REMEDIAÇÃO AMBIENTAL DE ÓLEO DIESEL EM AMBIENTE AQUÁTICO POR GEL COMPÓSITO SUSTENTÁVEL

Alana Valentim Fernandes da Silva, Emilly Pirozzi, Mariana Ribeiro Borges, Márcio Henrique Maranhão Maia, Kemer Neves Zuri

Colégio Técnico Antônio Teixeira Fernandes- Colégio Univap Centro, Rua Paraibuna, 75, Jardim São Dimas – 12245780 – São José dos Campos – SP, Brasil, alanavfsilva@gmail.com, pirozziemilly41@gmail.com, mari.ribeiroo467@gmail.com, profmarciochem@gmail.com, kemerzuri@gmail.com.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo preparar e avaliar, inicialmente, um gel compósito sustentável produzido com ágar-ágar, carvão ativado, glicerina e água, destinado à remoção de óleo diesel presente em ambiente marinho. O material foi preparado pela dissolução de 1,0 g de ágar-ágar em 100 mL de água aquecida a aproximadamente 90 °C. Em seguida, foram incorporados 0,5 g de carvão ativado e 2 mL de glicerina bidestilada, e a mistura foi mantida sob refrigeração até a completa formação do gel. Após a análise e a correção dos cálculos, verificou-se um ganho líquido de 1,46 g no ensaio controle e de 8,86 g no ensaio com diesel. Embora esse resultado indique maior retenção de massa na presença do combustível, não é possível atribuir esse aumento exclusivamente ao diesel, pois o gel também reteve água. Assim, os resultados demonstram que o gel possui capacidade de retenção de massa, mas não são suficientes para confirmar a remoção seletiva do óleo diesel.

Palavras-chave: Gel compósito. Sustentável. Ágar-ágar. Óleo diesel. Adsorção.

Área do Conhecimento: Técnico em Química.

Introdução

Quando o óleo diesel é derramado em corpos d'água, diferentes hidrocarbonetos são liberados no ambiente marinho. Parte desses compostos permanece na superfície, formando uma mancha, enquanto a fração solúvel pode se dispersar pela coluna d'água e atingir regiões mais distantes. Estudos ecotoxicológicos indicam que essa fração pode provocar efeitos agudos e crônicos em organismos aquáticos. Além disso, experimentos de campo evidenciam alterações na estrutura e no funcionamento de comunidades bentônicas expostas ao diesel (Müller et al., 2019; Egres et al., 2019). Nesse contexto, o desenvolvimento de materiais capazes de auxiliar na remoção rápida do combustível pode contribuir para reduzir seu tempo de permanência no ambiente e, consequentemente, mitigar os impactos associados à contaminação.

Entre os métodos empregados na separação óleo-água, destaca-se a sorção. Nesse processo, o contaminante pode ser retido na superfície do material ou incorporado aos seus poros e espaços vazios. A eficiência dessa retenção depende de fatores como porosidade, área superficial, afinidade pelo óleo, hidrofobicidade, viscosidade do contaminante, tempo de contato e método de drenagem. Em razão dessas características, fibras naturais e materiais à base de carbono têm sido amplamente investigados como sorventes potenciais. O carvão ativado, por exemplo, apresenta capacidade de remoção de compostos oleosos presentes em emulsões e águas produzidas (Okiel; El-Sayed; El-Kady, 2011; Wahi et al., 2013; Curbelo Garnica et al., 2017; Doshi; Sillanpää; Kalliola, 2018).

O ágar-ágar é um polissacarídeo de origem marinha que, após aquecimento e resfriamento, forma uma rede tridimensional, possibilitando a obtenção de hidrogéis (Lahaye; Rochas, 1991). Esses materiais podem atuar como matrizes para a incorporação de partículas adsorventes. No entanto, devido à sua afinidade intrínseca por água, torna-se necessário distinguir a fração de água absorvida daquela correspondente ao contaminante retido (Ahmed, 2015; Song et al., 2023). A glicerina, por sua vez, pode atuar como plastificante em matrizes de ágar, alterando sua flexibilidade e sensibilidade à água (Arham et al., 2016). Dessa forma, a combinação de ágar, carvão ativado e glicerina permite a

formação de um gel compósito constituído por uma matriz biopolimérica. Neste estudo, o material é considerado sustentável em função do uso do ágar, de origem renovável. Entretanto, uma avaliação mais abrangente de sua sustentabilidade ainda requer a análise de aspectos como durabilidade, possibilidade de reuso e destinação pós-uso.

Com base nesse contexto, este trabalho teve como objetivo preparar um gel compósito sustentável à base de ágar-ágar, carvão ativado e glicerina e avaliar seu potencial para auxiliar na remediação de ambientes aquáticos contaminados por óleo diesel. Para isso, realizou-se uma avaliação inicial da retenção de massa do material em água salgada, na presença e na ausência do contaminante. Os cálculos gravimétricos também foram revisados com o intuito de identificar limitações do procedimento e fatores que deverão ser controlados em ensaios futuros, permitindo uma determinação mais precisa da eficiência de remoção e da capacidade adsortiva do gel.

Metodologia

Foram utilizados ágar-ágar comercial, água destilada, carvão ativado em pó, glicerina, cloreto de sódio e óleo diesel S10 comercial. Nos ensaios em meio salino, utilizou-se solução de cloreto de sódio a 3,5% (m/v), preparada na proporção de 3,50 g de NaCl para 100 mL de água, com o objetivo de simular a salinidade da água do mar. Empregaram-se béquer de 250 mL, proveta de 100 mL, balança analítica, agitador magnético com aquecimento (Marte Científica), termômetro, placas de Petri, vidros de relógio e demais materiais, como bastão de vidro.

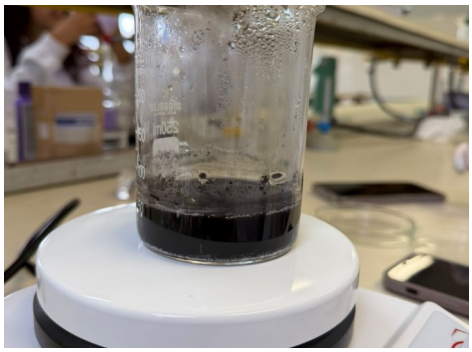
Para a preparação, 1,0 g de ágar-ágar foi disperso em 100 mL de água destilada aquecida previamente a aproximadamente 90 °C. A mistura permaneceu sob aquecimento e agitação constante por cerca de 10 minutos, até a dissolução do biopolímero. Em seguida, adicionaram-se 0,5 g de carvão ativado em pó, mantendo-se a agitação por 15 minutos, sendo necessário utilizar papel-alumínio em torno do béquer, para evitar possíveis trocas de calor e manter a temperatura. Foram então acrescentados 2 mL de glicerina com uma pipeta volumétrica, com mais uma etapa de agitação por 10 minutos.

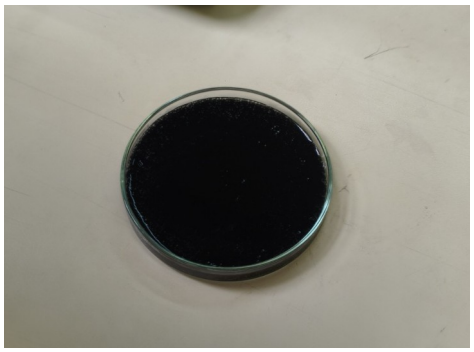
Após os 10 minutos, desligou-se o agitador magnético. Depois, o material foi resfriado à temperatura ambiente, transferido para uma placa de petri e mantido sob refrigeração entre 4 e 5 °C na geladeira por 1 h para gelificação e estabilização do gel. Como não foram realizadas análises de distribuição de tamanho de partículas ou de morfologia, o produto foi denominado gel compósito.

$$m_{rec} = m_f - m_v$$
$$\Delta m = m_{rec} - m_g$$

Em que m_{rec} é a massa recuperada, m_f é a massa final do conjunto, m_v é a massa do vidro de relógio, m_g é a massa inicial do gel e Δm é o ganho líquido de massa.

A eficiência de remoção e a capacidade adsortiva específica para diesel não foram calculadas, pois não houve determinação independente da massa inicial e residual de óleo nem separação da água retida. As massas foram organizadas descritivamente, sem análise estatística, devido à ausência de réplicas.





Resultados

Foram realizados três ensaios gravimétricos preliminares, cada um com uma determinação por condição (n = 1). O contato ocorreu durante 20 minutos, com agitação manual no primeiro minuto e posterior repouso. Após a retirada do gel, o escoamento superficial foi realizado manualmente em uma peneira e o material foi pesado em um vidro de relógio previamente tarado.

O ensaio 1 foi utilizado como teste exploratório visual. Nessa condição, utilizaram-se 100 mL de água contendo 3,50 g de sal, 4,90 g de gel e 1 mL de diesel. A massa do conjunto vidro–gel aumentou de 18,36 g para 18,43 g, correspondendo a um ganho de 0,07 g. Como foram utilizadas quantidades diferentes das condições seguintes e não havia um controle correspondente, esse ensaio não foi empregado para estimar quantitativamente o efeito do diesel.

No controle, utilizaram-se 50 mL de água contendo 1,75 g de sal e 4,00 g de gel, sem diesel. A massa recuperada foi obtida pela subtração de 34,31 g, correspondentes ao vidro de relógio, da massa final de 39,77 g, resultando em 5,46 g. Após descontar os 4,00 g de gel inicialmente adicionados, obteve-se um ganho líquido de 1,46 g.

No ensaio 3, foram utilizados 50 mL da mesma solução salina, 4,00 g de gel e 3 mL de diesel. A subtração da massa do vidro de relógio, de 34,31 g, da massa final, de 47,17 g, resultou em uma massa recuperada de 12,86 g. Descontando-se os 4,00 g de gel inicialmente adicionados, o ganho líquido foi de 8,86 g.

Dessa forma, a diferença entre o ganho líquido do ensaio com diesel e o ganho líquido do controle foi de 7,40 g. Durante a avaliação visual, também foi observada uma pequena quantidade de óleo associada ao gel após sua retirada do meio.



Os valores obtidos representam a retenção conjunta de água e de uma possível parcela de diesel. Por isso, não foram tratados como capacidade específica de adsorção de óleo pelo gel. Também não foram calculadas a eficiência de remoção e a capacidade adsortiva específica para diesel, pois não houve separação da água retida nem determinação independente da quantidade de óleo residual.

Tabela 1 - Resultados das pesagens.

Ensaio	Sistema	m_v (g)	m_g (g)	m_f (g)	m_{rec} (g)	Δm (g)
1	100 mL de água + 3,50 g de sal + 1 mL de diesel	-	4,90	18,43	-	0,07
Controle	50 mL de água + 1,75 g de sal	34,31	4,00	39,77	5,46	1,46
3	50 mL de água + 1,75 g de sal + 3 mL de diesel	34,31	4,00	47,17	12,86	8,86

Nota: n = 1 para cada condição, indicando que cada ensaio foi realizado uma única vez; m_v = massa do vidro; m_g = massa inicial do gel; m_f = massa final do conjunto; m_{rec} = massa recuperada; Δm = ganho líquido.

Fonte: elaborado pelos autores (2026).

No controle, a massa recuperada foi 39,77 - 34,31 = 5,46 g. Como 4,00 g correspondiam ao gel inicialmente adicionado, o ganho líquido correto foi 1,46 g, e não 5,46 g. No ensaio 3, a massa recuperada foi 47,17 - 34,31 = 12,86 g e o ganho líquido foi 8,86 g. A diferença entre o ensaio com diesel e seu controle foi, portanto, 8,86 - 1,46 = 7,40 g. O valor anteriormente calculado de 3,40 g resultava da subtração entre grandezas de bases diferentes: ganho líquido do ensaio com diesel e massa total recuperada no controle.

Discussão

O ganho de 1,46 g observado no controle indica que o gel reteve solução salina. Esse comportamento é coerente com a natureza hidrofílica do ágar e com a presença de grupos hidroxila em sua estrutura. Além disso, a glicerina pode aumentar a interação da matriz com a água (Arham et al., 2016; Fransiska et al., 2024). Assim, a simples pesagem do gel úmido após o contato não permite distinguir a água captada, o óleo diesel aderido à superfície ou retido nos poros do carvão.

A condição contendo 3 mL de diesel apresentou ganho líquido 7,40 g superior ao controle. Essa diferença não pode ser interpretada como massa de diesel retirada, pois não é compatível com a quantidade de combustível adicionada. O resultado indica retenção conjunta de água e de uma possível parcela pequena de diesel, além de poder ter sido influenciado pelo arraste de líquido superficial e por variações no tempo de escoamento da água ou no manuseio do material.

O controle realizado permitiu estimar a retenção de solução salina pelo gel, mas foi conduzido apenas uma vez devido à quantidade limitada de gel produzida. Além disso, não foi utilizado um branco do sistema contendo água salina e diesel sem a presença do gel, que permitiria verificar possíveis perdas de combustível nas paredes do recipiente, na peneira ou durante toda a execução do experimento. Portanto, não é possível determinar seletividade, capacidade adsortiva ou eficiência de remoção a partir desses ensaios básicos.

A literatura aponta que o carvão ativado e outros sorventes podem remover óleo de sistemas aquosos. Todavia, esses estudos quantificam separadamente a fase oleosa e padronizam a massa do sorvente, a concentração do contaminante, a agitação, o tempo de contato e a forma de separação do material (Okiel; El-Sayed; El-Kady, 2011; Curbelo Garnica et al., 2017).

Apesar das limitações, a diferença de massa e a observação visual fornecem indícios preliminares de que o gel pode retirar uma pequena parcela de diesel do meio, porém juntamente com água. Dessa forma, os ensaios foram úteis como avaliação preliminar do material e para identificar as melhorias necessárias nas próximas etapas.

Para validar o compósito, os próximos ensaios deverão utilizar condições idênticas, pelo menos três réplicas por grupo, tempo fixo de drenagem, massa seca do gel ou teor de sólidos conhecido e determinação independente do diesel residual, por método gravimétrico após extração ou por técnica instrumental validada. Também será necessário diferenciar a adsorção na superfície do carvão da absorção no interior da matriz.

Considerando a proposta sustentável do material, estudos futuros também deverão avaliar sua estabilidade em água, a possível liberação de componentes, a ecotoxicidade, a recuperação do óleo, o número de ciclos de reutilização e a destinação final do gel após o uso (Wahi et al., 2013; Doshi; Sillanpää; Kalliola, 2018).

Conclusão

Foi possível preparar um gel compósito sustentável de ágar, carvão ativado e glicerina como proposta para a remediação ambiental de óleo diesel em ambiente aquático e aplicar um ensaio gravimétrico preliminar em meio salino. A revisão dos cálculos corrigiu o ganho do controle para 1,46 g e a diferença entre o ensaio com 3 mL de diesel e o controle para 7,40 g. Contudo, a retenção expressiva de água e a ausência de quantificação independente do combustível impedem afirmar adsorção específica de diesel, calcular eficiência de remoção, capacidade adsortiva ou possível reuso.

Portanto, o potencial de remediação e de sustentabilidade do material ainda deve ser validado por protocolo padronizado, replicado, com análise específica da fase oleosa e avaliação de reúso, estabilidade e destino pós-uso. A nomenclatura “nanogel” não é adequada ainda nesta etapa, pois não foram realizadas análises que comprovassem tamanho ou morfologia em escala nanométrica. Por esse motivo, o material foi classificado como um gel compósito. Entretanto, em estudos futuros, poderá ser

investigada a possibilidade de classificar o material como um nanogel, após análises de distribuição do tamanho das partículas, morfologia, porosidade e organização da estrutura. Caso essas análises confirmem a presença de estruturas em escala nanométrica, a denominação “nanogel” poderá ser utilizada. Se somente o carvão ou outras estruturas internas apresentarem dimensões nanométricas, classificações como “gel nanocompósito” ou “gel compósito nanoestruturado” serão mais adequadas.

Referências

- AHMED, E. M. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review. Journal of Advanced Research, v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006.
- ARHAM, R. et al. Physical and mechanical properties of agar based edible film with glycerol plasticizer. International Food Research Journal, v. 23, n. 4, p. 1669–1675, 2016.
- CURBELO GARNICA, A. I. et al. Remoção do óleo da água produzida utilizando o carvão ativado comercial. HOLOS, v. 8, p. 12–31, 2017. DOI: https://doi.org/10.15628/holos.2017.5891.
- DOSHI, B.; SILLANPÄÄ, M.; KALLIOLA, S. A review of bio-based materials for oil spill treatment. Water Research, v. 135, p. 262–277, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.034.
- EGRES, A. G. et al. Effects of na experimental oil spill on the structure and function of benthic assemblages with different history of exposure to oil perturbation. Marine Environmental Research, v. 152, art. 104822, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2019.104822.
- FRANSISKA, D. et al. Impact of agar–glycerol ratios on the physicochemical properties of biodegradable seaweed films: a compositional study. International Journal of Biological Macromolecules, v. 280, art. 135855, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135855.
- LAHAYE, M.; ROCHAS, C. Chemical structure and physico-chemical properties of agar. Hydrobiologia, v. 221, p. 137–148, 1991. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00028370.
- MÜLLER, J. B. et al. Comparative assessment of acute and chronic ecotoxicity of water soluble fractions of diesel and biodiesel on Daphnia magna and Aliivibrio fischeri. Chemosphere, v. 221, p. 640–646, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.069.
- OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. Egyptian Journal of Petroleum, v. 20, n. 2, p. 9–15, 2011. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.002.
- OLIVEIRA, L. M. T. M. et al. Ultrafast diesel oil spill removal by fibers from silk-cotton tree: characterization and sorption potential evaluation. Journal of Cleaner Production, v. 263, art. 121448, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121448.
- SONG, M. et al. Synthesis of hydrogels and their progress in environmental remediation and antimicrobial application. Gels, v. 9, n. 1, art. 16, 2023. DOI: https://doi.org/10.3390/gels9010016.
- WAHI, R. et al. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: na overview. Separation and Purification Technology, v. 113, p. 51–63, 2013. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.015.
- ZAMPARAS, M. et al. Application of sorbents for oil spill cleanup focusing on natural-based modified materials: a review. Molecules, v. 25, n. 19, art. 4522, 2020. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules25194522.