

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Desidratação de biodiesel utilizando hidrogel de rede dupla com celulose e poliácrlato de sódio

AUTORES:

Giovana Almenara, Bianca Ramos Estevam, Leonardo Vasconcelos Fregolente

INSTITUIÇÃO:

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Resumo

Este estudo propõe uma abordagem inovadora ao combinar moléculas sintéticas e naturais para produção de polímeros altamente hidrofílicos para a remoção de água em combustíveis. No trabalho, foi produzido um hidrogel de rede dupla à base de celulose e poliacrilato de sódio visando elevada hidrofiliicidade e propriedades mecânicas adequadas. Com esta estratégia, pode-se reduzir o uso de insumos sintéticos e aumentar a biodegradabilidade do material. O hidrogel de rede dupla foi sintetizado pelo método sequencial, em que a celulose microcristalina (4 % em massa) foi reticulada com epicloridrina (10 % em volume) para formar a primeira rede. Este hidrogel, foi então imerso em solução contendo acrilato de sódio, metileno bis-acrilamida e fotoiniciador (Irgacure-2959) por 48 h a 3 °C, em ausência de luz. Após, o material foi irradiado por luz ultravioleta (365 nm) por 72 h em atmosfera de nitrogênio para formar a segunda rede. Ensaio de remoção de água de biodiesel foram conduzidos utilizando este hidrogel de rede dupla, bem como hidrogéis de rede única de celulose e de poliacrilato de sódio, com o intuito de avaliar os benefícios da formação da segunda rede. A eficiência do tratamento foi investigada para diferentes faixas de concentração inicial de água no biodiesel (em torno de 1.000, 2.000 e 3.000 ppm em massa). A concentração final de água e a eficiência de remoção obtida para cada hidrogel utilizado, nas três concentrações de água, foi comparada por meio de teste Tukey a 95 % de confiança. Os resultados obtidos demonstram que os hidrogéis de rede dupla atingiram maior eficiência, permitindo a remoção de 35 % da água em concentração de 1.000 ppm, 45 % da água solúvel (2.000 ppm) e 59 % da água em concentração inicial de 3.000 ppm (frações solúvel e livre de água no óleo). Estes resultados mostram que a criação da segunda rede de poliacrilato de sódio no hidrogel de celulose é um processo promissor na desidratação de biodiesel em diversas faixas de concentração de água. Assim, este trabalho contribui para o desenvolvimento de alternativas para o tratamento de biodiesel visando ampliar seu uso no mercado.

Palavras-chave: rede polimérica interpenetrante, mistura água e óleo, remoção de água em biodiesel, tratamento de combustíveis.

Abstract

This study proposes an innovative approach by combining synthetic and natural molecules to produce highly hydrophilic polymers for water removal in fuels. In this work, a double-network hydrogel based on cellulose and sodium polyacrylate was produced, aiming for high hydrophilicity and adequate mechanical properties. With this strategy, the use of synthetic inputs can be reduced, and the material's biodegradability increased. The double-network hydrogel was synthesized using the sequential method, where microcrystalline cellulose (4% by mass) was crosslinked with epichlorohydrin (10% by volume) to form the primary network. This hydrogel was then immersed in a solution containing sodium acrylate, methylene bis-acrylamide, and a photoinitiator (Irgacure-2959) for 48 h at 3°C in the absence of light. Afterward, the material was irradiated with ultraviolet light (365 nm) for 72 hours in a nitrogen atmosphere to form the second network. Water removal tests from biodiesel were conducted using this double-network hydrogel, as well as single-network hydrogels of cellulose and sodium polyacrylate, to evaluate the benefits of forming the second network. The treatment's efficiency was investigated for different initial water concentration ranges in biodiesel (around 1,000, 2,000, and 3,000 ppm by mass). The final water concentration and removal efficiency obtained for each hydrogel used at the three water concentrations were compared using Tukey's test at 95% confidence. The results showed that the double-network hydrogels achieved higher efficiency, allowing for the removal of 35 % of the water at a concentration of 1,000 ppm, 45 % of soluble water at 2,000 ppm, and 59 % of the water at an initial

concentration of 3,000 ppm (soluble and free water fractions in the oil). These results indicate that creating the second sodium polyacrylate network in the cellulose hydrogel is a promising process for biodiesel dehydration at various water concentration ranges. Thus, this work contributes to developing alternatives for biodiesel treatment, aiming to expand its market use.

Keywords: Interpenetrating polymer network, water-in-oil, water removal in biodiesel, fuel treatment

Introdução

A contaminação de biodiesel com água pode comprometer a qualidade do combustível, aumentando as chances de proliferação de microrganismos, corrosão dos tanques de armazenamento e danos aos motores em que é utilizado (Fregolente et al., 2023). A água pode estar presente no biocombustível em três formas: solúvel, emulsionada e livre. A água solúvel refere-se à água que é dissolvida na fração de biocombustível, formando uma única fase. Uma vez passado o limite de solubilidade de água pelo óleo, a mistura passa a apresentar duas fases, constituída pelo óleo saturado e a porção de água livre. Caso a mistura de óleo e água seja submetida a agitação intensa, pode ocorrer a formação de emulsões (Perez et al., 2022). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) atualmente requer que o biodiesel não possua frações de água livre e emulsionada, e estipula um teor de água solúvel de até 350 ppm para distribuidores de biodiesel e de 200 ppm para agentes econômicos autorizados a utilizar o biodiesel.

A desidratação de combustíveis apresenta desafios para cada concentração de água presente no óleo. A água livre apresenta uma maior facilidade para a remoção uma vez que ocorre a separação naturalmente, podendo ser utilizada a técnica de decantação ou centrifugação. Entretanto, a decantação requer elevada área e tempo de processo, enquanto a centrifugação apresenta elevado consumo energético (Perez et al., 2022). As frações de água emulsionada geralmente demandam a adição de produtos químicos desmulsificantes antes da desidratação do óleo. A remoção de água solúvel demanda processos mais rebuscados e onerosos (como a destilação a vácuo) ou a passagem por leitos de sal, os quais podem levar à contaminação do óleo (Estevam et al., 2023a). Nesse contexto o uso de hidrogéis é avaliado como alternativa para contornar tais desafios, visto que o uso destes polímeros hidrofílicos tem se mostrado promissor para a remoção de água em biodiesel em diferentes concentrações (Arthus et al., 2023).

Hidrogéis sintéticos, como poli(acrilamida), acrilato de sódio e ácido acrílico, são formulados a partir de monômeros derivados de petróleo ou fontes não renováveis. Em contraste, hidrogéis naturais são derivados de fontes orgânicas e renováveis, como plantas ou animais, como por exemplo celulose, quitosana e alginato. A celulose é um polímero natural que apresenta características atrativas como sua ampla disponibilidade e baixo custo de produção (Kundu et al., 2022). No entanto, os hidrogéis sintetizados apenas com este polímero hidrofílico reduzem a capacidade de intumescimento modesta em comparação com os hidrogéis sintéticos (Estevam et al., 2023a). Para contornar esses desafios, este trabalho propõe o uso de hidrogéis de celulose em conjunto com o poli(acrilato de sódio), em um sistema de rede polimérica interpenetrante. A literatura indica que essa estratégia pode melhorar as características hidrofílicas e mecânicas do material (Almenara et al., 2024; Estevam et al., 2023b; He et al., 2020), tornando-o mais adequado para a remoção de água em biodiesel.

Diante do exposto, este estudo apresenta um material inovador para desidratação de biodiesel, combinando polímeros sintéticos e naturais em um sistema de hidrogel de rede dupla, o qual é capaz de remover diferentes frações de água no óleo. Com isso, expande-se o conhecimento em métodos de

separação de água em óleo, propondo uma técnica simples, de baixo consumo energético e eficaz na desidratação de combustíveis.

Metodologia

Os hidrogéis de celulose foram sintetizados seguindo a metodologia descrita por Estevam et al., (2023a). Inicialmente, preparou-se uma solução de NaOH/ureia/água na proporção mássica de 7,5/11,5/81 g, a qual foi resfriada a 5 °C e homogeneizada com celulose microcristalina (4 % em massa) por 2 h a 750 rpm. Após isso, a solução foi resfriada a -18°C por 30 minutos e armazenada a 3 °C. Para a reticulação, a solução de celulose foi aquecida a 30 °C e, posteriormente, foi adicionada epicloridrina (reticulante) no volume correspondente a 10 % da mistura total, seguido de agitação por 1 h. A solução foi então transferida para placas de Petri e submetida à cura a 60 °C por 4 h. Os hidrogéis foram cortados em discos de aproximadamente 10 mm de diâmetro e lavados em água destilada por 24 h, com trocas frequentes de água para a remoção de impurezas. Por fim, os hidrogéis foram secos em estufa por 24 h e armazenados em dessecador com sílica.

A síntese de hidrogéis de poliacrilato de sódio foi realizada seguindo a metodologia de Fregolente et al., (2023). Foi preparada uma solução aquosa com 9,2 % (em massa) do monômero acrilato de sódio (AS), 0,015 mol do reticulante N,N'-metileno-bis-acrilamida MBA e 0,011 mol.L⁻¹ de N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED). Nitrogênio (N₂) foi borbulhado na solução por 10 min em temperatura ambiente, seguido da adição de 0,4 g.L⁻¹ de persulfato de potássio (iniciador) e mantendo o borbulhamento até a formação do gel. O hidrogel foi deixado em repouso por 24 h, depois cortado em discos de aproximadamente 15 mm de diâmetro e seco em estufa a 60 °C por 24 h.

Os hidrogéis de rede interpenetrante foram sintetizados pelo método sequencial utilizando a técnica de fotopolimerização por radical livre para criação da segunda rede, conforme otimizado em estudo apresentado em Almenara et al., 2024. Para isso, 0,1 g de hidrogel de celulose previamente preparado foi imerso em 10 mL de solução contendo 1 mol.L⁻¹ de AS, 0,03 mol.L⁻¹ de MBA e 0,4 g.L⁻¹ de fotoiniciador Irgacure-2959. As amostras foram mantidas a 3 °C por 48 h na ausência de luz para que os precursores da segunda rede adentrassem o hidrogel de celulose. Em seguida, os hidrogéis foram colocadas em fotorreator com intensidade de luz ultravioleta de 365 nm, em uma atmosfera de nitrogênio (criada por bombeamento do gás por cerca de 30 min antes do início do processo e mantida por 1 h após a inserção das amostras), para a criação da segunda rede. Após, as amostras foram mantidas em repouso por cerca de 72 h sob luz UV para finalizar a reação de polimerização e, posteriormente, foram lavadas em água destilada por aproximadamente 24 h para remover eventuais reagentes em excesso. Os hidrogéis foram então secos em estufa a 60 °C por 24 h.

O biodiesel utilizado nos experimentos foi doado por uma empresa do local. Para a preparação das misturas água e óleo, foi inicialmente mensurada a concentração de água no óleo armazenado (aproximadamente 400 ppm) e adicionada quantidade de água suficiente para atingir os valores de concentrações desejadas. Para as concentrações de 1.000 e 3.000 ppm a mistura foi agitada em ultradispersor Turrax por 10 minutos a 10.6000 rpm, a fim de promover maior homogeneização da água (Perez et al., 2022). Já a concentração de 2.000 ppm, foi realizado o procedimento de saturação do biodiesel, de acordo com o procedimento proposto por Estevam et al. 2023a. Assim, por isso, foi adicionada água destilada em 5 % (em volume) de água no óleo com agitação magnética por aproximadamente 30 min a 750 rpm, a mistura seguiu para repouso em um funil de decantação por cerca de 72 h à temperatura ambiente. Com isso, teve-se a separação da água livre e do óleo saturado. A fase óleo foi então coletada e direcionada para os experimentos de remoção de água. Seguindo estes procedimentos, a concentração de água inicial obtida no óleo foi mensurada em 928, 1972 e 2776 ppm.

A desidratação do óleo foi conduzida em batelada, utilizando 0,1 g de hidrogel e 25 mL de biodiesel contaminado com água, nas diferentes concentrações de água avaliadas. As amostras foram agitadas a 150 rpm por 72 h a 25 °C. Este procedimento foi realizado utilizando hidrogéis de rede dupla e os de rede única de celulose e de poliacrilato de sódio. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e amostra controle (biodiesel sem hidrogel) foram submetidas as mesmas condições de tratamento para fins de comparação da perda de água. O teor de água foi medido através do método Karl Fischer Coulométrico antes e após o tratamento seguindo ASTM D604. Com isso, foi calculada a eficiência de remoção de água dos diferentes hidrogéis avaliados para as faixas de concentração de água no óleo. O desempenho dos hidrogéis de rede única e dupla foram comparados quanto a concentração final de água no óleo e a eficiência de desidratação para as diferentes concentrações de água no biodiesel estudadas. Estes resultados foram avaliados usando o teste de Tukey com 95 % de confiança. Com isso, pode-se avaliar os benefícios da síntese da segunda rede polimérica dentro do hidrogel de celulose.

Resultados e Discussão

As eficiências de remoção de água no biodiesel pelos hidrogéis de rede única e dupla são apresentadas na Tabela 1. Através do teste de Tukey, observou-se que, para a concentração em torno de 1.000 ppm, a eficiência de remoção de água pelo hidrogel de rede dupla foi significativamente maior do que pelos hidrogéis de rede única com 95 % de confiança. Para as concentrações de aproximadamente 2.000 ppm e 3.000 ppm, a remoção de água pelos hidrogéis de rede dupla apresentou desempenho similar ao dos hidrogéis de poliacrilato de sódio.

Tabela 1: Eficiência de remoção de água no biodiesel para os três hidrogéis avaliados em diferentes concentrações de água no óleo.

Concentração da água	Amostra	Média da eficiência
1000 ppm	Celulose	22,58 ±1,75 A
	Rede dupla	35,35±2,21 B
	Poliacrilato de sódio	19,62±1,63 A
2000 ppm	Celulose	38,56±0,92 A
	Rede dupla	45,72±0,12 B
	Poliacrilato de sódio	43±1,58 B
3000 ppm	Celulose	45±2,03 A
	Rede dupla	59±1,32 B
	Poliacrilato de sódio	55,1±2,38 B

Nota: letras diferentes indicam resultados diferentes para o tipo de hidrogel utilizado no tratamento de determinada concentração de água no óleo de acordo com teste Tukey a 95 % de confiança.

O melhor desempenho dos hidrogéis que contêm poliacrilato de sódio podem ser atribuídos às propriedades das cargas iônicas deste material, os quais possuem elevada hidrofilicidade. No caso dos hidrogéis de rede dupla, a junção dos grupos hidrofílicos de poliacrilato de sódio se somam aos da celulose, potencializando a retenção de água pelo hidrogel, principalmente em frações de água mais diluída. A menor porcentagem de remoção de água em concentrações iniciais mais diluídas deve-se ao equilíbrio da água no óleo (Arthus et al., 2023). Nessas condições, a junção das duas redes hidrofílicas no hidrogel mostrou-se benéfica para aumentar a hidrofilicidade do material e promover a retirada de maior quantidade de água no óleo do que os hidrogéis de rede única. Para concentrações mais elevadas

de água, o desempenho de rede dupla é similar ao dos hidrogéis de poliacrilato, possivelmente devido a maior influência da rede de poliacrilato de sódio do que os grupos hidrofílicos provenientes da celulose para a absorção da água no óleo. Neste caso, a criação da segunda rede pode ser justificada pela redução na quantidade total de insumos sintéticos no material resultante, impactando o potencial biodegradável e os custos do material. Os hidrogéis de rede dupla apresentaram aproximadamente 70 % da composição mássica proveniente do hidrogel de celulose e 30 % de poliacrilato de sódio (Almenara et al., 2024). É importante ressaltar que o custo de produção do hidrogel de celulose é significativamente menor em comparação ao poliacrilato de sódio. Em escala laboratorial, o monômero de acrilato de sódio custa aproximadamente R\$38,00 por grama, enquanto a celulose possui um custo médio de R\$0,22 por grama. Isso evidencia um benefício econômico na escolha de um material natural combinado com uma segunda rede de material sintético, unindo a eficiência dos polímeros sintéticos à biodegradabilidade e ao baixo custo de produção da celulose.

A Tabela 2 apresenta a concentração final de água obtida nas amostras controle e tratamento com hidrogel nas diferentes frações de água presente no óleo. Nota-se que a concentração de água nas amostras controle apresenta maior perda de umidade conforme a concentração inicial de água aumenta, indicando maior facilidade de separação das frações água e óleo ao aumentar a quantidade de água no sistema. Todavia, a quantidade de água reduzida nas amostras controle foi significativamente diferentes, a 95 % de confiança, do que o uso de hidrogel em todas as condições avaliadas. Isto evidencia os benefícios do uso de hidrogéis na desidratação do óleo. Analogamente a eficiência de remoção de água, o uso do hidrogel de rede dupla se sobressaiu para o tratamento do óleo com aproximadamente 1.000 ppm de água, e foi significativamente igual ao de poliacrilato de sódio para as demais concentrações avaliadas.

Tabela 2: Concentração finais de água no uso dos hidrogéis de rede única e dupla testados em diversas concentrações de água no óleo.

Concentração da água	Amostra	Concentrações finais
1000 ppm	Controle	840,86 ± 6,14 A
	Celulose	718,72 ± 16,23 B
	Rede dupla	600,125 ± 20,48 C
	Poliacrilato de sódio	746,13 ± 15,11 B
2000 ppm	Controle	1890,37 ± 12,27 A
	Celulose	1161,49 ± 17,34 B
	Rede dupla	1026,14 ± 2,28 C
	Poliacrilato de sódio	1077,51 ± 29,92 C
3000 ppm	Controle	2139,90 ± 85,00 A
	Celulose	1528,03 ± 56,52 B
	Rede dupla	1140,92 ± 36,59 C
	Poliacrilato de sódio	1247,33 ± 66,01 C

Nota: letras diferentes indicam resultados diferentes para o tipo de hidrogel utilizado no tratamento de determinada concentração de água no óleo de acordo com teste Tukey a 95 % de confiança.

Os resultados da Tabela 2 evidenciam ainda uma maior dificuldade na redução da água em concentrações mais diluídas. Este comportamento pode estar relacionado a uma maior interação entre a água e o óleo nas concentrações mais diluídas, bem como a uma maior dispersão da água na fase óleo,

dificultando seu acesso pelo hidrogel e requerendo maior hidrofiliabilidade do hidrogel (Arthus et al., 2023). Já as frações de água emulsionada e livre podem ser mais facilmente separadas do óleo e por isso permitem a obtenção de maiores valores de eficiência de remoção de água. Fregolente et al., (2015), que demonstraram que, em um estudo utilizando hidrogéis de poliacrilamida para avaliar a remoção de água em diesel e biodiesel, o tratamento de remoção em biodiesel foi mais eficaz quando o biodiesel estava saturado em comparação com condições de não saturação. Esses achados indicam que o hidrogel de rede dupla de celulose e poli acrilato de sódio apresenta desempenho semelhante aos hidrogéis sintéticos de rede única se tratando de concentrações maiores. Além disso, a criação de uma segunda rede pode proporcionar vantagens adicionais, como maior resistência mecânica, biodegradabilidade e custos de produção, justificando assim investigações complementares.

Conclusões

Os resultados desta pesquisa demonstram que os hidrogéis de rede dupla apresentam um desempenho superior na remoção de água do biodiesel quando comparados aos hidrogéis de rede única para concentrações em torno de 1.000 ppm de água no óleo. Com o aumento das concentrações de água, o desempenho dos hidrogéis de rede dupla tornou-se semelhante ao dos hidrogéis de poliacrilato de sódio e superior ao dos hidrogéis de celulose. A presença da segunda rede sintética melhorou a hidrofiliabilidade do hidrogel de celulose, resultando em eficiências de remoção de água de 35 %, 45 % e 59 % para concentração inicial de água de aproximadamente 1.000, 2.000 e 3.000 ppm, respectivamente. Esses resultados indicam que a incorporação de uma segunda rede de poliacrilato de sódio no hidrogel de celulose é uma abordagem promissora para a desidratação do biodiesel. Esta combinação oferece a biodegradabilidade da celulose e a eficiência dos materiais sintéticos, como o acrilato de sódio. Portanto, este estudo contribui significativamente para o avanço no desenvolvimento de métodos eficientes e sustentáveis para o tratamento do biodiesel, visando ampliar seu uso e comercialização.

Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento fornecido pelo Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH-23/ANP-finep), número de concessão 043919, pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Processo Nº 2021/03472-7 e pelo Programa Institucional de Internacionalização da Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-PRINT), Processo Nº 88887.936650/2024-00.

Referências Bibliográficas

- Almenara G, Estevam BR, Wolf Maciel MR, Fregolente LV. Novel Cellulose-Sodium Polyacrylate IPN Hydrogel for Biodiesel Dehydration. *Chem Eng Trans* 2024; 109:187–92. <https://doi.org/10.3303/CET24109032>.
- Arthus, L., Ramos Estevam, B., Jova Aguila, Z., Regina Wolf Maciel, M., & Vasconcelos Fregolente, L. (2023). Facile tuning of hydrogel properties for efficient water removal from biodiesel: An assessment of alkaline hydrolysis and drying techniques. *Chemical Engineering Science*, 282, 119224. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119224>

- Estevam, B. R., Ferreira dos Santos Vieira, F., Luiz Gonçalves, H., Maria Moraes, Â., & Vasconcelos Fregolente, L. (2023a). Cellulose hydrogels for water removal from diesel and biodiesel: Production, characterization, and efficacy testing. *Fuel*, 347, 128449. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128449>
- Estevam, B. R., Perez, I. D., Moraes, Â. M., & Fregolente, L. V. (2023b). A review of the strategies used to produce different networks in cellulose-based hydrogels. *Materials Today Chemistry*, 34, 101803. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101803>
- Fregolente, L. V., Gonçalves, H. L., Fregolente, P. B. L., Maciel, M. R. W., & Soares, J. B. P. (2023). Sodium polyacrylate hydrogel fixed bed to treat Water-Contaminated cloudy diesel. *Fuel*, 332, 125953. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125953>
- He, R., Niu, Y., Li, Z., Li, A., Yang, H., Xu, F., & Li, F. (2020). A Hydrogel Microneedle Patch for Point-of-Care Testing Based on Skin Interstitial Fluid. *Advanced Healthcare Materials*, 9(4). <https://doi.org/10.1002/adhm.201901201>
- Kundu, R., Mahada, P., Chhirang, B., & Das, B. (2022). Cellulose hydrogels: Green and sustainable soft biomaterials. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100252. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100252>
- Perez, I. D., dos Santos, F. B., Miranda, N. T., Vieira, M. G. A., & Fregolente, L. V. (2022). Polymer hydrogel for water removal from naphthenic insulating oil and marine diesel. *Fuel*, 324, 124702. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124702>
- Zoratto, N., & Matricardi, P. (2018). Semi-IPNs and IPN-based hydrogels. In *Polymeric Gels* (pp. 91–124). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102179-8.00004-1>