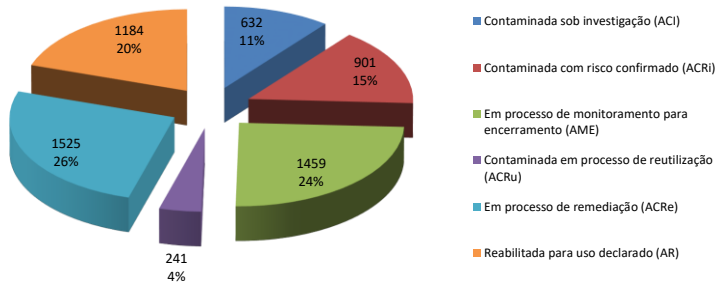


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Remediação de áreas contaminadas

Distribuição de áreas contaminadas no Estado de São Paulo quanto a classificação - dezembro 2017 -

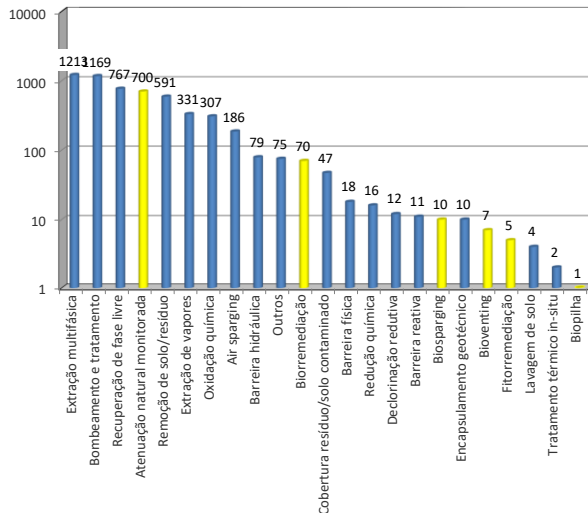


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Remediação de áreas contaminadas

Técnicas de remediação implantadas em áreas contaminadas no Estado de São Paulo - dezembro 2017 -



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biorremediação

☞ **Técnicas ex-situ (on-site ou off-site)**

- Land farming
- Biopilha
- Biorreatores
- Biodegradação fúngica
- Biofilmes

☞ **Técnicas in situ (Bioaumento vs. Bioestímulo)**

- Tratamento de solo ou *land treatment*
- Biodegradação fúngica
- Biorremediação melhorada de solo e aquífero
- Fitorremediação
- Bioventilação ou *Bioventing*
- *Bioslurping* (extração associada a injeção de ar e/ou nutrientes)
- Atenuação natural monitorada

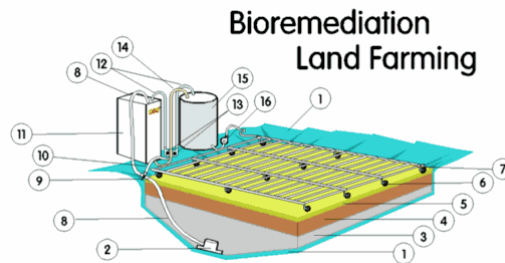


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biorremediação

Landfarming



- * Resíduos sólidos com elevado conteúdo de C
- * Suplementação de N e P
- * Suplementação de O₂
- * Técnica de baixo custo
- * Requer grandes áreas
- * Demanda tempo para remediação (meses)
- * Utilizado pelas petroquímicas brasileiras



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biorremediação

Landfarming



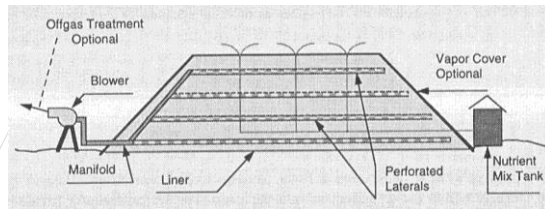
Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Consultoria e Soluções Ambientais

Biorremediação

Biopilha



- * Variação para solos de elevada resistência física
- * Aplicado para situações que requerem maior controle



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Consultoria e Soluções Ambientais

Biorremediação

Biorreatores



- * A tecnologia do controle total
- * Aplicado a resíduos líquidos
- * Células microbianas em suspensão ou imobilizadas
- * Diversas configurações existentes



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



BioGeoTec
Consultoria e Soluções Ambientais

Biorremediação

Biorreatores



- * Degradação de PCE em Reator Horizontal de Leito Fixo (RHLF)
- * Uso de consórcio microbiano imobilizado
- * Degradação estratificada



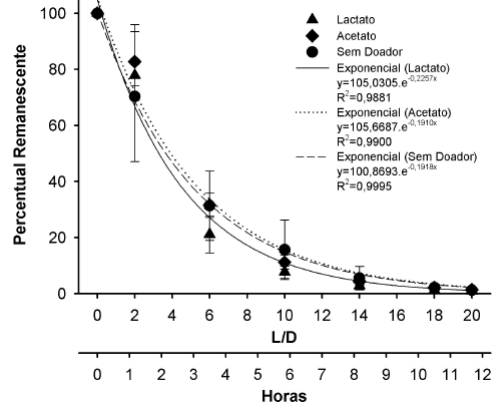
Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



BioGeoTec
Consultoria e Soluções Ambientais

Biorremediação

Biorreatores

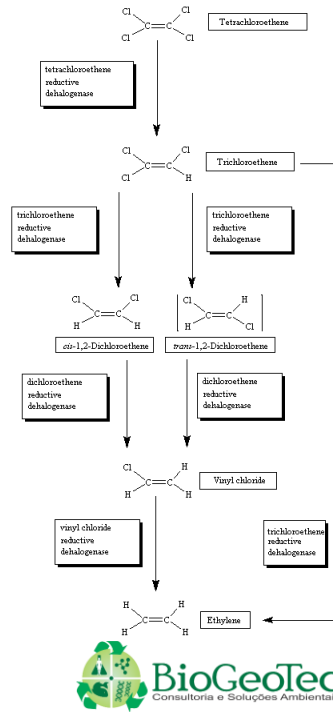


Degradação de PCE em RHLF

ARMAS, R.D. (2008)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biorremediação

Biorreatores



- * Biorreator para crescimento de microbiota selecionada de sítio contaminado (Processo BiogeoTec/Microbiol)



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biorremediação

Biorreatores



* Injeção de inóculo enriquecido em poços de injeção (Processo BiogeoTec/Microbiol)

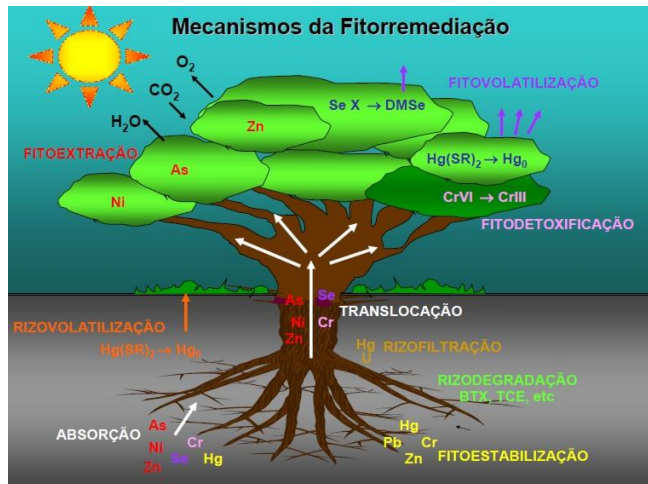


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Aimas



Biorremediação

Fitorremediação



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Aimas



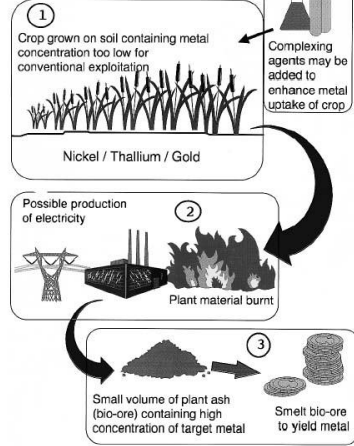
Biorremediação

Fitorremediação



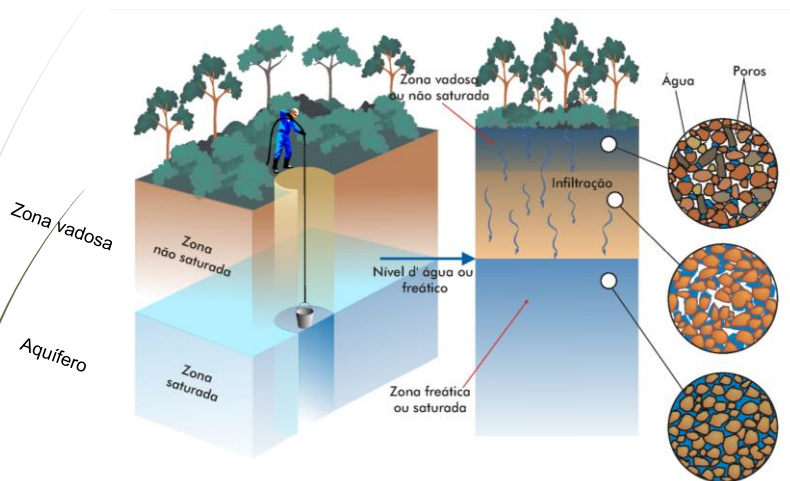
Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo

THE PHYTOMINING OPERATION



Biorremediação

Bioventing

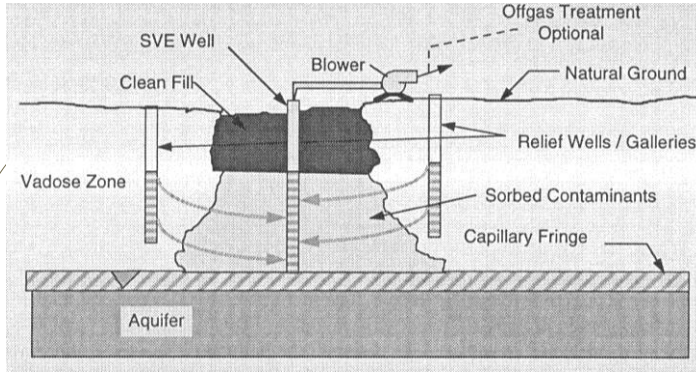


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Biorremediação

Bioventing

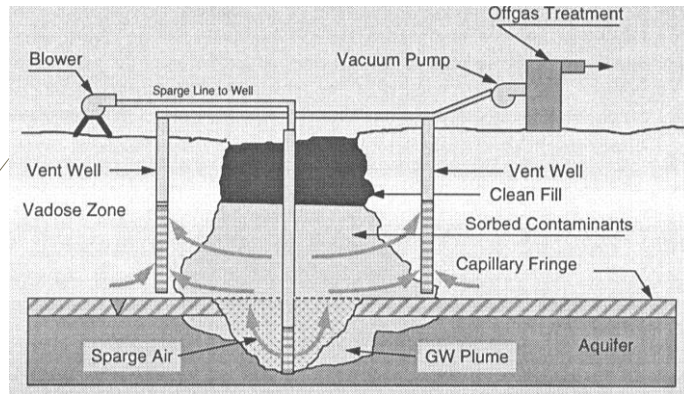


Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Biorremediação

Biosparging



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Biorremediação

Bioestímulo: Oxidação



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biorremediação

Bioaumento: inoculantes

Ineficiência de inoculações na degradação de xenobióticos

- * Limitação de nutrientes: N, P, O₂
- * Supressão por predadores e parasitas (protozoários, bacteriófagos, espécies produtoras de enzimas líticas)
- * Deficiência em movimentação da bactéria inoculada
- * Utilização de fontes alternativas de C
- * [] do xenobiótico abaixo do limiar de biodegradação



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Armas



Biorremediação

Bioaumento: inoculantes

Ineficiência de inoculações na degradação de xenobióticos

- * Concentração elevada do xenobiótico (toxicidade)
- * Retenção do xenobiótico (baixa ação do microrganismo)
- * Presença de substâncias tóxicas no meio
- * Necessidade de cometabólitos
- * Temperatura, pH, salinidade
- * Toxinas



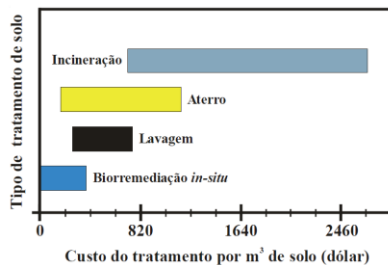
Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Biorremediação

Vantagens da Biorremediação:

- * Possibilidade de ser executada no local contaminado, dispensando transporte de contaminantes
- * Mais econômica que as técnicas convencionais
- * Eliminam permanentemente a contaminação e não simplesmente a transfere para outros meios
- * Boa aceitação da opinião pública
- * Podem ser associadas com outros métodos químicos ou físicos de tratamento, como SVE, para acelerar a remediação



Biorremediação

Limitações da Biorremediação:

- * Diversas substâncias não são suscetíveis à biodegradação (metais pesados, radionuclídeos, alguns organoclorados)
- * Formação de metabólitos tóxicos ou mais persistentes
- * Processos biológicos são frequentemente muito específicos, dependentes de múltiplos fatores condicionantes
- * Manutenção do inóculo em níveis adequados
- * A área pode demandar manutenção e/ou monitoramento contínuo por longo tempo
- * A taxa de degradação é sensível às condições do meio
- * Dificuldade de aplicação em solos argilosos ou com baixa permeabilidade (biorremediação eletrocinética)
- * É menos eficiente em períodos menores de tempo, com maior demanda de tempo para atingir as metas de remediação
- * Requer maior conhecimento técnico



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



Bibliografia recomendada

- ALEXANDER, M. Biodegradation and bioremediation. 2.ed., 1999.
- KING, R.B. et al. Practical Environmental Bioremediation: the field guide. 1997.
- STEGMANN, R. Treatment of contaminated soil: fundamentals, analysis, applications. 2001.
- WISE, D.L. et al. Bioremediation of contaminated soils. 2000.
- WISE, D.L. & TRANTOLO, D.J. Remediation of hazardous waste contaminated soils. 1994.



Eng. Agr., Dr. Eduardo Dutra de Azevedo



