

USO E REGENERAÇÃO DE HIDROGÉIS DE CELULOSE PARA REMOÇÃO DE ÁGUA DILUÍDA EM BIODIESEL

Palavras-Chave: BIOCOMBUSTÍVEIS, DESIDRATAÇÃO DE ÓLEO, MISTURA ÁGUA E ÓLEO

Autores(as):

**JOHANN VICTOR BRITO RICIOPO, IGOR LEME DE GODOY, MURILLO PESTANA BENITTI,
FLAVIA FERREIRA DOS SANTOS VIEIRA, BIANCA RAMOS ESTEVAM.**

Prof. Dr. LEONARDO VASCONCELOS FREGOLENTE (orientador(a))

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA FEQ-UNICAMP

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível que gera menor emissão de gás carbônico ao longo de seu ciclo de vida, sendo uma alternativa mais sustentável. Entretanto, este óleo pode ser contaminado com água durante os processos de síntese, transporte e armazenamento (Estevam et al., 2023). Esta água precisa ser removida pois, quando acima das especificações, pode comprometer a qualidade desse combustível, afetando o funcionamento e desempenho dos veículos (Fregolente et al., 2022).

Os hidrogéis são materiais que podem reter elevadas quantidades de água, sendo por isso uma alternativa para a desidratação do biodiesel (Arthus et al., 2023). Os hidrogéis podem ser sintetizados a partir de polímeros naturais, sintéticos e a junção dos dois (Feksa et al., 2018). Dentre essas opções de matérias primas, a celulose vem se destacando devido aos seus benefícios, como o baixo custo, alta resistência mecânica, e baixa toxicidade (Estevam et al., 2023). Além disso, a literatura indica que os hidrogéis de polímeros sintéticos podem ser utilizados em diversos ciclos de remoção de água e regeneração (Arthus et al., 2023).

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de hidrogéis de celulose serem utilizados na remoção de água em biodiesel em ciclos de uso, regeneração e reuso. Com isso, busca-se contribuir para ampliação dos estudos nesta área, apresentando as perspectivas para aplicação de um hidrogel de polímero natural (hidrogel de celulose) em uma sequência de tratamento de biodiesel. Destaca-se ainda o potencial de reaproveitamento de materiais e redução de custos e descarte de resíduos ao regenerar e aproveitar os hidrogéis.

METODOLOGIA

Para sintetizar o hidrogel, foi utilizado uma solução com hidróxido de sódio, ureia e água na proporção de 7,5 g, 11,5 g e 81 mL, respectivamente. Essa solução foi resfriada até atingir 5 °C e então adicionou-se 4 % (em massa) de celulose microcristalina, a qual foi agitada por 2 h. Em seguida, a

solução foi colocada no congelador por cerca de 30 min e armazenada na geladeira até a etapa de reticulação. Para promover a reticulação da celulose, a solução foi aquecida até 30 °C e então adicionou-se 10 % (em volume) de epicloridrina, com agitação por 1 h. Após, o hidrogel foi transferido para a placa de Petri e depois levado à estufa a 60 °C por 4 h para completar o processo de gelificação. Finalizado este processo, o hidrogel foi recortado em discos de 0,8 cm de diâmetro e lavado por imersão em água destilada (por 24 h, com troca periódica da água). As peças de hidrogel foram secas em estufa a 60 °C por aproximadamente 24 h e armazenadas em um dessecador até o momento do uso. Esse procedimento seguiu a metodologia já estabelecida pelo grupo de pesquisa (Estevam et al., 2023).

Para realizar os experimentos de remoção de água em biodiesel, o óleo foi misturado com 1.000 mg de água por quilograma de óleo. A fim de manter a mistura homogênea foi utilizado sistema de agitação de alta pressão, o ultra dispersor Turax, com velocidade de agitação 10,600 rpm por 10 minutos. A pressão elevada fragmenta as gotas de óleo em partículas menores, facilitando a formação da mistura de água no óleo. Vale destacar que esta concentração de água está dentro da quantidade que o óleo é capaz de diluir, formando uma única fase. O óleo foi então misturado com o hidrogel na proporção de 0,5 g de hidrogel para 25 mL de biodiesel contaminado com água. A mistura permaneceu em agitação em incubadora a 150 rpm e 25 °C por 24 h. Após, o óleo foi coletado e encaminhado para análise de concentração de água, enquanto o hidrogel foi submetido ao processo de regeneração baseado na metodologia de Arthus et al., 2023.

Foram estudados dois métodos de regeneração, sendo eles: (1) secagem em estufa a 60 °C por 24 h ou (2) imersão em etanol (99%) por 10 min sob agitação (150 rpm) seguido de secagem em estufa (60 °C por 24h). Ambas as condições foram avaliadas em duplicata e ao longo de 3 ciclos de regeneração e reutilização. Em cada ciclo de uso foram utilizadas as mesmas condições experimentais e utilizado amostra controle para mensurar possíveis erros e perdas de umidade não relacionadas ao hidrogel. O teor de água no biodiesel após cada ciclo de tratamento foi medido para avaliar a eficiência do processo de desidratação do óleo. Os resultados obtidos em cada ciclo foram analisados por meio de testes de Tukey para identificar a diferença estatística na eficiência do processo em cada ciclo de tratamento e condição de regeneração. Os dados foram avaliados no software Statistica® com 95 % de confiança.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Tabela 1 apresenta a eficiência de remoção de água obtida ao longo dos ciclos de uso e de regeneração para ambos os métodos de regeneração utilizados, mostrando ainda os resultados do teste Tukey para as diferenças significativas, a 95 % de confiança. Estas variações na eficiência também podem ser observadas no gráfico apresentado na Figura 1.

Tabela 1: Eficiência de remoção de água obtida nos ciclos de reuso do hidrogel nos dois métodos de regeneração.

Ciclo	Método de regeneração	
	Secagem	Etanol
1	33,04 ± 0,73 B a	32,92 ± 1,73 A a
2	39,79 ± 1,51 A a	36,11 ± 1,55 A a
3	44,43 ± 1,32 A a	46,87 ± 2,07 B a

Nota: Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa a 95 % de confiança entre os ciclos de uso do hidrogel, letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre os métodos de regeneração.

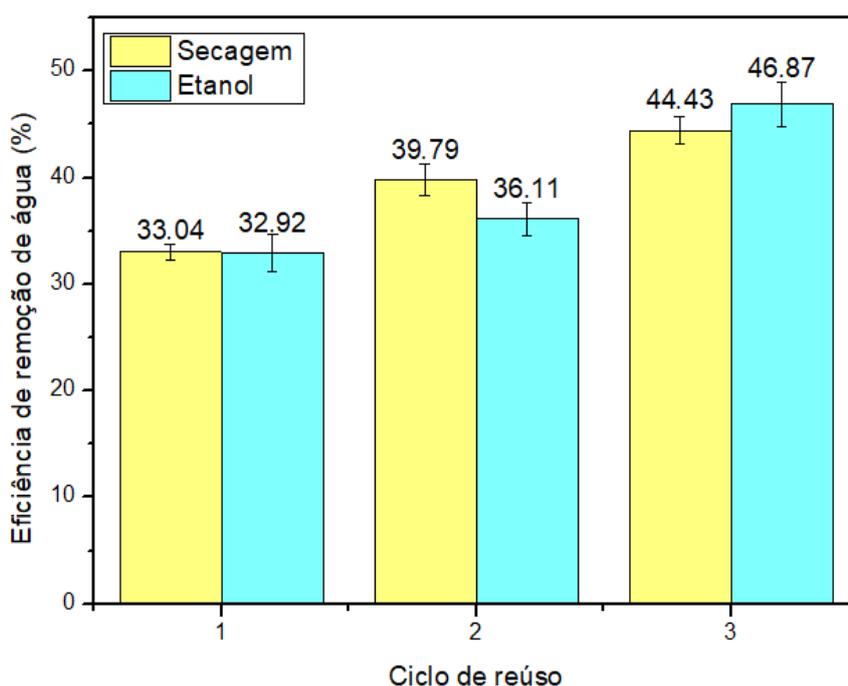


Figura 1: Comparação entre os métodos de regeneração para a eficiência de remoção da água.

Avaliando o método de regeneração, notou-se que tanto a secagem como a lavagem com etanol apresentaram efeito igual. Assim, pode-se optar pelo método mais prático e rápido que é o da secagem. Além disso, neste método não há o consumo de solvente, reduzindo os custos de regeneração. Foi observado que no método da secagem, o ciclo 1 apresentou resultados diferentes em comparação aos ciclos 2 e 3, mostrando melhora na eficiência ao longo dos ciclos de tratamento. De acordo com os resultados do teste Tukey, no método de regeneração do etanol, os ciclos 1 e 2 ficaram iguais, já o ciclo 3 apresentou diferença significativa a 95 % de confiança. Estas alterações levaram ao aumento da eficiência de remoção de água, resultado que pode estar relacionado a maior facilidade de interação das moléculas de água com os sítios ativos hidrofílicos do hidrogel. Diante dos resultados obtidos, mostra-se que o hidrogel pode ser utilizado por ao menos 3 ciclos sem perder a eficiência.

Gonçalves (2024) comparou o uso de hidrogéis de poli(acrilamida-co-acrilato de sódio) no formato de anéis de Raschig com 1 ano de uso e recém sintetizados mostrando que não houve

diferença na eficiência de remoção de água em biodiesel. Este resultado indica um potencial de longa vida útil para o sistema, os quais são capazes de serem reaproveitados por longos períodos de tempo, demandando futuras análises neste sentido para o hidrogel de celulose. Notou-se ainda que os percentuais desidratação obtidos pelo autor foram semelhantes para diferentes teores de água em óleo, demonstrando consistência na eficiência do processo.

Experimentos de regeneração de hidrogéis também foram conduzidos por Arthus et al., (2024) os quais avaliaram hidrogéis de poli(acrilamida) enxertada em celulose microfibrilada e hidrolisada para remoção de água de biodiesel. De modo similar a este trabalho, foram avaliados 3 ciclos de regeneração do hidrogel, entretanto os autores constataram uma tendência de redução de eficiência ao longo dos ciclos de uso. No caso de hidrogéis secos em estufa foi identificado uma redução de 4 % entre os ciclos de reuso, enquanto os hidrogéis liofilizados tiveram a eficiência de remoção de água reduzindo de 30 para 18 % (Arthus et al., 2024).

Vale ressaltar que os hidrogéis de celulose utilizados neste trabalho apresentaram desempenho superior aos hidrogéis com polímeros sintéticos, removendo até 46 % da água dissolvida no óleo. Mostrando que o hidrogel biopolimérico se destaca em eficiência de desidratação e capacidade de regeneração, além dos benefícios relacionados a reduzida toxicidade e menor custo de produção.

CONCLUSÕES:

Este estudo mostrou que os hidrogéis de celulose podem ser utilizados para remoção de água em biodiesel por ao menos 3 ciclos, sem redução da eficiência. Os métodos de regeneração estudados, de secagem e lavagem com etanol, apresentaram efeito igual para regeneração do hidrogel. Por isso, indica-se o uso do processo de secagem para redução de insumos químicos e etapas de processo. Destaca-se ainda o desempenho superior do hidrogel de celulose quando comparada à hidrogéis sintéticos. Neste trabalho, o hidrogel removeu até 46 % da água presente no biodiesel, diminuindo sua concentração de 1.000 ppm para 537 ± 20 ppm. Tendo em vista os resultados promissores obtidos nesta pesquisa, os estudos com este material podem prosseguir com análise em sistemas de fluxo contínuo, ensaios de envelhecimento e degradação do hidrogel e avaliação de custos envolvidos no processo de desidratação do óleo com hidrogéis de celulose.

BIBLIOGRAFIA

Arthus, L., Fregolente, P.B.L., Maciel, M.R.W., Fregolente, L.V., 2023a. Hydrogels for the Removal of Water Content from Liquid Fuels, in: Hydrogels. **Taylor & Francis**, p. 24.

Estevam, B. R., Vieira, F. F. S, Gonçalves, H. L., Moraes, Â. M, Fregolente, L. V. (2023) Cellulose hydrogels for water removal from diesel and biodiesel: Production, characterization, and efficacy testing. **Fuel**, 347, 128449.

Feksa, I. R., Troian, E. A., Muller, C. D., Viegas, F., Machado, A. B., Rech, V. C. Nanostructures for the engineering

of cells, tissues and organs: from design to applications. **Hydrogels for biomedical applications**, 2018 p. 403-438.

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.

Gonçalves, L. H. (2023) **Desenvolvimento de leitos randômicos de hidrogel para remoção de água de combustíveis líquidos**. Tese (Doutorado) em Engenharia Química na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), p. 99, Campinas-SP.

Yi, I., Xie, C., Liu, J., Zheng, Y., Wang, J., Lu, X. Self-adhesive hydrogels for tissue engineering. **Hydrogels**, 2021, p. 8739-8767.