



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

JOSÉ KLEBER SOUSA OLIVEIRA JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DE INTERMEDIÁRIOS NA DEGRADAÇÃO
DE BENZENO SOB CONDIÇÕES ANAERÓBIAS E MICROAERÓBIAS**

FORTALEZA

2017

JOSÉ KLEBER SOUSA OLIVEIRA JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DE INTERMEDIÁRIOS NA DEGRADAÇÃO
DE BENZENO SOB CONDIÇÕES ANAERÓBIAS E MICROAERÓBIAS**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- O47a Oliveira Júnior, José Kleber Sousa.
Avaliação da interferência de intermediários na degradação de benzeno sob condições anaeróbias e microaeróbias / José Kleber Sousa Oliveira Júnior. – 2017.
45 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino.
1. benzeno. 2. tratamento anaeróbio e microaeróbio. 3. benzoato. 4. tol. 5. fenol. I. Título.
- CDD 628
-

JOSÉ KLEBER SOUSA OLIVEIRA JÚNIOR

AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DE INTERMEDIÁRIOS NA DEGRADAÇÃO DE
BENZENO SOB CONDIÇÕES ANAERÓBIAS E MICROAERÓBIAS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 19/12/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino (Orientador)

Universidade Federal do Ceará

Prof. Me. João Paulo da Silva Siqueira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

A Deus.

Aos meus pais, Kleber e Norbélia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todos os dias da minha vida e pela força, coragem e proteção dadas por Ele para que eu conseguisse correr atrás deste objetivo.

Aos meus pais Kleber e Norbélia, por todo os ensinamentos compartilhados e pelo carinho e amor dados ao longo de minha vida.

Ao meu irmão Manoel Victor, pelo companheirismo e pelo meu crescimento como ser humano. Tamo junto, Vitim.

Aos meus familiares, pelas alegrias e pelos bons momentos compartilhados em família.

Ao Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino, pela excelente orientação, pelo apoio e pela paciência.

Ao companheiro de laboratório João Paulo, pelos conhecimentos compartilhados e pelo suporte na produção deste trabalho.

Aos meus companheiros de curso, pela amizade, pelos conselhos, pelos bons momentos que tivemos tanto dentro quanto fora da universidade.

Aos meus professores da graduação, especialmente os do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelos conhecimentos compartilhados durante essa importante etapa da minha vida.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a interferência da adição de diferentes compostos intermediários (fenol, benzoato e tolueno) na remoção de benzeno em reator metanogênico sob condições anaeróbias e microaeróbias. O experimento em fluxo contínuo foi realizado em um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *up-flow anaerobic sludge blanket*), em escala laboratorial, com um volume útil de 2,2 L e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 h, alimentado com uma água contaminada com benzeno (~4,2 mg/L). Em algumas etapas operacionais, o reator foi microaerado, junto à tubulação de alimentação, com ar sintético (20% O₂:80% N₂) a uma vazão de 1 mL/min. A adição de intermediários (~4,3 mg/L cada) influenciou negativamente a degradação de benzeno, sendo o benzoato o intermediário que apresentou maior interferência e o fenol o que menos interferiu. Com exceção das etapas com adição de benzoato, a aplicação de microaeração aumentou as eficiências médias de remoção do benzeno e de seus intermediários. Todos os intermediários tiveram eficiências de remoção maiores que a do benzeno nas suas respectivas etapas, indicando que o benzeno é um composto mais recalcitrante do que esses compostos. A volatilização de benzeno foi negligenciável durante todo o experimento, sugerindo que a remoção desse composto era realizada, principalmente, por atividade microbiológica. Finalmente, o reator apresentou uma boa estabilidade com relação ao pH, à alcalinidade e à remoção de DQO durante todo o experimento, sugerindo que as modificações operacionais não impactaram negativamente o processo de digestão anaeróbia.

Palavras-chave: benzeno; fenol; benzoato; tolueno; tratamento anaeróbio; tratamento microaeróbio.

ABSTRACT

The present work had the objective of evaluating the interference of the addition of different intermediate compounds (phenol, benzoate and toluene) in the removal of benzene in a methanogenic reactor under anaerobic and microaerobic conditions. The continuous-flow experiment was carried out in a lab-scale up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, with a working volume of 2.2 L and a hydraulic retention time (HRT) of 24 h, fed with benzene-contaminated water (~4.2 mg/L). In some operational stages, the reactor was microaerated, at the feeding line, with synthetic air (20% O₂: 80% N₂) at a flow rate of 1 mL/min. The addition of intermediates (~4.3 mg/L each) negatively influenced benzene degradation, being benzoate the intermediate which presented the highest interference and phenol which interfered the least. With the exception of the stages to which benzoate was added, the microaeration application increased the average removal efficiencies of benzene and its intermediates. All intermediates had removal efficiencies greater than those of benzene at their respective stages, indicating that benzene is a more recalcitrant compound than these compounds. Benzene volatilization was negligible throughout the experiment, suggesting that the removal of this compound was mainly performed by microbiological activity. Finally, the reactor showed good stability with respect to pH, alkalinity and COD removal throughout the experiment, suggesting that the operational modifications did not negatively impact the anaerobic digestion process.

Keywords: benzene; phenol; benzoate; toluene; anaerobic treatment; microaerobic treatment.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação das águas subterrâneas por hidrocarbonetos aromáticos do petróleo e seus derivados tem sido um grande problema ambiental no mundo todo atualmente. Geralmente, essa contaminação é resultante de ruptura de tubulações, vazamentos em tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis e acidentes durante o transporte de petróleo ou de seus derivados. Entre os hidrocarbonetos aromáticos do petróleo, o benzeno é um dos contaminantes mais prejudiciais e cancerígenos, além de ser altamente solúvel em água (MOSMERI *et al.*, 2017).

O benzeno, geralmente, representa menos de 2% da composição do petróleo, mas ele é importante, pois é considerado o composto mais tóxico e persistente do petróleo. Sua estrutura e forma dificultam sua oxidação e sua consequente degradação. Pesquisas apontam que compostos como tolueno, etilbenzeno e xileno, hidrocarbonetos também presentes no petróleo, degradam-se naturalmente em sistemas de águas subterrâneas, enquanto o benzeno é um composto mais recalcitrante. De fato, acredita-se que a degradação do benzeno pode ser inibida na presença de outros hidrocarbonetos, como o tolueno (JOHNSON *et al.*, 2003).

Além disso, no Brasil, etanol é adicionado à gasolina (20-25%, em volume) de forma a minimizar a dependência de importações de petróleo e atenuar as emissões atmosféricas automotivas prejudiciais. Entretanto, isso pode agravar o problema de contaminação de aquíferos subterrâneos, já que o etanol pode exercer um efeito de co-solvência, aumentando a solubilidade em água dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno xileno) e, conseqüentemente, resultando em concentrações mais elevadas (CORSEUIL *et al.*, 2011).

O processo de degradação de um composto orgânico é definido como a alteração estrutural da molécula mediada abioticamente ou biologicamente, resultando na formação de novos compostos ou metabólitos. A taxa de degradação é importante e depende de inúmeros fatores, incluindo a estrutura química do composto, a concentração do hidrocarboneto no ambiente, a densidade e a variedade adequada da população microbiana, a disponibilidade de nutrientes, a presença de outros compostos que podem interferir diminuindo a degradação, a temperatura da água subterrânea e a quantidade de oxigênio presente no solo (BRAHUSHI *et al.*, 2017).

Os BTEX representam um alto risco para a saúde humana e para os ecossistemas. As várias técnicas de tratamento de águas subterrâneas contaminadas com BTEX incluem métodos físicos, químicos e biológicos. Destes, a biorremediação é a mais popular, porque

possui baixo custo e simplicidade operacional, além de ser ambientalmente correta. No entanto, a biorremediação dos BTEX em alta concentração nas águas subterrâneas, geralmente, é limitada pela toxicidade destes compostos e pela baixa concentração de oxigênio dissolvido nas águas subterrâneas (LIN *et al.*, 2017).

A degradação microbiana do benzeno ocorre facilmente em condições aeróbias por uma grande variedade de bactérias, já que esse processo é bastante favorável energeticamente. No entanto, esse hidrocarboneto, muitas vezes, persiste como contaminante em ambientes sedimentares, pois as condições anaeróbias prevalecem. Embora seja considerado um dos compostos mais recalcitrantes em ambientes anaeróbios, as evidências coletadas nas duas últimas décadas por alguns pesquisadores indicam que a degradação do benzeno pode ocorrer em condições anaeróbias, tendo sido demonstrada em condições metanogênicas e ligada à redução de diferentes aceptores de elétrons, como sulfato, nitrato, Fe(III) e Mn(IV) (CERVANTES *et al.*, 2011).

As etapas enzimáticas responsáveis pela ativação do benzeno na ausência de oxigênio molecular não são totalmente compreendidas, mas, pelo menos, três mecanismos possíveis foram discutidos: a hidroxilação em fenol, a metilação em tolueno e a carboxilação direta no intermediário aromático benzoato (WEELINK; VAN EEKERT; STAMS, 2010). O fenol e o tolueno podem, subsequentemente, ser transformados em benzoato e coenzima A formando benzoil-CoA. Sob condições metanogênicas, todos os três intermediários foram observados (MASUMOTO *et al.*, 2012)

A literatura reporta que a adição de baixas concentrações de oxigênio pode favorecer a degradação inicial do benzeno, pois, sob condições microaeróbias, alguns microrganismos podem utilizar o oxigênio para introduzir um ou mais grupos hidroxila no anel aromático através das enzimas mono-oxigenases ou dioxigenases (monohidroxilação e di-hidroxilação, respectivamente) como nas rotas aeróbias clássicas, ativando bioquimicamente os hidrocarbonetos aromáticos, para sua posterior clivagem por meio de rotas metabólicas anaeróbias (FUCHS, 2008).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a interferência da adição de diferentes compostos intermediários (fenol, benzoato e tolueno) na remoção de benzeno em reator metanogênico sob condições anaeróbias e microaeróbias.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar e comparar a remoção de benzeno sob condições anaeróbias e microaeróbias.

Avaliar e comparar a remoção de benzeno na presença dos intermediários fenol, benzoato e tolueno sob condições anaeróbias e microaeróbias.

Avaliar e comparar a remoção dos intermediários fenol, benzoato e tolueno sob condições anaeróbias e microaeróbias.

Monitorar a volatilização de benzeno sob condições anaeróbias e microaeróbias.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Benzeno

O benzeno é um dos principais hidrocarbonetos aromáticos. Ele é encontrado no petróleo e, conseqüentemente, em seus derivados. Ele pode entrar em contato com o meio ambiente por meio da ação antrópica, através do derramamento de óleo cru, queima de combustíveis fósseis ou vazamentos em tanques de combustíveis, ou de forma natural, através da fumaça de incêndios florestais ou através da percolação do petróleo. Anualmente, grandes quantidades desse composto impactam tanto ambientes aeróbios quanto anaeróbios, tais como aquíferos, corpos hídricos superficiais, solos e sedimentos terrestres e marinhos (FOGHT, 2008).

Os postos de combustíveis são fontes significativas de contaminantes derivados do petróleo para o meio ambiente. O escoamento proveniente desses postos de combustíveis é composto por óleo de motor, derramamentos de gasolina, aditivos para combustíveis, lubrificantes, fluidos hidráulicos e deposição de exaustão seca de automóveis. É prática comum a utilização de separadores água-óleo para coletar o escoamento das águas residuárias dos postos de combustíveis, antes destas se juntarem às tubulações de águas pluviais ou esgotamento sanitário. Falhas nesses separadores, escoamento e infiltração direta dos derivados do petróleo presentes nos postos de combustíveis e, principalmente, vazamentos em tanques de armazenamento de combustíveis subterrâneos são as principais causas de contaminação das águas de lençóis freáticos com benzeno e outros compostos aromáticos (ALVES *et al.*, 2017).

O benzeno causa câncer em animais, havendo vários estudos que demonstram que esse composto causa tumores em ratos e camundongos, incluindo linfoma, neoplasia hemolifolicular, todos os tipos de leucemia e câncer de boca, pulmão, pele, cavidade nasal, estômago, glândula mamária, ovário e útero (KARAULOV *et al.*, 2017; MALTONI, 1983; MALTONI; SCARNATO, 1979; MALTONI *et al.*, 1985; 1987).

A exposição dos seres humanos ao benzeno pode causar leucemia e câncer de pulmão, fígado, linfoma, estômago, esôfago, nasofaringe e intestino (MEHLMAN, 1992). O benzeno é classificado como cancerígeno devido ao dano persistente à medula óssea e ao risco de alterações neoplásicas que levam à leucemia mieloide (HEIBATI *et al.*, 2017).

Os BTEX têm grandes efeitos no sistema nervoso central e são importantes na epidemiologia de alterações respiratórias. O limite de qualidade estabelecido para a água

potável, de acordo com a EPA (*Environmental Protection Agency*) e a Portaria nº 2914 de 2011 do Ministério da Saúde para o benzeno é 5 µg/L (ES'HAGHI; EBRAHIMI; HOSSEINI, 2011; MS, 2011).

O benzeno, junto com o tolueno, o etilbenzeno e os isômeros do xileno (BTEX), são mais solúveis que a maioria dos outros compostos da gasolina. Por isso, são usados, frequentemente, como indicadores de contaminação por gasolina. A solubilidade em água a 25 °C do benzeno é 1785,5 mg/L, do tolueno é 532,6 mg/L, do m-xileno é 161,5 mg/L, do o-xileno é 171,5 mg/L, do p-xileno é 181,6 mg/L e do etilbenzeno é de 161,5 mg/L (FARHADIAN *et al.*, 2008).

A alta mobilidade desses hidrocarbonetos nos sistemas solo-água é relacionada ao baixo coeficiente de participação octanol-água deles, o que leva a uma absorção lenta do solo e, conseqüentemente, uma preferência pelo transporte na água, favorecendo a contaminação dos aquíferos, uma vez que migram rápido nesse meio (NAKHLA, 2003).

Esses compostos, geralmente, aparecem em baixas concentrações nas águas superficiais, devido a sua volatilidade. Porém, eles podem ser encontrados em concentrações mais elevadas nas águas subterrâneas, sendo considerados um dos principais contaminantes desse recurso e, portanto, incluídos como compostos a serem avaliados na qualidade da água (MAZZEO *et al.*, 2010).

3.2 Detecção e quantificação do benzeno

Existem diversas técnicas para a determinação de benzeno e dos demais compostos monoaromáticos em meio aquoso. Uma das técnicas bastante utilizadas é a extração por *headspace* (HS), acoplado ou não a um sistema de microextração em fase sólida (MEFS), seguida pela análise com cromatografia gasosa (ARAMBARRI *et al.*, 2004; BIANCHIN *et al.*, 2012; CARNEIRO *et al.*, 2014; FIRMINO, 2013; MENÉNDEZ *et al.*, 2000; ZHOU *et al.*, 2012). O destaque dessa técnica em comparação com as demais se dá, principalmente, aos baixos limites de detecção obtidos, da simplicidade do ponto de vista instrumental, além de os procedimentos dispensarem o uso de solventes extratores e manipulação excessiva da amostra (HELENO *et al.*, 2010).

Devido à necessidade de se analisar esses compostos em baixas concentrações, pois eles são extremamente voláteis, estes são isolados da matriz ambiental, analisados por cromatografia gasosa (CG) (*gas chromatography*, GC) e detectados por ionização em chama (DIC) (*flame ionization detector*, FID), espectrometria de massas (EM) (*mass spectrometry*,

MS), detector de captura de elétrons (DCE) (*electron capture detector*, ECD) ou detector de fotoionização (*photoionization detector*, PID). Porém, os métodos analíticos mais sensíveis recorrem a processos de pré-concentração. É muito raro se encontrar uma pesquisa publicada para a determinação de BTEX em água com injeção direta da amostra por causa dos baixos limites de detecção exigidos na análise e devido às desvantagens desse processo, como possíveis interferências causadas pelo efeito de matriz e pela não compatibilidade da água com a maioria das fases estacionárias das colunas capilares utilizadas para a separação dos compostos por CG (CAVALCANTE *et al.*, 2010; KUBINEC *et al.*, 2005; ZWANK *et al.*, 2002).

A extração por *headspace* é simples e envolve o equilíbrio termodinâmico das fases aquosas e gasosas das substâncias voláteis da amostra em um frasco termostático fechado. A fase gasosa, que contém as substâncias voláteis, é injetada na coluna de cromatografia gasosa e analisada sem a influência de matriz (SAKATA *et al.*, 2004).

Existem duas abordagens principais para a amostragem do *headspace*: estática (*static headspace*, S-HS) e dinâmica (*dynamic headspace*, D-HS). A amostragem por *headspace* estático é simples, fácil de se automatizar e confiável, mas limitada por fatores de concentração de analito relativamente baixos. Já a amostragem por *headspace* dinâmico é caracterizada pela flexibilidade e altos fatores de concentração de analito, mas requer tecnologias mais complexas e dispendiosas. Além disso, é menos facilmente aplicada às análises quantitativas (LIBERTO *et al.*, 2017).

A extração por *headspace* estática é uma das mais importantes técnicas de separação de amostras para a cromatografia gasosa. A facilidade de preparação da amostra, a automação e a sensibilidade do instrumento tornam a extração por *headspace* estática a técnica de escolha para a análise de compostos voláteis em uma ampla gama de concentrações e tipos de amostras, desde parte por milhão (ppm) a porcentagem e em líquidos ou sólidos. Desde o desenvolvimento dos primeiros sistemas automatizados, há quase 30 anos, e o desenvolvimento da teoria e dos fundamentos por químicos analíticos, a extração por *headspace* estático é usada rotineiramente por cientistas de diferentes disciplinas (SNOW; BULLOCK, 2010).

3.3 Remoção dos compostos aromáticos

Tendo em conta os efeitos muito prejudiciais dos compostos orgânicos voláteis sobre o meio ambiente e sobre os seres vivos, os governantes de várias partes do mundo estão

implementando padrões ambientais muito rigorosos sobre esses compostos. Conseqüentemente, existe uma necessidade urgente de desenvolver metodologias eficientes capazes de minimizar ou eliminar o efeito prejudicial desses compostos. As técnicas convencionais de tratamento, como absorção, adsorção, combustão e condensação, possuem algumas desvantagens, como altos custos financeiros de implantação, operação e manutenção, alto consumo de energia, dificuldade de manipular poluentes em baixas concentrações e produção de subprodutos tóxicos. Recentemente, os processos de tratamento biológicos, que usam a capacidade natural dos microrganismos de degradar poluentes em produtos menos nocivos e utilizar o carbono contido nesses compostos tóxicos, são considerados uma alternativa atrativa (EL-NAAS; ACIO; TELIB, 2014).

Existem diferentes métodos para a remoção de compostos monoaromáticos de águas contaminadas. As técnicas de tratamento podem ser físicas, químicas e biológicas. Além disso, esses métodos podem ser subdivididos em tecnologias de remediação *ex situ* e *in situ*. A remediação *ex situ* também é referida como o método “*pump and treat*” (bombeamento e tratamento). Nessa técnica, a água subterrânea contaminada é bombeada para a superfície usando uma série de poços de extração, tratada e depois reutilizada ou reinjetada no solo. A remediação *in situ* ocorre quando o tratamento do poluente é realizado no próprio local de contaminação. (FARHADIAN *et al.*, 2008). A Tabela 3.1 relaciona alguns exemplos de tecnologias físicas, químicas e biológicas para a remediação *in situ* e *ex situ* de águas subterrâneas contaminadas por compostos monoaromáticos.

Tabela 3.1 – Técnicas de remediação disponíveis para águas contaminadas com compostos aromáticos oriundos do petróleo.

Categoria	Tecnologias <i>in situ</i>	Tecnologias <i>ex situ</i>
Físicos	- Eletrorremediação - Barreira de contenção hidráulica - <i>Air sparging</i>	- Eletrodiálise - Air Stripping - Adsorção em carbono ou zeólita - Filtração por membranas
Químicos	- Injeção de compostos químicos oxidantes (O ₃ , O ₂ , H ₂ O ₂ , Cl ₂)	- Remediação por fotocatalise (nanopartículas de TiO ₂ /UV) - Coagulação, floculação e precipitação - Aplicação de compostos químicos oxidantes (O ₃ , O ₂ , H ₂ O ₂ , Cl ₂)
Biológicos	- Biorremediação <i>in situ</i> (atenuação natural, bioestimulação)	- Biorremediação <i>ex situ</i> (biorreatores aeróbios e anaeróbios)

Fonte: Farhadian *et al.*(2008)

3.3.1 Processos físicos e químicos

A remediação física é o processo de reversão ou parada dos danos ao meio ambiente usando tecnologias físicas, como eletrorremediação, aquecimento por micro-ondas, *air sparging*, *air stripping* e adsorção em carbono ou zeólitas. Em estudos recentes, a aplicação dessas técnicas *in situ* foi muito utilizada para controlar a poluição do solo e melhorar a qualidade das águas subterrâneas e do ambiente aquático (SAMUELSSON *et al.*, 2015; ZHU *et al.*, 2016).

A remediação eletrocinética é um método de remediação que emprega diretamente baixos níveis de corrente elétrica entre eletrodos devidamente distribuídos (ânodos e cátodos) em cada lado da massa de solo contaminada com óleo, formando um campo elétrico em toda a área. Isso forma um gradiente de tensão potencial que faz com que o meio líquido flua, preferencialmente, em direção ao cátodo enquanto arrasta o contaminante junto do fluido (SRI RANJAN *et al.*, 2006).

O aquecimento por frequência de micro-ondas converte a energia dessas ondas em energia térmica para remover os contaminantes por aquecimento e volatilização (RUSHTON *et al.*, 2007). No aquecimento por micro-ondas, muitos materiais orgânicos e partículas do solo são resistentes às micro-ondas e não conseguem absorver diretamente a energia dessa radiação para aquecer os contaminantes. Portanto, em alguns casos, são misturados absorventes de energia das micro-ondas ao solo contaminado para auxiliar a conversão das micro-ondas em energia térmica (LIM; LAU; POH, 2016).

Air sparging (AS) é uma das técnicas mais eficientes para a remediação de solos saturados e águas subterrâneas contaminados com compostos orgânicos voláteis (FAN *et al.*, 2013). Em um sistema convencional de *air sparging*, ar pressurizado é injetado na zona saturada de um aquífero contaminado através de um poço de injeção e, em seguida, ascende em direção à zona não saturada do solo, estimulando a saída dos contaminantes por volatilização (ADAMS; REDDY; TEKOLA, 2011). Comumente, os compostos orgânicos volatilizados são removidos da zona não saturada por extração de vapor do solo, *soil vapour extraction* (SVE) (SONG *et al.*, 2015).

Air stripping é um fenômeno que se baseia no princípio de que os compostos voláteis dissolvidos podem ser carreados por uma corrente de gás que desloca o equilíbrio da fase aquosa para a fase gasosa. O comportamento do equilíbrio gás-líquido dos componentes voláteis obedece a Lei de Henry, que estabelece que a pressão parcial de um componente na

fase gasosa é proporcional à sua concentração na fase líquida em condições de equilíbrio (CAZOIR *et al.*, 2012).

A adsorção é reconhecida como um método eficiente para a remoção de compostos orgânicos voláteis, pois fornece um benefício adicional, que é a recuperação desses compostos para a reutilização. O coração de um processo de adsorção é, geralmente, um adsorvente sólido poroso. Apesar do grande desenvolvimento de materiais de adsorção nanoporosa nas últimas décadas, o carbono ativado ainda é o principal adsorvente comercial utilizado. O carbono ativado proporciona excelente capacidade de adsorção, mas apresenta algumas desvantagens como risco de incêndio, bloqueio de poros e higroscopicidade (WANG *et al.*, 2014).

A remediação química é um tipo de método em que os reagentes químicos, as reações e princípios químicos são usados para remover contaminantes. Os mecanismos de remediação incluem catálise, troca de íons, oxidação e redução (SONG *et al.*, 2017). A principal técnica é a adição de oxidantes químicos para degradar o contaminante.

A falta de eficiência de algumas tecnologias convencionais justificou o interesse inicial da comunidade científica por outros processos inovadores e a busca de condições operacionais capazes de melhorar sua aplicabilidade e eficiência. Os chamados processos oxidativos avançados (POAs) constituem uma família de tecnologias semelhantes, mas não idênticas, que se baseiam, predominantemente, na produção de muitos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) reativos (COMNINELLIS *et al.*, 2008). Estes, por terem alta reatividade, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos e, quando em quantidade suficiente, provocam a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (DONAIRE, 2007). Os POAs incluem as fotocatalises homogênea e heterogênea, uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozonização (O_3) e o uso de radiações ou outros compostos químicos oxidantes. Uma das principais vantagens, em comparação com as tecnologias convencionais, é que eles degradam efetivamente os compostos recalcitrantes sem a geração de resíduos secundários, como é o caso, por exemplo, de processos que utilizam membranas. Além disso, na maioria dos casos, a formação de produtos perigosos no efluente é limitada. Este é um benefício especificamente importante em relação às tecnologias concorrentes, como, por exemplo, a oxidação de compostos orgânicos com o uso de cloro, durante a qual é formada uma quantidade considerável de espécies organocloradas (CFCs), as quais são prejudiciais à camada de ozônio (DEWIL *et al.*, 2017).

3.3.2 Processos biológicos

Entre as diferentes tecnologias de remediação *in situ* e *ex situ* para águas contaminadas com BTEX, os processos biológicos, biorremediação, especialmente os anaeróbios, têm grande importância, pois são econômicos, eficientes e ecologicamente corretos. A biorremediação *ex situ* em sistemas anaeróbios vem sendo usada com sucesso para o tratamento de águas contaminadas com poluentes químicos e orgânicos, incluindo os BTEX (FIRMINO *et al.*, 2015a).

A biorremediação é aplicada para remover poluentes do meio ambiente com o auxílio de processos e reações biológicas, que incluem a absorção, transformação e degradação realizadas por animais, plantas ou microrganismos, transformando os poluentes orgânicos em compostos menos tóxicos como água, gás carbônico e metano (RON; ROSENBERG, 2014). As tecnologias mais comuns de biorremediação incluem fitorremediação, bioaumentação, bioventilação, *biosparging* e biodegradação (SONG *et al.*, 2017).

A fitorremediação é reconhecida como uma tecnologia verde com boa aceitação pública e amplamente utilizada para a remoção de poluentes, principalmente metais pesados e compostos aromáticos. Essa tecnologia utiliza plantas associadas às suas comunidades microbianas para remover, degradar ou estabilizar contaminantes inorgânicos ou orgânicos. Ela pode ser dividida em fitoextração, fitofiltração, fitoestabilização, fitovolatilização, fitodegradação, rizodegradação e fitodessalinização (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; ANSARI *et al.*, 2015).

A bioaumentação é uma boa alternativa para aumentar a degradação dos compostos recalcitrantes. A bioaumentação é um processo em que variedades de culturas microbianas são introduzidas em um sistema biológico para aumentar a atividade de degradação biológica e melhorar ainda mais a operação. Embora mais comum em estudos no solo, a bioaumentação é aplicada com sucesso em sistemas de lodo ativado (ZHOU *et al.*, 2016).

Tanto na bioventilação quanto no *biosparging*, o ar ou outro gás é injetado na zona não-saturada e na zona saturada, respectivamente, para remover os poluentes voláteis. Essas duas tecnologias se tornam mais eficientes quando utilizadas juntas ou em associação com outras técnicas (GILLESPIE; PHILP, 2013).

A bioventilação ou *bioventing* envolve a adição de oxigênio aos vazios do solo para estimular o crescimento dos microrganismos. A presença de oxigênio é necessária para

produzir uma condição aeróbia para os microrganismos, pois essa pode aumentar a metabolização da matéria orgânica, já que há mais energia disponível aos microrganismos. Um estudo recente de Thomé *et al.*(2014) avaliou o método da bioventilação para a remediação de um solo argiloso contaminado com 4% em peso de B20, uma mistura de diesel e biodiesel. Uma eficiência máxima de 85% de degradação foi obtida através da bioventilação em oposição a 64% obtido com a atenuação natural após 60 dias de remediação, o que mostra que o fluxo de oxigênio aumenta a atividade microbiana e aumenta a degradação dos contaminantes (LIM; LAU; POH, 2016).

A biodegradação pode ser dividida em três categorias: mineralização, em que os compostos químicos orgânicos são transformados em compostos inorgânicos, como dióxido de carbono, água e amônia; biotransformação, em que os compostos químicos orgânicos são transformados em estruturas menores; e cometabolismo, em que outro composto é metabolizado inicialmente ou simultaneamente a um composto específico (MELLO, 2007).

Alguns requisitos importantes para a biodegradação dos compostos monoaromáticos são os aceptores de elétrons, os nutrientes e as condições ambientais. Geralmente, no metabolismo microbiano, os aceptores de elétrons comuns são O_2 , NO_3^- , Fe (III), SO_4^{2-} e CO_2 . No caso da respiração aeróbia, o O_2 é utilizado comoceptor de elétrons, enquanto, na respiração anaeróbia, estão envolvidos outros aceptores. Além disso, durante o processo de biorremediação, os microrganismos podem usar os contaminantes orgânicos para o seu crescimento, por exemplo, como fonte de carbono. Porém, são necessários outros nutrientes, como nitrogênio, fósforo, enxofre e alguns elementos traços, que devem ser fornecidos pelo meio (FARHADIAN, *et al.*, 2008).

Na década de 1980, os estudos sobre a degradação microbiana dos hidrocarbonetos eram realizados em condições aeróbias, e o que era aceito naquele tempo era que a degradação anaeróbia era negligenciável. Isso se deve, em parte, ao fato de o metabolismo aeróbio ser mais favorável energeticamente. Porém, também baseou-se no fato de o oxigênio molecular ser frequentemente incorporado na molécula de hidrocarboneto pela atividade da enzima oxigenase como passo inicial do processo oxidativo (CHAKRABORTY; COATES, 2004). Diversos autores comprovaram em seus estudos a eficiência tanto dos processos aeróbios (EL-NAAS; ACIO; TELIB, 2014; HENDRICKX *et al.*, 2006; MOZO *et al.*, 2012) quanto dos anaeróbios (CHAKRABORTY; COATES, 2004; DE NARDI *et al.*, 2005; DOU *et al.*, 2008; FIRMINO *et al.*, 2015b).

3.3.2.1 Degradação aeróbia do benzeno

Os hidrocarbonetos aromáticos são menos biodegradáveis que os hidrocarbonetos saturados. Eles representam riscos maiores para o meio ambiente e para as formas de vida, assim são poluentes que têm prioridade nos processos de biorremediação (SALLEH *et al.*, 2003). O ataque oxidativo inicial seguido pela clivagem do anel benzênico são os principais passos na degradação dos hidrocarbonetos aromáticos (HENDRICX *et al.*, 2006). A degradação bacteriana de aromáticos envolve normalmente a formação um diol, seguido da clivagem do anel e formação de ácido dicarboxílico. Fungos e outros eucariontes, geralmente, oxidam os compostos aromáticos utilizando mono-oxigenases, formando um transdiol (ZHANG *et al.*, 2011). A forma mais comum de oxidação inicial é a formação de cis-hidrodióis por incorporação de átomos de oxigênio e, em seguida, na formação de catecol (ABBASIAN *et al.*, 2015).

O anel benzênico é quebrado pelos microrganismos de diferentes maneiras por enzimas apropriadas (LI; LIU, 2002): orto ou meta clivagem conduzem à formação de intermediários centrais, como protocatecol e catecol, que são ainda convertidos em ácido tricarboxílico (ABBASIAN *et al.*, 2015). As vias de orto e meta clivagem diferem no local em que ocorre a clivagem. A orto clivagem é catalisada por dioxigenases de intradiol, que são homomultímeros ou compostos por duas diferentes subunidades contendo ferro férrico. No entanto, a meta clivagem é catalisada por dioxigenases de extradiol, que são multímeros de uma única subunidade contendo ferro ferroso (LI; LIU, 2002). Os genes para a meta clivagem estão localizados em plasmídeos. Os genes para a orto clivagem estão localizados nos cromossomos, enquanto os ortogenes geneticamente modificados estão localizados em plasmídeos catabólicos (VARJANI, 2017).

A degradação do benzeno em sistemas aeróbios tem resultados significativos comparado aos sistemas anaeróbios. Porém, os sistemas aeróbios têm as desvantagens do elevado gasto financeiro e de energia com a aeração e de uma certa parcela do benzeno ser removido por volatilização, assim contaminando a atmosfera (MOZO *et al.*, 2012).

3.3.2.2 Degradação anaeróbia do benzeno

Os biorreatores anaeróbios têm várias vantagens em relação aos processos aeróbios, que incluem a necessidade de menos energia devido à não utilização de aeração e à conversão da matéria orgânica em metano, uma fonte de energia que pode ser usada para

controle de temperatura, próximo de 35 °C nos reatores mesofílicos e entre 55-60 °C nos reatores termofílicos. Além disso, eles têm uma menor produção de lodo, o que reduz os custos com descarte. Esses fatores fazem com que eles sejam mais viáveis economicamente que os sistemas aeróbios (FARHADIAN; BORGHEI; UMRANIA, 2007). No entanto, existem algumas desvantagens como a degradação anaeróbia do benzeno é lenta e menos eficiente que a aeróbia, a necessidade de um período tempo de partida para desenvolver a biomassa necessária e o fato de eles apresentarem muito mais sensibilidade às variações de temperatura (FARHADIAN *et al.*, 2008).

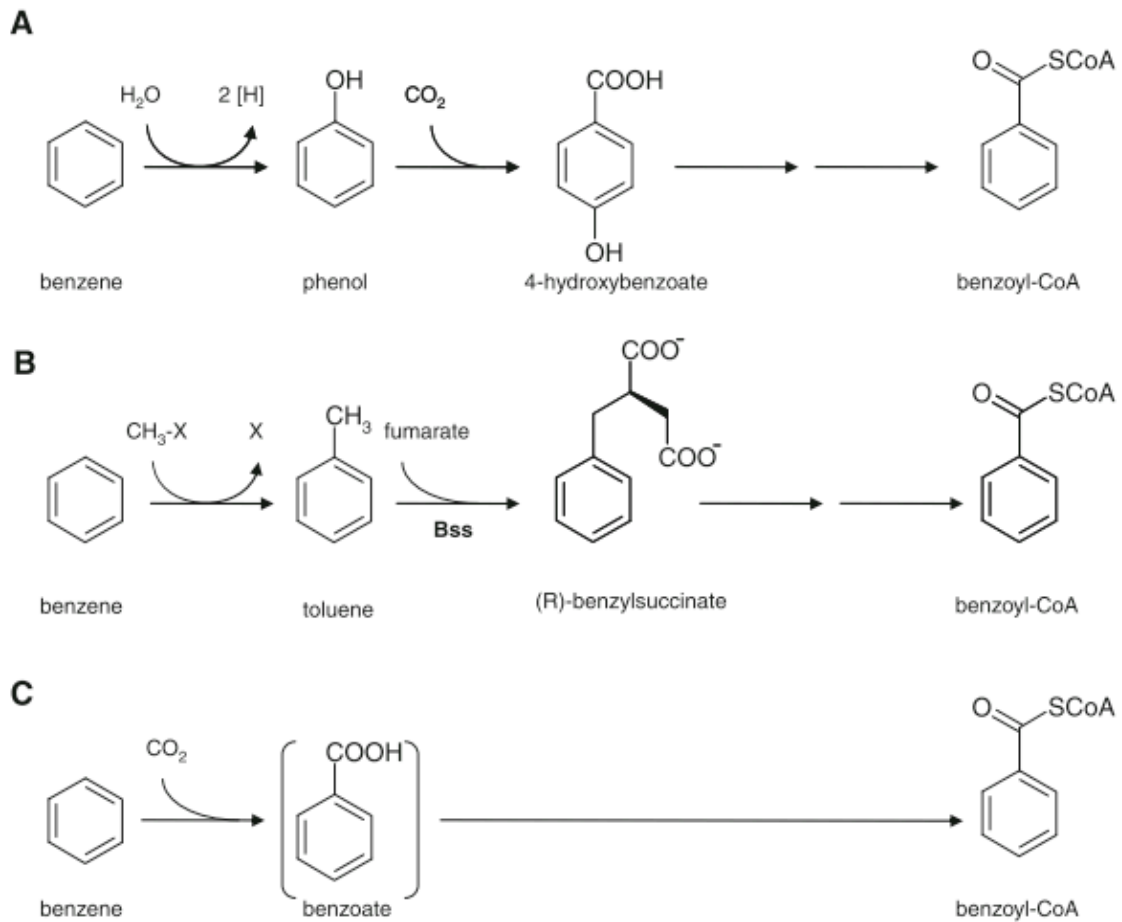
Os compostos aromáticos, como o benzeno e o tolueno, são doadores de elétrons termodinamicamente favoráveis para o crescimento, devido à alta troca de energia livre Gibbs da oxidação desses compostos com diferentes aceptores de elétrons. Entretanto, todos os estudos relativos à degradação anaeróbia de BTEX indicaram que a degradação do benzeno é mais difícil de ocorrer e que o tolueno é o composto aromático que é relativamente mais fácil de degradar anaerobiamente (WEELINK; VAN EEKERT; STAMS, 2010).

A degradação anaeróbia do benzeno é observada em condições metanogênicas e na presença de nitrato, Fe(III), sulfato, Mn(IV) e (per)clorato como aceptores de elétrons em diferentes estudos com culturas de enriquecimento, microcosmos e colunas de sedimentos (WEELINK; VAN EEKERT; STAMS, 2010).

Pouco se sabe sobre os microrganismos responsáveis pela degradação anaeróbia do benzeno. A maioria das informações foi obtida usando abordagens moleculares. Foi apenas recentemente que culturas puras de duas *Dechloromonas* (RCB, que usam 4-clorobenzoato como doador de elétrons e o clorato comoceptor, e JJ, que usam 2,6-disulfonato como doador de elétrons e nitrato comoceptor) e duas *Azoarcus* foram isoladas, o que comprovou que elas são capazes de degradar o benzeno anaerobiamente. (COATES *et al.*, 2001; KASAI *et al.*, 2006).

Sabe-se que vários mecanismos transformam o anel aromático anaerobiamente em compostos aromáticos com grupos funcionais carboxila ou hidroxila. A degradação anaeróbia do benzeno, no entanto, é mais difícil devido à sua estabilidade termodinâmica. Os mecanismos de ativação e degradação do benzeno ainda são desconhecidos. As possíveis etapas iniciais são a hidroxilação, a carboxilação e a metilação, e a subsequente transformação no intermediário aromático central benzoil-CoA (Figura 3.1), que é degradado em CO₂ (WEELINK; VAN EEKERT; STAMS, 2010).

Figura 3.1 – Possíveis mecanismos metabólicos iniciais de degradação anaeróbia do benzeno.



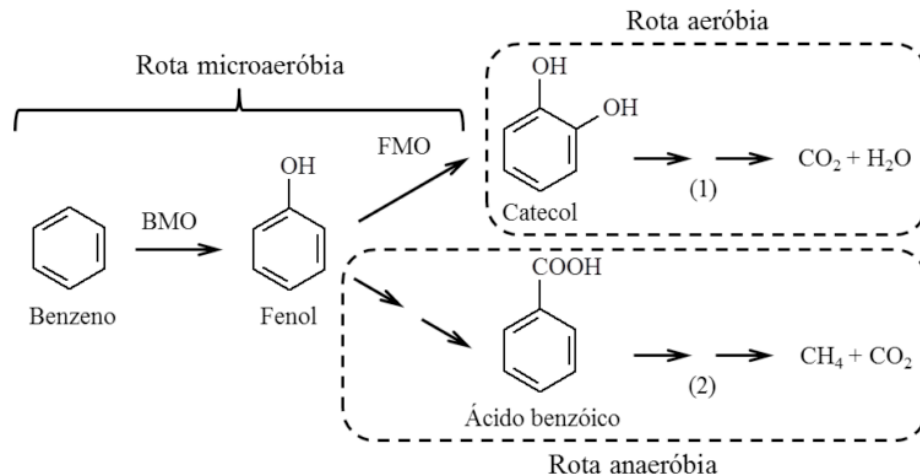
Fonte: Weelink, van Eekert e Stams (2010). A- Hidroxilação, B- Metilação e C- Carboxilação.

A literatura reporta que a adição de baixas concentrações de oxigênio pode favorecer a degradação inicial do benzeno, pois, sob condições microaeróbias, alguns microrganismos podem utilizar o oxigênio para introduzir um ou mais grupos hidroxila no anel aromático através das enzimas mono-oxigenases ou dioxigenases (monohidroxilação e di-hidroxilação, respectivamente) como nas rotas aeróbias clássicas, ativando bioquimicamente os hidrocarbonetos aromáticos, para sua posterior clivagem por meio de rotas metabólicas anaeróbias (FUCHS, 2008). De fato, alguns pesquisadores obtiveram êxito na remoção de compostos aromáticos utilizando microrganismos anaeróbios e com a utilização da microaeração (FIRMINO, 2013; WU *et al.*, 2015).

Yerushalmi *et al.* (2001), em experimentos em batelada de degradação de benzeno com culturas aeróbias adaptadas a baixas concentrações de oxigênio, observaram que, sob condições microaeróbias, a oxidação adicional de fenol, um composto menos recalcitrante produzido pela hidroxilação inicial do benzeno por enzimas mono-oxigenases, em catecol, por caminhos aeróbios, só acontece quando quantidades adequadas de oxigênio estão disponíveis.

Alternativamente, esses autores propõem que, após a depleção total do oxigênio, o fenol pode ser degradado anaerobiamente em benzoato pela ação de microrganismos anaeróbios apropriados, como pode ser visto na Figura 3.2. De fato, o fenol é considerado um dos principais intermediários da degradação anaeróbia do benzeno (FIRMINO *et al.*, 2017).

Figura 3.2 – Rota metabólica de degradação de benzeno sob condições microaeróbias proposta por Yerushalmi *et al.* (2001).



BMO, benzeno mono-oxigenase; FMO, fenol mono-oxigenase. A completa mineralização do benzeno é condicionada a presença de adequadas quantidades de oxigênio (1) ou na presença de microrganismos apropriados (2). Fonte: Firmino (2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reator

O experimento foi realizado em fluxo contínuo em um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *up-flow anaerobic sludge blanket*), já aclimatado, em escala laboratorial, com um volume útil de 2,2 L, confeccionado a partir de tubos e conexões de PVC utilizados para esgoto. O reator foi inoculado, em 10 % do volume útil, com lodo anaeróbio (~49 g SSV/L) oriundo de um reator UASB que tratava esgoto doméstico (Fortaleza, Ceará, Brasil).

O reator foi alimentado por meio de uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) e operado a um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 h e a uma temperatura média ambiente de, aproximadamente, 27 °C. No intuito de facilitar o contato entre alimento e microrganismo e auxiliar no desprendimento do biogás, evitando que houvesse a perda de biomassa, foi adicionado um sistema de recirculação de efluente, realizado por bomba dosadora (*Concept Plus, ProMinent Dosiertechnik GmbH, Alemanha*), cuja vazão média era, aproximadamente, 0,72 L/h.

Em algumas etapas operacionais, o reator foi microaerado a partir de um cilindro de 1 m³ contendo ar sintético com proporções de 20% de oxigênio e 80 % de nitrogênio (White Martins, Brasil). O ar foi injetado na tubulação de alimentação do reator com o auxílio de um controlador de fluxo de massa com ajuste de 0 a 20 mL/min (GFC 17, Aalborg, EUA). O biogás produzido foi coletado e medido por um medidor de gás previamente calibrado (método de deslocamento de líquido).

4.2 Água contaminada sintética

A água contaminada sintética era composta por uma solução aquosa contendo o hidrocarboneto aromático benzeno (99,5%, Dinâmica Química, Brasil) em concentração média de, aproximadamente, 4,2 mg/L, um co-substrato (1 g DQO/L), meio basal (macro e micronutrientes) e um tampão. O co-substrato era o etanol (99,8%, Dinâmica, Brasil), e o meio basal era preparado de acordo com Firmino *et al.*(2010). Para manter o pH próximo a 7,0, a solução era tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO₃) na proporção de 1 g de NaHCO₃ para cada 1 g de DQO.

O afluente era armazenado em embalagem fabricada em polietileno de alta densidade (HDPE) e mantido a uma temperatura de, aproximadamente, 5 °C. Para evitar a volatilização e possível degradação do benzeno para o meio externo e manter o equilíbrio da fração volátil, o tanque de alimentação foi mantido fechado, e, com o auxílio de uma agulha, foi favorecido o equilíbrio de pressão do recipiente.

4.3 Procedimento experimental

O experimento foi dividido em oito etapas, cujas condições operacionais estão representadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros operacionais do reator metanogênico.

Etapa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Benzeno (mg/L)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
TDH (h)	24	24	24	24	24	24	24	24
Recirculação (L/h)	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
Aeração (mL ar/min)	1,0	1,0	-	-	1,0	1,0	-	-
Intermediário	-	F	F	B	B	T	T	-
Concentração do intermediário (mg/L)	-	4,5	4,5	4,2	4,2	4,3	4,3	-

TDH, tempo de detenção hidráulica; F, fenol; B, benzoato; T, tolueno.

Na etapa I, o sistema foi operado sob condições microaeróbias, sendo o ar sintético inserido na tubulação de alimentação a uma vazão de 1 mL ar/min (0,140 L O₂/L alimentação). Na etapa II, todas as condições operacionais foram mantidas, e o primeiro intermediário, fenol (~4,5 mg/L), foi adicionado à alimentação para que fosse verificado seu impacto na degradação microaeróbia de benzeno. Na etapa III, a microaeração foi desligada, e verificou-se a degradação anaeróbia do benzeno na presença do fenol.

Na etapa IV, ainda sob condições anaeróbias, o fenol foi substituído pelo benzoato (~4,2 mg/L), o segundo intermediário testado, para que fosse analisada a degradação do benzeno na sua presença. Na etapa V, a microaeração (1 mL ar/min), foi reinserta na alimentação do reator, ainda na presença de benzoato.

Na etapa VI, a microaeração foi mantida no reator, e o intermediário adicionado passou a ser o tolueno (~4,3 mg/L). Em seguida, na etapa VII, a microaeração foi desligada para que fosse verificada a degradação do benzeno em condições anaeróbias e na presença do tolueno. Por fim, na etapa VIII, o reator foi operado apenas com o benzeno, ou seja, sem intermediários na alimentação, como na etapa I, porém sob condições anaeróbias, a fim de comparar o desempenho do reator com as etapas anteriores.

4.4 Análises químicas e cromatográficas

As análises de DQO, pH e alcalinidade foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Os compostos benzeno e tolueno foram determinados por extração por *headspace* estático (Triplus HS, Thermo Scientific, USA) seguido de cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (HS-GC-FID, *headspace-gas chromatography flame ionization detection*) (Trace GC Ultra, Thermo Scientific, USA) conforme Carneiro *et al.* (2014). Todas as amostras (10 mL) eram previamente diluídas com água ultrapura (Milli-Q system, EMD Milipore, USA) diretamente em *vials* de vidro borossilicato para *headspace* (20 mL) (Supelco, EUA), os quais eram, em seguida, selados com septos de PTFE/silicone e lacres de alumínio (Supelco, EUA).

Além da análise de hidrocarbonetos nos líquidos, afluentes e efluentes, foi observada a fração de compostos aromáticos que foram volatilizados e estavam presentes no biogás. Para tal análise, com o auxílio de uma seringa *Gastight*, foram coletadas amostras de 0,5 mL do biogás e analisadas nas mesmas condições cromatográficas citadas anteriormente, contudo com injeção manual.

A caracterização de biogás foi realizada, em termos de ar ($O_2 + N_2$), CO_2 e CH_4 , por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão), como descrito por Firmino *et al.* (2015b).

O monitoramento de fenol e benzoato foi realizado por cromatografia líquida (Shimadzu Corporation, Japão). Os compostos em questão foram separados e detectados através de um método com eluição isocrática em proporção de 30%/70% de acetonitrila/tampão fosfato (0,050 M de fosfato, pH 2,8) e taxa de fluxo de 1 mL/min. A coluna utilizada foi uma C18. O comprimento de onda de detecção foi de 210 nm. Antes da análise, as amostras foram filtradas através das membranas Millipore HA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Alcalinidade e pH

Os microrganismos, presentes no reator, responsáveis pela degradação da matéria orgânica, necessitam de um pH próximo à neutralidade, pH 7,0. Durante a degradação da matéria orgânica são gerados os ácidos orgânicos. Estes tendem a diminuir o pH dentro do reator, reduzindo a eficiência da degradação da matéria orgânica. Esse fenômeno é conhecido como “azedamento do reator” (CHERNICHARO, 2008).

A alcalinidade e os ácidos voláteis têm uma intensa interação, estabelecida na capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos gerados na digestão anaeróbia e, com isso, tamponar o sistema quando houver acúmulo de ácidos voláteis (COSTA; BARBOSA FILHO; GIORDANO, 2014).

As análises realizadas ao longo da operação do reator mostraram uma grande estabilidade com relação aos parâmetros pH e alcalinidade (Tabela 5.1). Em todas as etapas do experimento, o pH do efluente manteve-se próximo à neutralidade. Esse fato mostra que os microrganismos realizaram a degradação da matéria orgânica em condições adequadas.

Comportamento semelhante foi percebido com relação à alcalinidade. Esta sempre manteve-se em valores elevados em comparação com as concentrações de ácidos orgânicos voláteis. O que ajudou no tamponamento do reator, contribuindo para a degradação da matéria orgânica.

5.2 Remoção de DQO e produção de biogás

Ao longo do experimento, verificou-se uma grande estabilidade nos valores de DQO afluente, de DQO efluente e de remoção de DQO. A eficiência de remoção manteve-se praticamente constante ao longo do experimento (~81%), sendo levemente maior nas etapas microaeróbias (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Desempenho operacional do reator metanogênico em termos de alcalinidade, pH, DQO e biogás.

Etapa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Dias de operação	1-33	34-79	80-115	116-147	148-177	178-217	218-251	252-268
Intermediário	-	Fenol	Fenol	Benzoato	Benzoato	Tolueno	Tolueno	-
Aeração (mL·min ⁻¹)	1,0	1,0	-	-	1,0	1,0	-	-
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	715 (52)	717 (38)	699 (33)	735 (41)	772 (68)	757 (47)	730 (55)	752 (25)
Ácidos orgânicos voláteis (mg/L)	106 (7)	90 (46)	81 (35)	69 (10)	223 (51)	168 (77)	113 (47)	114 (64)
pH afluente	7,6 (0,2)	7,7 (0,3)	7,7 (0,3)	7,8 (0,2)	7,3 (0,3)	7,7 (0,4)	7,8 (0,2)	7,7 (0,2)
pH efluente	7,7 (0,2)	7,8 (0,3)	7,6 (0,1)	7,7 (0,2)	7,2 (0,3)	7,5 (0,4)	7,7 (0,2)	7,8 (0,2)
DQO afluente (g/L)	1,05 (0,08)	1,09 (0,08)	1,05 (0,03)	1,02 (0,06)	1,10 (0,16)	1,07 (0,07)	1,04 (0,06)	1,05 (0,06)
DQO efluente (g/L)	0,20 (0,01)	0,20 (0,02)	0,20 (0,02)	0,18 (0,02)	0,19 (0,03)	0,19 (0,03)	0,19 (0,01)	0,20 (0,02)
Eficiência de remoção de DQO (%)	81,2 (2,1)	81,3 (2,6)	80,9 (2,0)	81,0 (2,4)	82,9 (2,8)	82,2 (2,6)	81,6 (1,7)	81,2 (1,6)
Vazão de biogás (mL/dia)	1754 (55)	1764 (103)	353 (19)	352 (27)	1730 (47)	1710 (42)	338 (38)	385 (17)
Porcentagem de metano no biogás (%)	34,0 (0,0)	27,3 (0,0)	68,4 (0,2)	76,6 (0,04)	30,8 (0,2)	26,7 (0,1)	76,5 (0,0)	72,7 (0,1)

O desvio padrão é mostrado entre parênteses.

A produção de biogás foi analisada com relação à vazão produzida e à sua composição em termos de ar, CH₄, CO₂, NH₃ e H₂S. Vale ressaltar, que a utilização da microaeração não interferiu na eficiência de degradação da matéria orgânica.

5.3 Degradação do benzeno

Na etapa I, a degradação do benzeno foi avaliada sem a presença de intermediários sob condições microaeróbias. O reator apresentou boas eficiências de remoção (~87%), sendo as maiores em comparação com as demais etapas (Figura 5.1). A Tabela 5.2 apresenta os valores médios das concentrações de benzeno e intermediários, afluentes e efluentes, além das eficiências médias de remoção desses compostos.

Figura 5.1 – Concentrações afluentes (■) e efluentes (◆) e eficiências de remoção (■) de benzeno.

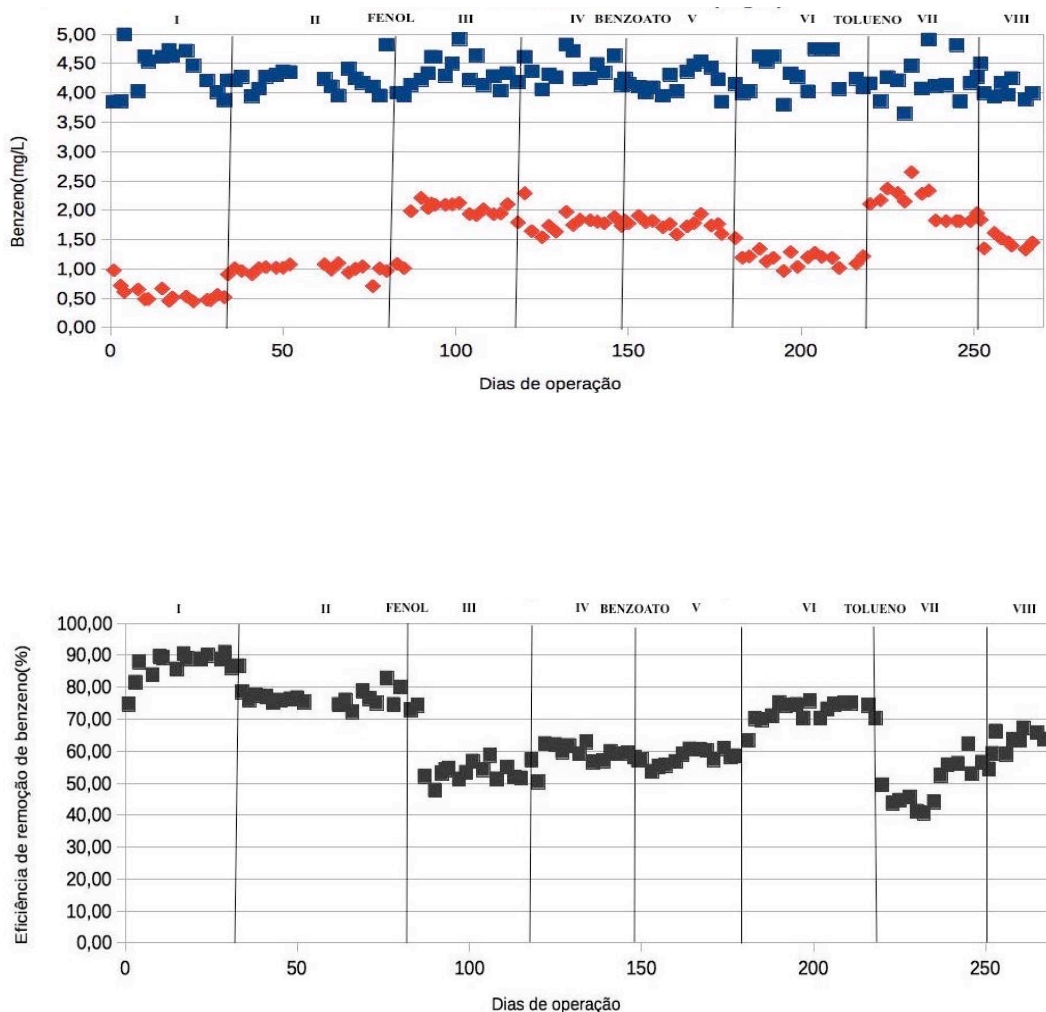


Tabela 5.2 – Concentrações médias afluentes e efluentes e eficiências de remoção médias de benzeno e dos intermediários.

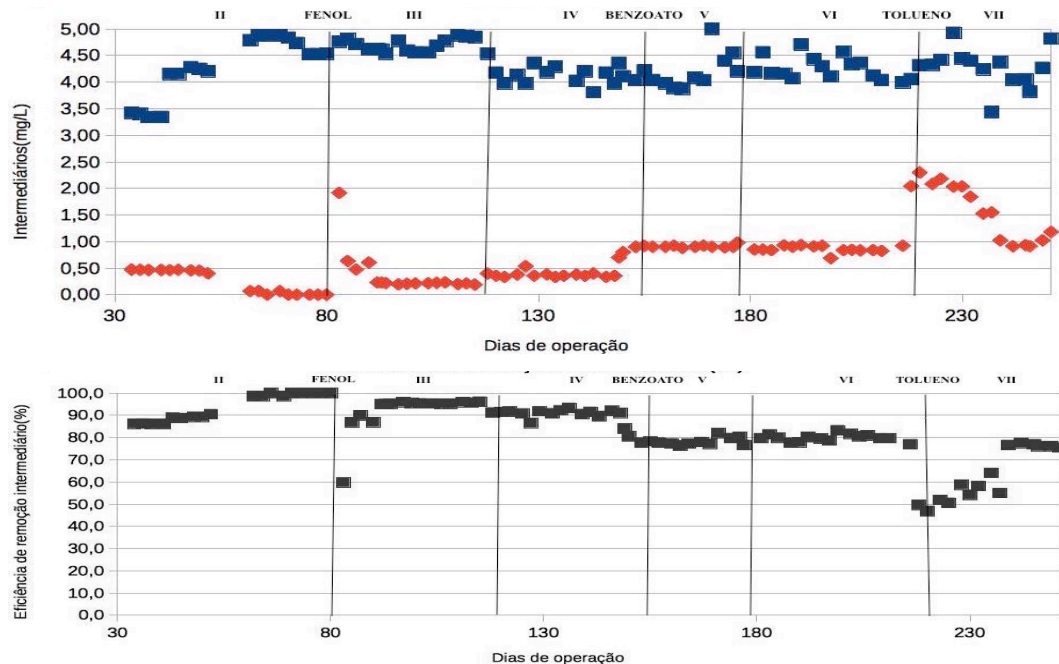
Etapa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Dias de operação	1-33	34-79	80-115	116-147	148-177	178-217	218-251	252-268
Intermediário	-	Fenol	Fenol	Benzoato	Benzoato	Tolueno	Tolueno	-
Aeração (mg/L)	1,0	1,0	-	-	1,0	1,0	-	-
Benzeno afluente (mg/L)	4,4 (0,4)	4,2 (0,2)	4,3 (0,3)	4,4 (0,2)	4,2 (0,2)	4,3 (0,3)	4,2 (0,3)	4,1 (0,2)
Benzeno efluente (mg/L)	0,6 (0,1)	1,0 (0,1)	1,9 (0,4)	1,8 (0,2)	1,8 (0,1)	1,2 (0,1)	2,0 (0,3)	1,5 (0,2)
Eficiência de remoção benzeno (%)	86,9 (4,3)	76,6 (2,4)	55,8 (7,4)	59,0 (3,2)	57,9 (2,2)	72,5 (3,3)	51,3 (8,3)	63,5 (3,0)
Intermediário afluente (mg/L)	-	4,3 (0,6)	4,7 (0,1)	4,2 (0,4)	4,2 (0,3)	4,3 (0,2)	4,3 (0,4)	-
Intermediário efluente (mg/L)	-	0,2 (0,2)	0,4 (0,4)	0,4 (0,1)	0,9 (0,1)	0,9 (0,1)	1,6 (0,5)	-
Eficiência de remoção intermediário (%)	-	93,7 (6,1)	91,8 (9,1)	91,0 (1,6)	78,8 (2,2)	79,8 (1,7)	63,2 (11,9)	-
Benzeno HS (µg/dia)	0,3 (0,1)	0,1 (0,0)	3,5 (0,5)	3,6 (0,6)	3,0 (5,4)	0,8 (0,1)	2,2 (0,4)	2,5 (0,2)
Tolueno HS (µg/dia)	-	-	-	-	-	1,3 (0,9)	0,6 (0,2)	-

HS, *headspace*.

O desvio padrão é mostrado entre parênteses.

Nas etapas II e III, o fenol foi adicionado como intermediário para que a degradação do benzeno fosse analisada na sua presença sob condições microaeróbias e anaeróbias, respectivamente. Percebeu-se que a eficiência de remoção do benzeno teve uma queda na presença do fenol em comparação com a etapa sem esse intermediário (Figura 5.1). Esse fato pode estar relacionado ao aumento da carga de compostos aromáticos presentes no reator. Em contrapartida, o fenol teve uma eficiência de remoção muito alta em ambas as etapas II e III (> 91%) (Figura 5.2), o que indica que a degradação desse composto parece ser mais favorável que a degradação do benzeno, provavelmente devido à maior instabilidade do fenol, causada pela presença de um grupo hidroxila.

Figura 5.2 – Concentrações afluentes (■) e efluentes (◆) e eficiências de remoção (■) dos intermediários.



Na etapa II, ao contrário de todas as outras etapas, foi identificada a presença de um outro intermediário da degradação do benzeno, além do que havia sido adicionado, no efluente. Nessa etapa, o benzoato esteve presente no efluente em uma concentração média de 0,22 mg/L. Esse composto é um intermediário chave da degradação anaeróbia de compostos monoaromáticos, incluindo o fenol (FOGHT, 2008). Portanto, o aumento da carga desses compostos e por não ter sido identificado nas etapas sem intermediários, pode ter levado a um acúmulo transitório de benzoato no reator, já que, provavelmente, os microrganismos não conseguiram degradar prontamente a maior quantidade desse intermediário produzida na

etapa II. Na etapa III, não foi mais observado esse acúmulo, indicando uma provável adaptação da microbiota à nova condição operacional.

Nas etapas IV e V, o fenol foi substituído pelo benzoato, para que fosse verificada a influência desse composto na degradação do benzeno sob condições anaeróbias e microaeróbias, respectivamente. A eficiência média de remoção do benzeno nessas duas etapas teve uma queda considerável em comparação com as etapas anteriores (Tabela 5.2). Conforme mencionado anteriormente, o benzoato é um intermediário presente na degradação dos compostos aromáticos. Assim, a adição desse composto ao reator pode ter deslocado o equilíbrio nas reações de degradação do benzeno, inibindo parcialmente sua remoção (WEELINK; VAN EEKERT; STAMS, 2010). O benzoato, em contrapartida aos demais compostos, teve maior eficiência de remoção na etapa anaeróbia que na microaeróbia (Figura 5.2). Esse fato pode ser um indicativo de que os microrganismos que realizam a degradação do benzoato possuem metabolismo estritamente anaeróbio, sendo inibidos na presença de oxigênio, mesmo em concentrações muito pequenas.

Nas etapas VI e VII, foi analisada a degradação do benzeno na presença do tolueno sob condições microaeróbias e anaeróbias, respectivamente. A etapa VI apresentou uma boa eficiência média de remoção do benzeno, porém a etapa VII teve a menor taxa de remoção média entre todas as etapas de operação do reator (Figura 5.1). Talvez, o tolueno, na presente pesquisa seja um substrato, pois o comportamento dele foi semelhante a remoção do benzeno (Figuras 5.1 e 5.2). Esse fato está relacionado a informação dada por Johnson *et al.* (2003), que o benzeno é o composto mais recalcitrante e que sua degradação é inibida na presença de outros hidrocarbonetos como o tolueno, o qual é reportado como o composto BTEX mais facilmente degradado sob condições anaeróbias e microaeróbias (FIRMINO *et al.*, 2015a; 2017). O tolueno teve uma eficiência média de remoção maior na etapa microaeróbia (VI) do que na etapa anaeróbia (VII). Dentre os intermediários, foi o que teve as menores eficiências de remoção (Tabela 5.2).

Por fim, na etapa VIII a degradação do benzeno foi realizada sob condições anaeróbias e sem a presença de intermediários, para que esta, conjuntamente a etapa I, fosse comparada com as demais etapas de operação. Verificou-se uma menor eficiência de remoção de benzeno quando comparada a etapa I. Com exceção das etapas na presença do benzoato, todas as demais etapas apresentaram maiores eficiências de remoção de benzeno sob condições microaeróbias. Esses dados estão de acordo com a pesquisa de Firmino *et al.* (2017), que evidenciaram um aumento de ~30% na eficiência de remoção de benzeno ao inserir a microaeração em um reator metanogênico, com TDH de 48 horas, alimentado com

água contaminada com BTEX (~3 mg/L de cada composto). Yerushalmi *et al.*(2001) propuseram que esse aumento na eficiência de remoção, provavelmente, deve-se ao fato de que a adição de baixas concentrações de oxigênio fazem com que o benzeno, através das enzimas mono-oxigenase ou dioxigenase, converta-se em fenol, que é um composto mais facilmente degradável que o benzeno sob condições anaeróbias.

Além das análises cromatográficas da fase líquida, foram feitas análises cromatográficas de amostras gasosas do *headspace* do reator, para verificar se a remoção do benzeno estava acontecendo de forma biológica, degradação microbiana, ou se ela estava acontecendo de forma física, com o benzeno sendo volatilizado para o biogás. As cargas de benzeno no biogás variaram de 0,1 a 4,0 µg/dia. Essas cargas representam menos que 0,04 % da carga afluyente de benzeno. Logo, esse fato mostra que, muito provavelmente, a remoção do benzeno estava acontecendo, principalmente, devido a degradação microbiológica. Comportamento semelhante foi observado para o tolueno (Tabela 5.2).

6 CONCLUSÕES

Ao final de todas as etapas de operação, verificou-se que a adição dos intermediários influenciou negativamente a degradação do benzeno, sendo o benzoato o intermediário que apresentou maior interferência e o fenol o que menos interferiu.

Com exceção das etapas com adição de benzoato, a aplicação de microaeração aumentou as eficiências médias de remoção do benzeno e de seus intermediários.

Todos os intermediários tiveram eficiências de remoção maiores que a do benzeno nas suas respectivas etapas, indicando que o benzeno é um composto mais recalcitrante do que esses compostos.

A volatilização de benzeno foi negligenciável durante todo o experimento, sugerindo que a remoção desse composto era realizada, principalmente, por atividade microbológica.

Por fim, o reator apresentou uma boa estabilidade com relação ao pH, à alcalinidade e à remoção de DQO durante todo o experimento, sugerindo que as modificações operacionais não impactaram negativamente o processo de digestão anaeróbia.

O tolueno apresentou comportamento de substrato e não de intermediário.

REFERÊNCIAS

ABBASIAN, F.; LOCKINGTON, R.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. A Comprehensive Review of Aliphatic Hydrocarbon Biodegradation by Bacteria. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 176, p. 670-699, 2015.

ADAMS, J. A.; REDDY, K. R.; TEKOLA, L. Remediation of Chlorinated Solvent Plumes Using In-Situ Air Sparging – A 2-D Laboratory Study. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 8, p. 2226-2239, 2011.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications. **Chemosphere**, v. 91, p. 869-881, 2013.

ALVES, R. N.; MARIZ JÚNIOR, C. F.; DE PAULO, D. V. Toxicity of effluents from gasoline stations oil-water separators to early life stages of zebrafish *Danio rerio*. **Chemosphere**, v. 178, p. 224-230, 2017.

ANSARI, A. A.; GILL, S. S.; GILL, R.; LANZA, R. G.; NEWMAN, L. Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants. **Springer International Publishing**, v. 1, 2015.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARAMBARRI, I.; LASA, M.; GARCIA, R.; MILLÁN, E. Determination of fuel dilkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1033, p. 193-203, 2004.

BIANCHIN, J. N.; NARDINI, G.; MERIB, J.; DIAS, A. N.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure. **Journal of Chromatography A**, v. 1233, p. 22-29, 2012.

BRAHUSHI, F.; KENGARA, F. O.; YANG, S.; XIN, J.; MUNCH, J. C.; FANG, W. Fate processes of chlorobenzenes in soil and potential remediation strategies: A review. **Pedosphere**, v. 27, n. 3, p. 407-420, 2017.

CARNEIRO, P. M.; FIRMINO, P. I. M.; COSTA, M. C.; LOPES, A. C.; DOS SANTOS, A. B. Multivariate optimization of headspace-GC for the determination of monoaromatic compounds (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) in waters and wastewaters. **J. Sep. Sci.**, v. 37, p. 265-271, 2014.

CAVALCANTE, R. M.; DE ANDRADE, M. V. F.; MARINS, R. V.; OLIVEIRA, L. D. M. Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 2, p. 337-343, 2010.

CAZOIR, D.; FINE, L.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J. -M. Hydrocarbon removal from bilgewater by a contamination of air-stripping and photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235-236, p. 159-168, 2012.

CERVANTES, F. J.; MANCILLA, A. R.; RIOS-DEL TORO, E. E.; ALPUCHE-SOLIS, A. G.; MONTOYA-LORENZANA, L. Anaerobic degradation of benzene by enriched consortia with humic acids as terminal electron acceptors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 201-207, 2011.

CHAKRABORTY, R.; COATES, J. D. Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 64, p. 437-446, 2004.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. SEGRAC, Belo Horizonte, 246 p., 1997.

COATES, J. D.; CHAKRABORTY, R.; LACK, J. G.; O'CONNOR, S. M.; COLE, K. A.; BENDER, K. S.; ACHENBACH, L. A. Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of *Dechloromonas*. **Nature**, v. 411, n. 6841, p. 1039-1043, 2001.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology**, v. 83, p. 769-776, 2008.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; DO ROSARIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. BTEX plume dynamics following an ethanol blend release: geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 8, p. 3422-3429, 2011.

COSTA, E. S.; BARBOSA FILHO, O.; GIORDANO, G. Reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB): Uma abordagem concisa. **Série temática tecnologias ambientais**, v. 5, 121 p., 2014.

DE NARDI, I. R.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic packed-bed reactor for bioremediation of gasoline-contaminated aquifers. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 587-592, 2005.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

DONAIRE, P. P. R. **Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. 2007. Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DOU, J.; LIU, X.; HU, Z. Substrate interactions during anaerobic biodegradation of BTEX by the mixed cultures under nitrate reducing conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2-3, p. 264-272, 2008.

EL-NAAS, M. H.; ACIO, J. A.; TELIB, A. E. E. Aerobic biodegradation of BTEX: Progress and Prospects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2; p. 1104-1122, 2014.

ES'HAGHI, Z.; EBRAHIMI, M.; HOSSEINI, M. S. Optimization of a novel method for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in hair and waste water samples by carbon nanotubes reinforced sol-gel based hollow fiber solid phase microextraction and

gas chromatography using factorial experimental design. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 21, p. 3400-3406, 2011.

FAN, W.; YANG, Y. S.; LU, Y.; DU, X. Q.; ZHANG, G. X. Hydrogeo-chemical impacts of air sparging remediation on a semi-confined aquifer: Evidences from field monitoring and modeling. **Chemosphere**, v. 90, p. 1419-1426, 2013.

FARHADIAN, M.; BORGHEI, M.; UMRANIA, V. V. Treatment of beet sugar wastewater by UAFB bioprocess. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 3080-3083, 2007.

FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. **Water Research**, v. 42, n. 6-7, p. 1325-1341, 2008.

FIRMINO, P. I. M. **Tratamento anaeróbio e microaeróbio de águas sintéticas contaminadas com BTEX**. 2013. Tese de doutorado. Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

FIRMINO, P. I. M.; FARIAS, R. S.; BARROS, A. N.; BUARQUE, P. M. C.; RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A. C.; DOS SANTOS, A. B. Understanding the anaerobic BTEX removal in continuous-flow bioreactors for ex situ bioremediation purposes. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 272-280, 2015a.

FIRMINO, P. I. M.; FARIAS, R. S.; BARROS, A. N.; LANDIM, P. G. C.; HOLANDA, G. B. M.; RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A. C.; DOS SANTOS, A. B. Applicability of Microaerobic Technology to Enhance BTEX Removal from Contaminated Waters. **Appl Biochem Biotechnol**, 2017.

FIRMINO, P. I. M.; FARIAS, R. S.; BUARQUE, P. M. C.; COSTA, M. C.; RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A. C.; DOS SANTOS, A. B. Engineering and microbiological aspects of BTEX removal in bioreactors under sulfate-reducing conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 503-512, 2015b.

FIRMINO, P. I. M.; SILVA, M. E. R.; CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7773-7779, 2010.

FOGHT, J. Anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons: pathways and prospects. **Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology**, v. 15, n. 2-3, p. 93-120, 2008.

FUCHS, G. Anaerobic metabolism of aromatic compounds. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1125, n. 1, p. 82-99, 2008.

GILLESPIE, I. M. M.; PHILP, J. C. Bioremediation, an environmental remediation technology for the bioeconomy. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 6, p. 329-332, 2013.

HEIBATI, B.; POLLITT, K. J. G.; KARIMI, A.; CHARATI, J. Y.; DUCATMAN, A.; SHOKRZADEH, M.; MOHAMMADYAN, M. BTEX exposure assessment and quantitative risk assessment among petroleum product distributors. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 144, p. 445-449, 2017.

HELENO, F. F.; LIMA, A. C.; AFONSO, R. J. C. F.; COUTRIM, M. X. Evaluation of analytical methods for BTEX analysis in water using extraction by headspace (HS) and solid phase microextraction (SPME). **Química Nova**, v. 33, p. 329-336, 2010.

HENDRICKX, B.; JUNCA, H.; VOSAHLOVA, J.; LINDNER, A.; RUEGG, I.; BUCHELI-WITSCHER, M.; FABER, F.; EGLI, T.; MAU, M.; SCHLOMANN, M.; BRENNEROVA, M.; BRENNER, V.; PIEPER, D. H.; TOP, E. M.; DEJONGHE, W.; BASTIAENS, L.; SPRINGAEL, D. Alternative primer sets for PCR detection of genotypes involved in bacterial aerobic BTEX degradation: Distribution of the genes in BTEX degrading isolates and in subsurface soils of a BTEX contaminated industrial site. **Journal of Microbiological Methods**, v. 64, p. 250-265, 2006.

JOHNSON, S. J.; WOOLHOUSE, K. J.; PROMMER, H.; BARRY, D. A.; CHRISTOFI, N. Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation of benzene in groundwater. **Engineering Geology**, v. 70, p. 343-349, 2003.

KARAULOV, A. V.; MIKHAYLOVA, I. V.; SMOLYAGIN, A. I.; BOEV, V. M.; KALOGERAKI, A.; TSATSAKIS, A.M.; ENGIN, A.B. The immunotoxicological pattern of subchronic and chronic benzene exposure in rats. **Toxicology Letters**, v. 275, p. 1-5, 2017.

KASAI, Y.; TAKAHATA, Y.; MANEFIELD, M.; WATANABE, K. RNA-based stable isotope probing and isolation of anaerobic benzene-degrading bacteria from gasoline contaminated groundwater. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 5, p. 3586- 3592, 2006.

KUBINEC, R.; ADAMUŠČIN, J.; JURDÁKOVÁ, H.; FOLTIN, M.; OSTROVSKÝ, I.; KRAUS, A.; SOJÁK, L. Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250 μ l. **Journal of Chromatography A**, v. 1084, n. 1-2, p. 90-94, 2005.

LI, X. W.; LIU, Z. P. Microbial biodegradation of petroleum hydrocarbons. **Acta Microbiol. Sin.**, v. 42, p. 764-767, 2002.

LIBERTO, E.; CAGLIERO, C.; CORDERO, C.; RUBIOLO, P.; BICCHI, C.; SGORBINI, B. Fractionated dynamic headspace sampling in the analysis of matrices of vegetable origin in the food field. **Journal of Chromatography A**, v. 1489, p. 18-28, 2017.

LIM, M. W.; LAU, E. V.; POH, P. E. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil – Present works and future directions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, p. 14-45, 2016.

LIN, C. W.; WU, C. H.; GUO, P. Y.; CHANG, S.H. Innovative encapsulated oxygen-releasing beads for bioremediation of BTEX at high concentration in groundwater. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 12-16, 2017.

MALTONI, C. Myths and facts in the history of benzene carcinogenicity. **Advances in Modern Environmental Toxicology**, v. 4, p. 1-15, 1983.

MALTONI, C.; CONTI, B.; COTTI, G.; BELPOGGI, F. Experimental studies on benzene carcinogenicity at the Bologna Institute of Oncology: Currents results and ongoing research. **Am. J. Ind. Med.**, v. 7, p. 415-446, 1985.

MALTONI, C.; CONTI, B.; PERINO, G.; DI MAIO, V. Further evidence of benzene carcinogenicity: Results on Wistar rats and Swiss mice, treated by ingestion. **Living in a Chemical World**, v. 534, p. 412-426, 1987.

MALTONI, C.; SCARNATO, C. First experimental demonstration of the carcinogenic effects of benzene. Long-term bioassays on Sprague-Dawley rats by oral administration. **Med. Lav.**, v. 70, p. 352-357, 1979.

MASUMOTO, H.; KURISU, F.; KASUGA, I.; TOURLOUSSE, D. M.; FURUMAI, H. Complete mineralization of benzene by a methanogenic enrichment culture and effect of putative metabolites on the degradation. **Chemosphere**, v. 86, p. 822-828, 2012.

MAZZEO, D. E. C.; LEVY, C. E.; DE ANGELIS, D. F.; MARIN-MORALES, M. A. BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 20, p. 4334-4340, 2010.

MEHLMAN, M. A. Dangerous and Cancer-Causing Properties of Products and Chemicals in the Oil Refining and Petrochemical Industry. **Environmental Research**, v. 59, p. 238-249, 1992.

MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos BTEX em um reator com biofilme**. 2007. Dissertação de mestrado. Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MENÉNDEZ, J. C. F.; SÁNCHEZ, M. L. F.; URÍA, J. E. S.; MARTÍNEZ, E. F.; SANZ-MEDEL, A. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 415, n. 1-2, p. 9-20, 2000.

MOSMERI, H.; ALAIE, E.; SHAVANDI, M.; DASTGHEIB, S. M. M.; TASHARROFI, S. Bioremediation of benzene from groundwater by calcium peroxide(CaO_2) nanoparticles encapsulated in sodium alginate. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 299-306, 2017.

MOZO, I.; LESAGE, G.; YIN, J.; BESSIERE, Y.; BARNA, L.; SPERANDIO, M. Dynamic modeling of biodegradation and volatilization of hazardous aromatic substances in aerobic bioreactor. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5327-5342, 2012.

MS. Portaria N° 2.914 - **Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Brasília: Ministério da Saúde, 2011.

NAKHLA, G. Biokinetic modeling of in situ bioremediation of BTX compounds—impact of process variables and scaleup implications. **Water Research**, v. 37, n. 6, p. 1296-1307, 2003.

RON, E. Z.; ROSENBERG, E. Enhanced bioremediation of oil spills in the sea. **Environmental biotechnology**, v. 27, p. 191-194, 2014.

RUSHTON, D.; GHALY, A. E.; MARTINELL, K. Assessment of Canadian regulations and remediation methods for diesel oil contaminated soils. **Am. J. Appl. Sci**, v. 4, p. 465, 2007.

SAKATA, S. K.; TANIGUCHI, S.; RODRIGUES, D. F.; URANO, M. E.; WANDERMÜREN, M. N.; PELLIZARI, V. H.; COMASSETO, J. V. Development of a static headspace gas chromatographic/mass spectrometric method to analyze the level of volatile contaminants biodegradation. **Journal of Chromatography A**, v. 1048, n. 1, p. 67-71, 2004.

SALLEH, A. B.; GHAZALI, F.M.; RAHMAN, R. N. Z. A.; BASRI, M. Bioremediation of petroleum hydrocarbon pollution. **Indian Journal Biotechnology**, v. 2, p. 411-425, 2003.

SAMUELSSON, G. S.; HEDMAN, J. E.; KRUSA, M. E.; GUNNARSSON, J. S.; CORNELISSEN, G. Capping in situ with activated carbon in Trondheim harbor (Norway) reduces bioaccumulation of PCBs and PAHs in marine sediment fauna. **Marine Environmental Research**, v. 109, p. 103-112, 2015.

SNOW, N. H.; BULLOCK, G. P. Novel techniques for enhancing sensitivity in static headspace extraction-gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2726-2735, 2010.

SONG, B.; ZENG, G.; GONG, J.; LIANG, J.; XU, P.; LIU, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, C.; CHENG, M.; LIU, Y.; YE, S.; YI, H.; REN, X. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. **Environment International**, v. 105, p. 43-55, 2017.

SONG, X.; ZHAO, Y.; WANG, H.; QIN, C. Predictive models and airflow distribution associated with the zone of influence (ZOI) during air sparging remediation. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 1-8, 2015.

SRI RANJAN, R.; QUIAN, Y.; KRISHNAPILLAS, M. Effects of electrokinetics and cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the hydrocarbon removal and retention from contaminated soils. **Environmental Technology**, v. 27, p. 767-776, 2006.

THOMÉ, A.; REGINATTO, C.; CECCHIN, I.; COLLA, L. M. Bioventing in a Residual Clayey Soil Contaminated with a Blend of Biodiesel and Diesel Oil. **Journal Environmental Engineering**, v. 140, n. 11, 2014.

VARJANI, S. J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 277-286, 2017.

WANG, S.; ZHANG, L.; LONG, C.; LI, A. Enhanced adsorption and desorption of VOCs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 428, p. 185-190, 2014.

WEELINK, S. A. B.; VAN EEKERT, M. H. A.; STAMS, A. J. M. Degradation of BTEX by anaerobic bacteria: physiology and application. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 9, n. 4, p. 359-385, 2010.

WU, C.; ZHOU, Y.; WANG, P.; GUO, S. Improving hydrolysis acidification by limited aeration in the pretreatment of petrochemical wastewater. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 256-262, 2015.

YERUSHALMI, L.; LASCOURREGES, J.-F.; RHOFIR, C.; GUIOT, S. R. Detection of intermediate metabolites of benzene biodegradation under microaerophilic conditions. **Biodegradation**, v. 12, n. 6, p. 379-391, 2001.

ZHANG, Z.; HOU, Z.; YANG, C.; MA, C.; TAO, F.; XU, P. Degradation of n-alkanes and polycyclicaromatic hydrocarbons in petroleum by a newly isolated *Pseudomonas aeruginosa* DQ8. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4111-4116, 2011.

ZHOU, Q.; ZHANG, L.; CHEN, J.; XU, B.; CHU, G.; CHEN, J. Performance and microbial analysis of two different inocula for the removal of chlorobenzene in biotrickling filters. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 174-181, 2016.

ZHOU, Y. -Y.; YU, J. -F.; YAN, Z. -G.; ZHANG, C. -Y.; XIE, Y. -B.; MA, L. -Q.; GU, Q. -B.; LI, F. -S. Application of portable gas chromatography-photo ionization detector combined with headspace sampling for field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in soils. **Environ Monit Assess**, v. 185, p. 3037-3048, 2013.

ZHU, T.; CAO, T.; NI, L.; HE, L.; YI, C.; YUAN, C.; XIE, P. Improvement of water quality by sediment capping and re-vegetation with *Vallisneria natans* L.: A short-term investigation using an in situ enclosure experiment in Lake Erhai, China. **Ecological Engineering**, v. 86, p. 113-119, 2016.

ZWANK, L.; SCHMIDT, T. C.; HADERLEIN, S. B.; BERG, M. Simultaneous Determination of Fuel Oxygenates and BTEX Using Direct Aqueous Injection Gas Chromatography Mass Spectrometry (DAI-GC/MS). **Environmental Science Technology**, v. 36, p. 2054-2059, 2002.