

VI-242 – APLICAÇÃO DE MATRIZ POLIMÉRICA DE UREIA NA BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Rosana Maria Juazeiro Caetano⁽¹⁾

Bióloga e Licenciada em Ciências Biológicas pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Especialista em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal do Rio de Janeiro. Mestranda em Engenharia Ambiental no Programa de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica e Escola de Química na UFRJ. Atualmente é técnica de laboratório da UFRJ.

Priscilla Braga Antunes Bedor⁽²⁾

Licenciada em Ciências Biológicas pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Mestre e Doutoranda em Ciência de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da UFRJ.

Selma Gomes Ferreira Leite⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestre em Tecnologia de Processos Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro e Doutora em Ciências (Microbiologia) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente é professor Titular da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Bioquímicos, atuando principalmente nos seguintes temas: biossorção, biorremediação, bioaromas.

Fernando Gomes Souza Jr.⁽⁴⁾

Químico pela Universidade Federal do Espírito Santo (1999), mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (2002), doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2006) e Pós-Doutorado no Programa de Engenharia Química da COPPE / UFRJ. Atualmente é Professor Adjunto IV do Instituto de Macromoléculas da UFRJ, Professor Colaborador do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ e Jovem Cientista do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ-2015). Atua principalmente com nanocompósitos poliméricos obtidos a partir de recursos renováveis em três principais linhas.

Endereço⁽¹⁾: Av. Carlos Chagas Filho, 373, Sala A2-108, Bloco A, Edifício do Centro de Ciências da Saúde CEP: 21941-902, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, RJ – Brasil. Tel.: (21) 3938-6310. e-mail: rosanajuazeiro@poli.ufrj.br

RESUMO

Diante dos riscos de acidentes com derramamento de petróleo e aos danos ambientais decorrentes, as pesquisas sobre novas alternativas de remediação são cada vez mais necessárias. Entre estas, merecem destaque as baseadas em processos biológicos ou biorremediação. Esses processos são mais seguros e mais baratos, em comparação aos físico-químicos. Uma das técnicas mais usadas na biorremediação é o bioestímulo que consiste na adição de fontes de nutrientes ao local contaminado. Entretanto, a superdisponibilidade de nutrientes pode gerar efeito inibitório, com potencial eutrofização da área afetada. O objetivo geral deste trabalho foi a utilização de matrizes poliméricas carregadas com ureia como fonte de nitrogênio em ensaios de bioestímulo e biodegradação de óleo. A primeira fase deste trabalho consistiu na imobilização de ureia em matriz polimérica composta de poli (succinato de butileno) e argila organofílica seguindo um planejamento fatorial (DoE) para avaliar a interação entre esses componentes a partir de caracterizações físico-químicas. Na segunda etapa, as matrizes poliméricas carregadas com ureia foram utilizadas como única fonte de nitrogênio em sistemas com *Pseudomonas aeruginosa* para avaliar a cinética de crescimento bacteriano ou bioestímulo. Para avaliar a degradação de hidrocarbonetos de petróleo por *Pseudomonas aeruginosa* em sistemas com ureia imobilizada, foram realizados ensaios usando óleo combustível como fonte de carbono. Os resultados das caracterizações físico-químicas mostram que há indícios de inserção de fase inorgânica (ureia e argila) nas matrizes, mas que a presença ou quantidade de ureia não foi capaz de provocar mudanças significativas nas propriedades térmicas ou mecânicas dos compósitos poliméricos. Já a presença de argila provocou diminuição da estabilidade térmica por diminuição das temperaturas inicial e final de degradação em comparação aos compósitos sem argila. Os ensaios de bioestímulo mostraram que houve crescimento bacteriano nos sistemas com ureia imobilizada em matrizes poliméricas isentas de argila. Já os ensaios de biodegradação de óleo apresentaram taxa de 28% degradação de hidrocarbonetos ao final de 30 dias.

PALAVRAS-CHAVE: Biodegradação, Hidrocarbonetos de petróleo, Ureia, Poli(succinato de butileno).

INTRODUÇÃO

O petróleo é uma complexa mistura de compostos de ocorrência natural com predomínio de hidrocarbonetos que podem apresentar-se na forma de moléculas alifáticas (cíclicos e acíclicos) e aromáticas e, em menor quantidade, de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos (ZÍLIO & PINTO, 2002). É reconhecidamente uma das maiores fontes de energia não renovável que a maioria dos países utiliza para execução de diversos processos industriais e produção de derivados.

A demanda por petróleo e seus derivados tem promovido episódios de vazamentos de grandes proporções cuja degradação natural ocorre a longo prazo. Desta forma, esses vazamentos provocam efeitos indesejáveis aos ecossistemas atingidos, prejuízos às atividades sócio-econômicas e elevados custos operacionais de controle e correção (MONTEIRO, 2003).

Diante dos riscos inerentes das atividades do ramo petrolífero, pesquisas com novas alternativas de remediação estão sendo desenvolvidas, em particular aquelas que utilizam processos biológicos, considerados mais seguros e com custos mais reduzidos quando comparados aos físico-químicos (REIS, 2015).

A remediação biológica ou biorremediação pode ser entendida como um processo que utiliza de forma tecnológica organismos vivos tais como microrganismos ou plantas, para remover ou reduzir poluentes do meio ambiente (GAYLARD, BELLINASSO & MANFIO, 2005). Esse tipo de tecnologia tem tido aceitação e interesse nas pesquisas por tratar-se de um tratamento com menos restrições ambientais e por utilizar, na maioria das vezes, processos naturais locais (REIS, 2015).

Entretanto, os processos biológicos são afetados sensivelmente por fatores ambientais que, se não ajustados, influenciam a degradabilidade das substâncias alvo pelos organismos. Fatores físicos como tipo de matriz (solo ou água), temperatura e luz podem afetar a biodisponibilidade do poluente (VENOSA & ZHU, 2003) ou influenciar no metabolismo dos microrganismos. Fatores químicos como a composição da matriz, pH, teor de oxigênio, umidade e concentração de nutrientes, nas condições ideais, promovem rápida degradação das substâncias poluentes, entretanto, caso essas condições não sejam atendidas, o processo pode ser muito lento ou mesmo não acontecer, como no caso da presença de metais pesados que inibem a atividade enzimática de muitos microrganismos (GAYLARD, BELLINASSO & MANFIO, 2005) ou na ausência de nutrientes essenciais ao seu crescimento.

Os microrganismos são os principais organismos degradadores de hidrocarbonetos do petróleo em águas marinhas (YAKIMOV *et al*, 2007) e estudos têm demonstrado que as comunidades microbianas são compostas por bactérias degradadores de petróleo (GERTLER *et al*, 2012), cujo crescimento é influenciado significativamente pela adição dos nutrientes nitrogênio e fósforo (HASSANSHAHIAN *et al*, 2014). Sendo assim, o estabelecimento de condições favoráveis ao desenvolvimento dos microrganismos é essencial à eficiência da biodegradação e uma das técnicas mais utilizadas na biorremediação é denominada bioestímulo que compreende a adição de fontes de nutrientes (AULENTA *et al*, 2005).

Adição em excesso de fontes externas de nitrogênio e fósforo podem oferecer riscos ao ambiente como a inibição da atividade biodegradadora (CHAILLAN *et al*, 2006; CHAÎNEAU *et al*, 2005) ou mesmo promover a eutrofização. Estudos estão sendo conduzidos no intuito de promover liberação controlada de nutrientes através de técnicas de imobilização por microencapsulamento em matrizes poliméricas (REIS, 2015).

A microencapsulação é uma técnica de recobrimento capaz de isolar as substâncias contidas em seu interior de condições ambientais desfavoráveis como alterações de pH, temperatura, diluição e interações com outras substâncias que poderiam acarretar a neutralização de seus efeitos (ALVIM, 2005), além de permitir que as substâncias sejam liberadas de forma controlada sob condições específicas (REIS, 2015). Os polímeros sintéticos ou naturais são muito úteis para o recobrimento ou imobilização de diversos materiais ativos, visto que exercem função de material de revestimento devido sua capacidade formadora de filmes. (BASTOS *et al*, 2009; ASCHERI *et al*, 2003).

O poli (succinato de butileno) também conhecido como PBS é um polímero biodegradável com boas propriedades e baixo valor de produção, que pode ser facilmente degradado, controlado e reciclado (FERREIRA *et al*, 2014; JACQUEL *et al*, 2011). Pode ser sintetizado quimicamente pela policondensação do 1,4-butanodiol com o ácido succínico, sendo este um dos principais bio-intermediários químicos produzidos a partir de carboidratos, como sacarose, glucose, maltose e frutose (DUARTE *et al*, 2012). O 1,4-butanodiol

pode ser obtido a partir da hidrogenação do ácido succínico ou por fermentação direta, podendo, dessa maneira, o PBS ser obtido de forma totalmente renovável. O PBS além de apresentar boa processabilidade e boa resistência térmica e química, tem sua degradação pela ação de enzimas ou microrganismos, que pode gerar como produtos finais CO₂ e H₂O (Y. J. PHUA, W. S. CHOW, AND Z. A. MOHD ISHAK, 2011; L. TAN *et al*, 2010).

A argila organofílica entra na produção de compósitos e nanocompósitos de PBS com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da matriz polimérica, além de apresentar boa compatibilidade com o polímero e possuir baixo custo de obtenção (FERREIRA, 2013).

O objetivo geral deste trabalho foi o de aplicar matrizes poliméricas carregadas com ureia na bioestimulação de *Pseudomonas aeruginosa* durante ensaio de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho está dividido em duas fases. A primeira contempla a síntese do polímero, a obtenção das matrizes poliméricas e as caracterizações físico-químicas desses materiais. A segunda fase é a de verificação das matrizes poliméricas carregadas com ureia como fonte de nitrogênio em ensaios de bioestímulo na presença de hidrocarbonetos de petróleo.

PRIMEIRA FASE

SÍNTESE DO POLÍMERO

Para a síntese do poli (succinato de butileno) foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: ácido succínico P.A. ACS 99,0% (Vetec); 1,4 butanodiol P.S. 99,3% (Vetec); tetrabutoxititânio 97% – Ti(OBu)₄ (Sigma-Aldrich); banho de silicone; placa de aquecimento IKA modelo C-MAG HS7– LaBioS – Laboratório de Biopolímeros e Sensores (IMA/UFRJ); bomba Prismatec modelo 131– LaBioS – Laboratório de Biopolímeros e Sensores (IMA/UFRJ). De acordo com a metodologia proposta por Ferreira *et al* (2014), o polímero foi sintetizado em duas etapas: esterificação com duração de 6 horas e transesterificação com duração de 4 horas.

OBTENÇÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS

Para a obtenção das matrizes poliméricas foram utilizados PBS (MM 5.543), Ureia (VETEC); Argila montmorilonita (Vetec) modificada por Cetrimide (Vetec), Diclorometano P.A. (Vetec), Metanol P.A. (Vetec), aparelho ultra-sônico DES500 (Unique) e Liofilizador L101 (Liotop). A preparação das matrizes iniciou-se com adição de 2g de PBS em 10 mL de diclorometano com solubilização em sistema ultrassônico a 100 Watts por 9 minutos. Após solubilização prévia do polímero, seguiu-se com planejamento experimental (DoE) do tipo dois fatores a dois níveis, mais um ponto central (2²+0) para a adição da argila modificada e da ureia, com homogeneização em sistema ultrassônico em potência de 100 Watt por cerca de 30 minutos. Os experimentos em análise são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento fatorial para o preparo das matrizes.

MATRIZ POLIMÉRICAS	UREIA *	ARGILA #
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Níveis: * Ureia -1 (0 mg), 0 (2 mg) e +1 (4 mg) e #argila modificada -1 (0 mg), 0 (46,6 mg) e +1 (95,4 mg).

Após preparo das misturas de PBS, argila modificada e ureia, conforme descrito anteriormente, procedeu-se a obtenção das micropartículas por precipitação em metanol, por gotejamento. Após evaporação completa do

líquido não-solvente, aproximadamente 48 horas, adicionou-se água deionizada e submeteu-se as amostras ao congelamento. As amostras congeladas foram liofilizadas por cerca de 6 horas.

CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

A caracterização por Difração de Raios-X (DRX) permitiu observar os picos cristalinos característicos do PBS, da ureia e da argila e analisar os efeitos da interação entre os mesmos nos compósitos. As amostras foram submetidas à análise em difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, em ângulo 2θ de 2° a 30° , pelo método FT (tempo fixo), sob passo de $0,05^\circ$ por segundo em temperatura ambiente com radiação $K\alpha$ de Cu (comprimento de onda de $0,15418$ nm).

A Termogravimetria (TGA) foi aplicada para estudar o comportamento dos compósitos em função da temperatura, prevendo sua degradação ou perda de massa. O método usado foi o de rampa de aquecimento no equipamento Perkin Elmer STA6000, em atmosfera inerte de nitrogênio (gás de purga – $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e nas temperaturas entre 30°C e 700°C , com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada nas matrizes poliméricas, assim como no PBS puro, argila e ureia para observação de bandas características de cada substância e a interação entre as mesmas nos compósitos. As análises foram realizadas pelo LAPIN-IMA através do equipamento Frontier FT-IR/FIR. A faixa analisada foi de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} e em atmosfera inerte.

SEGUNDA FASE: APLICAÇÃO DAS MATRIZES COM UREIA EM ENSAIOS DE BIOESTÍMULO E BIODEGRADAÇÃO

Para estudar a aplicação das matrizes poliméricas de ureia como fonte de nitrogênio no crescimento de bactérias, usamos uma cepa de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 INCQS/FIOCRUZ cultivada pelo Laboratório de Microbiologia Industrial da Escola de Química da UFRJ. A cepa mantida em caldo nutriente no refrigerador, foi inoculada em novo caldo estéril e mantida à temperatura de 30°C por 24 horas antes dos ensaios.

Os sistemas foram montados em tubos de ensaio com volume final de 10 mL de meio mineral modificado em cada tubo (Tabela 2). A massa de matriz de cada experimento correspondeu à quantidade $750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrogênio. A quantidade inicial de bactérias inoculadas em cada sistema foi correspondente $0,44 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de proteínas.

Para cada ensaio foram feitos sistemas em branco (apenas meio mineral modificado) e sistemas controle (quantidades conhecidas de ureia livre com bactérias). Todos os sistemas foram feitos em triplicata e permaneceram em modo estático à temperatura ambiente por um período de 48 horas. Quantificação de proteínas e glicose foram feitas nos intervalos de 4, 24 e 48 horas enquanto a quantificação aconteceu nos intervalos de 1, 4, 8, 24 e 48 horas.

Tabela 2: Composição do meio mineral modificado.

COMPOSIÇÃO	CONCENTRAÇÃO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Sulfato de magnésio (Mg_2SO_4)	200
Cloreto de cálcio (CaCl_2)	20
Fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4)	1000
Fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4)	1000
Matriz polimérica com ureia	750 mg de nitrogênio
Cloreto férrico (FeCl_3)	50
Glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	2000

Para avaliar a biodegradação de hidrocarbonetos pelas bactérias *Pseudomonas aeruginosa*, utilizou-se o óleo combustível MF 380, classificado como petróleo de base parafínica com grau API de 24,1 (REIS, 2010). Os sistemas, em duplicatas, foram montados em frascos de vidro autoclavados com volume final de 10 mL de meio mineral modificado sem glicose. Em cada sistema foram adicionados a matriz polimérica com ureia, *Pseudomonas aeruginosa* correspondente a $1,96 \mu\text{g.L}^{-1}$ de proteínas e 0,1% de óleo MF 380. Correram, paralelamente, sistemas em branco (apenas meio mineral modificado) e sistemas controles (quantidades conhecidas de ureia livre e bactérias). Os sistemas foram deixados sob agitação a 50 rpm e temperatura de 25°C em Incubadora Shaker Refrigeradora Nova Técnica por um período total de 30 dias, conforme Figura 1. Quantificações de ureia, proteínas e óleo foram feitas nos intervalos de 0 hora, 14 e 30 dias.



Figura 1 – Ensaio de biodegradação de óleo.

RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MATRIZES POLIMÉRICAS ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

Na Figura 2 são mostrados os difratogramas da análise por Difração de Raios-x das matrizes poliméricas. Observa-se sobreposição dos difratogramas com alguma variação de intensidade entre eles. Entretanto, analisando-se o espaçamento basal (d) referente ao pico 2θ de maior intensidade do polímero (110), percebe-se que não houve alteração na estrutura do polímero pela adição de ureia ou de argila, dado que o valor manteve-se em $3,90 \text{ \AA}$ para todos os experimentos.

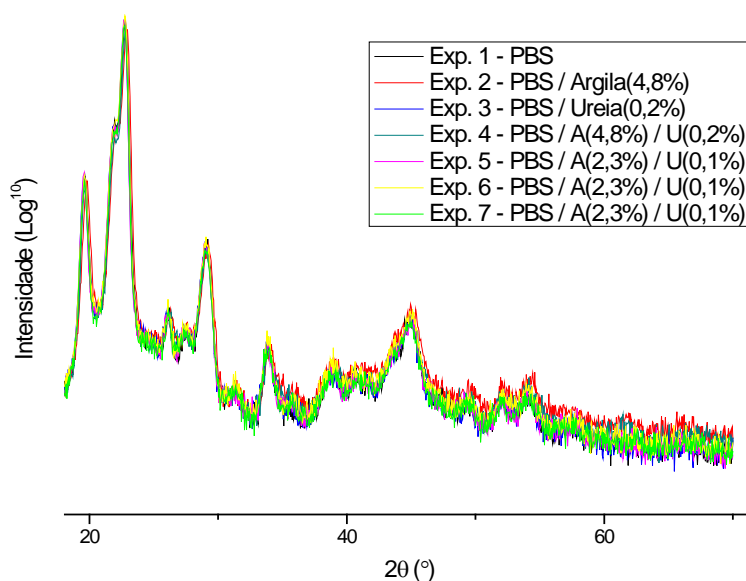


Figura 2 – Difratogramas dos compostos conforme planejamento experimental.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os resultados são apresentados na Tabela 4 e mostram redução da **temperatura inicial** de degradação para todas as matrizes carregadas com argila ou ureia e redução da **temperatura final** de degradação das matrizes com maior teor de argila.

Tabela 4 – Temperaturas iniciais (T_{onset}) e finais (T_{endset}) de degradação.

Matriz polimérica	Ureia*	Argila*	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)
1	-	-	376,58	422,27
2	-	4,8%	361,50	405,51
3	0,2%	-	367,01	423,43
4	0,2%	4,8%	360,35	405,28
5	0,1%	2,3%	356,75	421,29
6	0,1%	2,3%	366,82	423,00
7	0,1%	2,3%	370,63	420,53

* Concentrações teóricas

ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 3 apresenta os espectros das matrizes poliméricas nos quais é possível visualizar apenas bandas características do PBS.

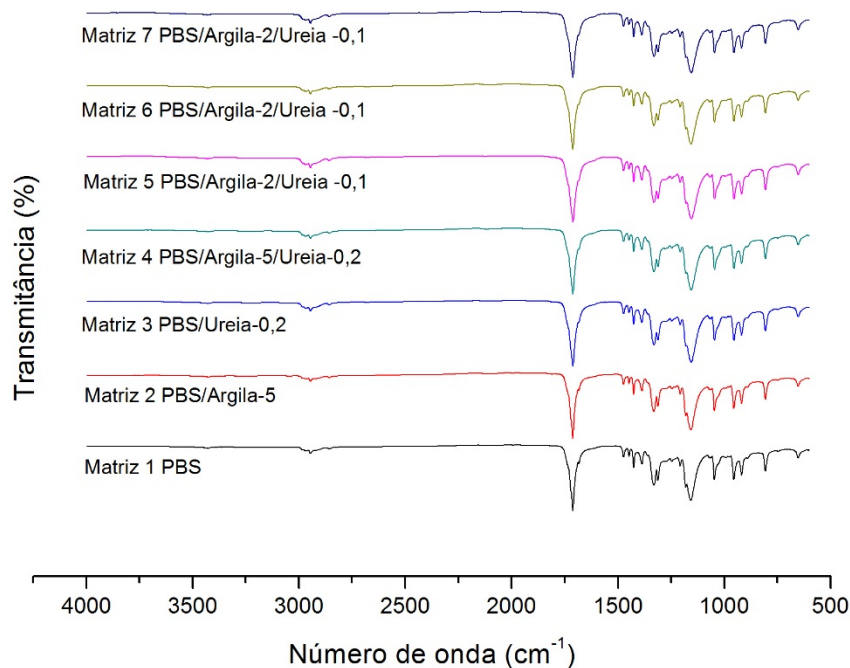


Figura 3 – Espectros da análise por FTIR das matrizes poliméricas.

Como os espectros das matrizes carregadas com ureia e/ou argila apresentaram-se muito semelhantes ao espectro da matriz somente com PBS, aplicamos a ferramenta estatística de correlação e erro médio quadrático (RMSE) na tentativa de comparar os espectros. Os valores calculados de RMSE são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Correlação entre a Matriz 1 e as outras matrizes. Matrizes: (1) PBS; (2) PBS/argila 4,8%; (3) PBS/ureia 0,2%; (4) PBS/ureia 0,2%/argila 4,8% e; (5) PBS/ureia 0,1%/argila 2,3%.

Transmitâncias comparadas	R	R ²	RMSE
Matriz 1 x Matriz 1	1	1	0
Matriz 1 x Matriz 2	0,9957	0,9914	0,6941
Matriz 1 x Matriz 3	0,9930	0,9861	1,3306
Matriz 1 x Matriz 4	0,9906	0,9813	1,4478
Matriz 1 x Matriz 5	0,9834	0,9671	2,3998
Matriz 1 x Matriz 6	0,9938	0,9876	0,8610
Matriz 1 x Matriz 7	0,9857	0,9716	1,9564

O Quadro 1 apresenta o resultado de correlação entre os resultados das caracterizações e a presença dos componentes ureia e argila. Nesta análise foram desconsiderados os valores < 0,6 que não apresentam relevância estatística. É possível observar que a presença de argila exerce influência nas propriedades térmicas das matrizes, diminuindo as temperaturas de degradação e aumentando a quantidade de resíduos após a queima.

Quadro 1 - Correlação entre as respostas das caracterizações e os componentes ureia e argila na matriz polimérica. Considerou-se com relevância estatística valores R > 0,6.

	Ureia	Argila	Diâmetro (µm)	RMSE (DRX)	T _{Onset} (°C)	T _{Endset} (°C)	Resíduo (%) (TGA)	FTIR (RMSE)
Ureia	1	-	-	-	-	-	-	-
Argila	-	1	-	-	-0,66	-0,87	0,71	-
Diametro	-	-	1	-	-	0,64	-	0,77
DRX (RMSE)	-	-	-	1	-0,63	-	-	-
T_{Onset}	-	-0,66	-	-0,63	1	-	-	-
T_{Endset}	-	-0,87	0,64	-	-	1	-	-
TGA (Resíduo)	-	0,71	-	-	-	-	1	-
FTIR (RMSE)	-	-	0,77	-	-	-	-	1

RESULTADOS DA APLICAÇÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS DE UREIA NOS ENSAIOS DE BIOESTÍMULO

Na Figura 4 são mostrados os resultados da quantificação de proteínas para determinação de crescimento bacteriano ao longo do ensaio de bioestímulo. Observa-se aumento na concentração de proteínas nas primeiras 4 horas do experimento para sistemas com ureia imobilizada em matriz sem argila. Após 4 horas, a ureia remanescente no sistema possibilitou apenas manutenção da colônia. Nos sistemas com matrizes que continham argila modificada não houve crescimento bacteriano.

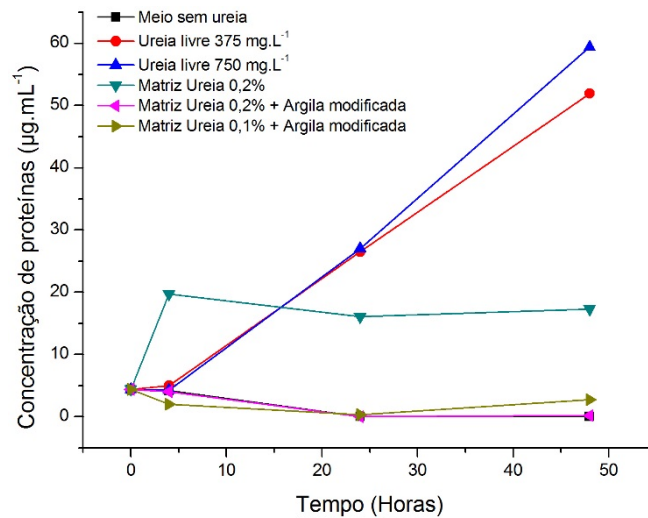


Figura 4: Dosagem de proteínas durante ensaio de crescimento bacteriano.

A Figura 5 mostra a quantificação de ureia durante o ensaio de bioestímulo. Os sistemas controle com ureia livre tiveram diminuição da concentração de ureia após 48 horas de experimento. Entretanto, a concentração de ureia residual nos sistemas controle foi elevada. Houve diminuição da concentração de ureia nos sistemas com matrizes polimérica, sendo o maior consumo observado na matriz isenta de argila.

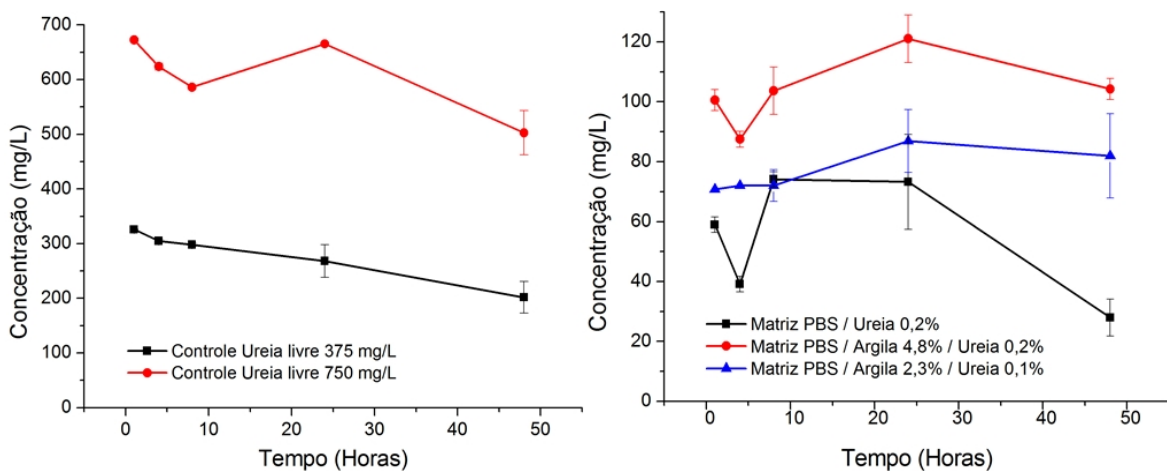


Figura 5: Quantificação de ureia em sistemas com ureia livre e ureia imobilizada durante bioestímulo.

RESULTADOS DA APLICAÇÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS DE UREIA NOS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

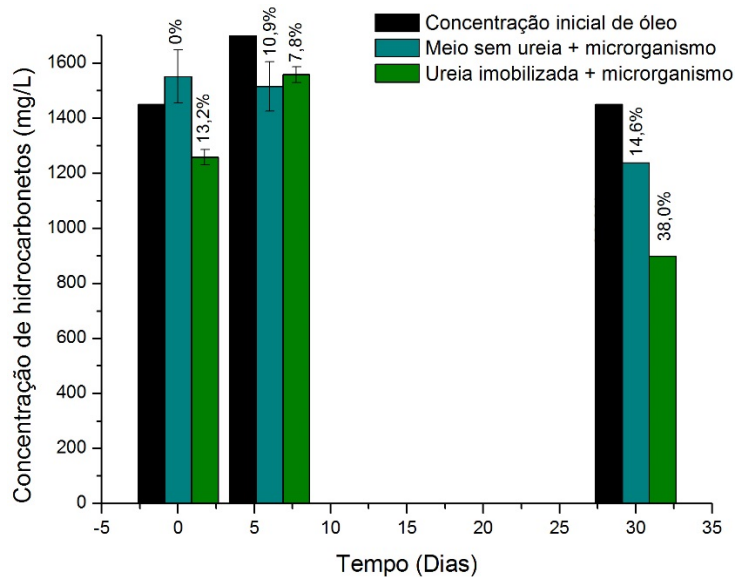


Figura 6: Percentual de degradação de óleo em sistemas com e sem ureia.

A Figura 6 mostra os resultados para o ensaio de degradação de óleo em sistemas com e sem de fonte de nitrogênio em presença de *Pseudomonas aeruginosa*. A taxa de degradação em torno de 10% nos sistemas sem ureia pode estar relacionada à fotodegradação ou perdas analíticas durante a extração e quantificação do óleo.

Para o sistema com ureia imobilizada em matriz polimérica, o percentual de degradação foi de 38%. Se considerarmos as taxas de perdas ou degradação natural de cerca de 10%, a degradação nos sistemas com ureia imobilizada fica em torno de 28% ao final dos 30 dias de experimentos.

Na Figura 7 são mostrados os valores de degradação para os sistemas com ureia livre. Observa-se degradação de cerca de 50% do óleo nos sistemas com microrganismos. Já nos sistemas sem microrganismos inoculados, a degradação pode estar relacionada a presença de microrganismos degradadores pré-existentes no óleo.

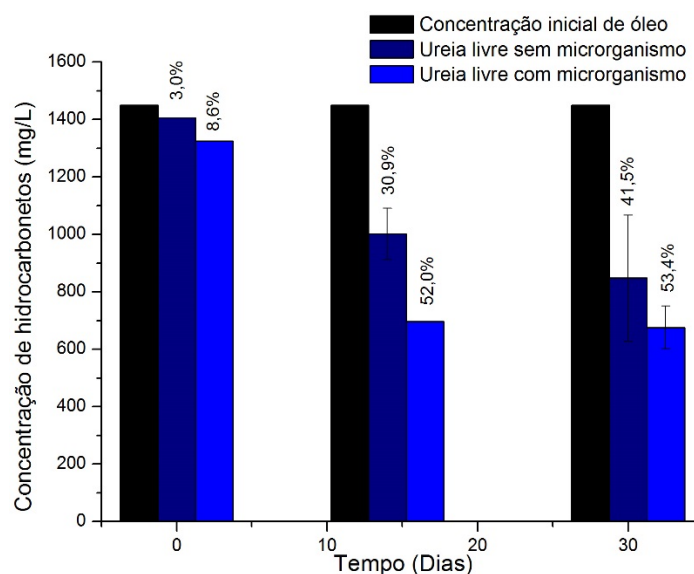


Figura 7: Percentual de degradação de óleo em sistemas com ureia livre.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

As matrizes poliméricas carregadas com ureia não apresentaram alterações nas propriedades mecânicas ou térmicas quando comparadas às matrizes sem o nutriente;

Matrizes poliméricas com presença de argila organofílica e ureia não foram capazes de promover crescimento bacteriano enquanto matrizes apenas com ureia apresentaram resultados positivos. Para o preparo da argila organofílica foi usado um composto quaternário de amônio, cujos resíduos presentes na matriz podem justificar a inibição do crescimento dos microrganismos já que este composto apresenta propriedades antisépticas e desinfetantes;

Sistemas compostos de matrizes poliméricas de ureia como única fonte de nitrogênio foram capazes de bioestimular *Pseudomonas aeruginosa* e promover biodegradação de 28% de hidrocarbonetos de uma amostra de óleo combustível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVIM, I. D. Produção e caracterização de micropartículas obtidas por spray drying e coacervação complexa e seu uso para alimentação de larvas de peixe. 2005. 88 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP, 2005.
2. ASCHERI, D. P. R.; MARQUEZ, M. O. M.; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja: seleção de material de parede. Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos. 23, (Supl): 1-6, 2003.
3. AULENTA, F.; BIANCHI, A.; MAJONE, M.; PAPINI, M.P.; POTALIVO, M. Assessment of natural or enhanced in situ bioremediation at a chlorinated solvent-contaminated aquifer in Italy: a microcosm study. Environment International. 31: 185-190, 2005
4. BASTOS, D. S; GOMES, K; ROCHA-LEAO, M. H. M. Ascorbic acid retaining using a new calcium alginate-Capsul based edible film. J. Microencap. 26: 97-103, 2009.
5. CHAILLAN, F; CHAÎNEAU, C. H; POINT, V; SALIOT, A; OUDOT, J. Factors inhibiting bioremediation of soil contaminated with weathered oils and drill cuttings. Environmental Pollution. 144, (1): 255–265, 2006.
6. CHAÎNEAU, C. H; MOREL, J; DUPONT, J; BURY, E; OUDOT, J. Comparison of nutrient concentration on the biodegradation of crude oil associated microbial populations in the soil. Soil Biology & Biochemistry 37: 1490-1497, 2005.
7. DUARTE, E. R.; ANDRADE, F. D.; GONZALES, T.; ALEGRE, R. M. “Redes neurais artificiais aplicadas para o estudo da produção de ácido succínico via processo fermentativo,” *Evidência - Ciênc. E Biotecnol.*, vol. 10, no. 1–2, pp. 27–42, Jan. 2012.
8. FERREIRA, L. P. Estudo da influência de parâmetros reacionais na síntese do poli(succinato de butileno) (PBS) por métodos estatísticos e preparo de nanocompósitos PBS/argila organofílica via polimerização *in situ*. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano, Rio de Janeiro, 2013.
9. FERREIRA, L. P.; MOREIRA, A. N.; PINTO, J. C.; SOUZA JR., F. G. Polymer Engineering and Science, v. 55, p. n/a-n/a (2014).
10. GAYLARDE, C.C.; BELLINASSO, M. L. & MANFIO, G. P. Biorremediação. Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento, no. 34, pp. 36-43, Jan/Jul, 2005.
11. GAYLARDE, C.C.; BELLINASSO, M. L. & MANFIO, G. P. Biorremediação. Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento, no. 34, pp. 36-43, Jan/Jul, 2005.
12. GERTLER, C; NÄTHER, D. J; CAPPELLO, S; GERDTS, G; QUILLIAM, R. S; YAKIMOV, M. M; GOLYSHIN, P. N. Composition and dynamics of biostimulated indigenous oil-degrading microbial consortia from the Irish, North and Mediterranean seas: a mesocosm study. FEMS Microbiol. Ecol. 81, (3): 530-536, 2012.
13. ITOPIF. International Tanker Owners Pollution Federation, *Oil Tanker Spill Statistics 2015*. The International Tanker Owners Pollution Federation Limited, London, 2016.

14. JACQUEL, N.; FREYERMOUTH, F.; FENOUILLOT, F.; ROUSSEAU, A.; PASCAULT, J. P.; FUERTES, P.; SAINT-LOUP, R. "Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 49, no. 24, pp. 5301–5312, Dec. 2011.
15. MAZUR, L.P.; SOUZA, S.G.; NETO, R.P.C.; TAVARES, M.I.B., SCHNEIDER, A.L.S.; PEZZIN, A. P.T. *In Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (2012).*
16. MONTEIRO, A. G. Tese (Doutorado em Planejamento energético e Ambiental) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 270 p (2003).
17. PHUA, Y. J.; CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A. "The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 7, pp. 1194–1203, Jul. 2011.
18. REIS, E. A. Produção de cápsulas de liberação controlada para fins de biorremediação de ambientes contaminados por hidrocarbonetos do petróleo, 2009, 59p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
19. REIS, E. A. Imobilização de nitrogênio e fósforo em diferentes matrizes poliméricas para uso na biorremediação de ambientes marinhos contaminados por hidrocarbonetos do petróleo, 2015, 77 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
20. TAN, L.; CHEN, Y.; ZHOU, W.; NIE, H.; LI, F.; HE, X. "Novel poly(butylene succinate-co-lactic acid) copolyesters: Synthesis, crystallization, and enzymatic degradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 9, pp. 1920–1927, Sep. 2010.
21. VENOSA, A. D; ZHU, X. Biodegradation of crude oil contaminating marine shorelines and freshwater wetlands. *Spill Science and Technology Bulletin*. 8, (2): 163–178, 2003.
22. YAKIMOV, M. M; TIMMIS, K. N; GOLYSHIN, P. N. Obligate oil-degrading marine bacteria. *Curr.Opin. Biotechnol*. 18: 257-266, 2007.
23. ZÍLIO, E. L. & PINTO, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. *Bol. Téc. PETROBRAS*, Rio de Janeiro, 45 (1): 21-25, jan./mar. 2002.