

Hidrogéis de rede dupla de celulose-poliacrilato de sódio: síntese, caracterização e desempenho na remoção de água em biodiesel

Palavras-Chave: MISTURA ÁGUA E ÓLEO, REDE POLIMÉRICA INTERPENETRANTE, TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS

Autores(as):

Giovana Almenara, FEQ – UNICAMP

Bianca Ramos Estevam, FEQ - UNICAMP

Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente, FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Hidrogéis são materiais que possuem elevada hidrofiliabilidade e por isso são alternativas promissoras para desidratação de combustíveis (Arthus et al., 2023). Aqueles sintetizados com celulose apresentam vantagens como sustentabilidade, ampla disponibilidade e baixo custo da matéria prima (Kundu et al., 2022). Entretanto, hidrogéis de celulose apresentam hidrofiliabilidade reduzida e capacidade de intumescimento modesta em comparação com hidrogéis sintéticos (Estevam et al., 2023). Para superar esses desafios, este estudo propõe o uso de hidrogéis de celulose em conjunto com poliacrilato de sódio, formando uma dupla rede reticulada, a fim de ampliar a hidrofiliabilidade do material, tornando-o mais adequado para a remoção de água em biodiesel. Vale destacar que esta abordagem também contribui para as propriedades mecânicas do hidrogel e para redução de custos e aumento do potencial biodegradável em relação ao hidrogel de poliacrilato de sódio (He et al., 2020).

O hidrogel foi caracterizado por diversas técnicas a fim de verificar a formação da dupla rede reticulada, e o desempenho do material na desidratação do biodiesel foi avaliado em função do tempo de tratamento e massa de hidrogel utilizada. Com isso é apresentado um material inovador e eficaz para a remoção de água em biodiesel, de modo a avançar em técnicas de síntese de materiais hidrofílicos e de tratamento de óleos contaminados com água.

METODOLOGIA:

Os hidrogéis de celulose foram sintetizados seguindo a metodologia de Estevam et al., (2023), por meio da diluição de 4 % (em massa) de celulose microcristalina em solução de NaOH/ureia/água (7,5/11,5/81 g) a 5 °C. Para reticulação, a solução de celulose foi aquecida a 30 °C e misturada com 10 % (em volume) de epícloridrina com agitação constante (750 rpm) por 1 h. Após, o material foi submetido a cura em placas de Petri a 60 °C por 4 h. O hidrogel resultante foi cortado em discos de

10 mm de diâmetro e lavado em água destilada por 24 h, seguida de secagem em estufa por 24 h a 60 °C. Os hidrogéis de poliacrilato de sódio foram sintetizados seguindo a metodologia proposta por Fregolente et al., 2023. Nesta metodologia, uma solução contendo 9,2% em peso de acrilato de sódio (AS) foi preparada, juntamente com 0,015 mol de N,N'-metileno-bis-acrilamida (MBA) por mol de AS e 0,011 mol.L⁻¹ de N,N,N,N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED). A solução foi borbulhada com gás nitrogênio (N₂) por 10 min, misturada com 0,4 g.L⁻¹ de persulfato de potássio (iniciador) e mantida com borbulhamento de N₂ até a formação do gel. O hidrogel foi então deixado em repouso por 24 h e posteriormente foi cortado e seco em estufa a 60 °C por 24 h.

A síntese do hidrogel de rede dupla seguiu a metodologia de Almenara et al., 2024, em que 0,1 g de hidrogéis de celulose foram imersos em 10 mL de uma solução contendo 3 mol.L⁻¹ AS, 0,15 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, em ausência de luz, para possibilitar a entrada dos precursores da segunda rede reticulada no hidrogel de celulose. Após, os hidrogéis foram irradiados com luz ultravioleta de 365 nm por 1 h em um fotorreator sob atmosfera de nitrogênio. O hidrogel foi mantido em repouso de 72 horas sob luz contínua. Finalmente, os hidrogéis foram lavados com água destilada por 24 h e secos em estufa a 60 °C por 24 h.

Os hidrogéis de rede dupla e de rede única de celulose e de poliacrilato de sódio foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA). Com a análise de FTIR foi possível identificar os grupos funcionais presentes em cada um dos hidrogéis, o equipamento operou com resolução de 2 cm⁻¹ cobrindo a faixa espectral de 4.000 a 400 cm⁻¹. Por meio do MEV foi verificada a morfologia da superfície e da seção transversal dos hidrogéis. O equipamento operou com voltagem de 10 kV e corrente de 23 pA nas amostras previamente recobertas com ouro. O efeito da temperatura nas amostras foi identificado por TGA, o qual operou em atmosfera de nitrogênio, partindo de 25 °C até 600 °C com rampa de aquecimento de 10 °C por minuto.

Para os ensaios de remoção de água, o biodiesel foi saturado com água adicionando-se 5 % (em volume) de água destilada ao óleo e agitando magneticamente por 30 min. Após, a mistura permaneceu em repouso em funil de decantação por 72 h para separação de fases, a fase oleosa foi coletada e centrifugada a 5.000 rpm por 10 min para remoção da água livre. Os experimentos de remoção de água foram conduzidos a 25 °C, com agitação de 150 rpm e utilizando 25 mL de biodiesel saturado. Inicialmente, a eficiência de remoção de água foi verificada para os hidrogéis de rede única e rede dupla. Para isso, 0,1 g de cada formulação de hidrogel foi misturado com o biodiesel por 72 h. O hidrogel de rede dupla foi também avaliado quanto à capacidade de sorção ao longo do tempo, o qual variou entre 30 min e 72 h. O efeito da massa de hidrogel utilizado no tratamento do óleo foi avaliado variando este parâmetro entre 0,1 e 1,0 g, com agitação por 72 h. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e com amostras controle (óleo sem hidrogel), submetidas as mesmas condições de tratamento para validar os resultados obtidos. A concentração de água no óleo foi mensurada por titulação em Karl Fischer Coulométrico seguindo a norma ASTM D6304.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Tabela 1 apresenta as bandas de absorção de identificadas nos hidrogéis de rede única e rede dupla. Nota-se que os hidrogéis de rede dupla apresentam grupos funcionais provenientes do hidrogel de celulose e de poliacrilato de sódio, confirmando a ocorrência das duas redes reticuladas no material. Os picos de absorção referentes aos grupos álcool (3375 cm^{-1}) e aldeído (2875 cm^{-1}) são comuns nos três hidrogéis avaliados. A presença de grupos éter (1375 cm^{-1}) e alquil (1.000 cm^{-1}) advém da celulose. Já o hidrogel de poliacrilato de sódio contribui com os grupos funcionais de ácido carboxílico (1625 e 1250 cm^{-1}), alcano (1.400 cm^{-1}) e amina (1325 cm^{-1}).

As imagens de MEV mostram que os três hidrogéis sintetizados apresentam certa rugosidade e ausência de poros tanto na superfície como na região de fratura (Figura 1). A ausência de poros está relacionada ao método de secagem empregado, em estufa, o qual contrai a estrutura do hidrogel. Certos orifícios podem ser identificados especialmente nos hidrogéis de poliacrilato de sódio, entretanto por estes não serem interconectados não se pode afirmar que os mesmos constituem poros. No caso dos hidrogéis de poliacrilato de sódio, a ocorrência de orifícios pode estar relacionada ao aprisionamento de gás nitrogênio durante a síntese do material. Neste hidrogel são também identificados pontos esbranquiçados (Figura 1-E) que podem ser resultantes de sódio presente no material, uma vez que este hidrogel não foi submetido à lavagem para não comprometer a estrutura do mesmo. A superfície do hidrogel de rede dupla também apresenta superfície mais suave em relação aos demais hidrogéis, identificando que o material sofreu alterações morfológicas durante o processo de síntese da segunda rede reticulada. Nota-se ainda que as regiões de fratura dos três hidrogéis avaliados apresentam certas fissuras, as quais se tornam mais intensas no hidrogel de rede dupla (Figura 1-F). A região de fratura do hidrogel de rede dupla também apresenta certos gomos que podem estar relacionados a formação da rede de poliacrilato de sódio em seu interior (Figura 1-F).

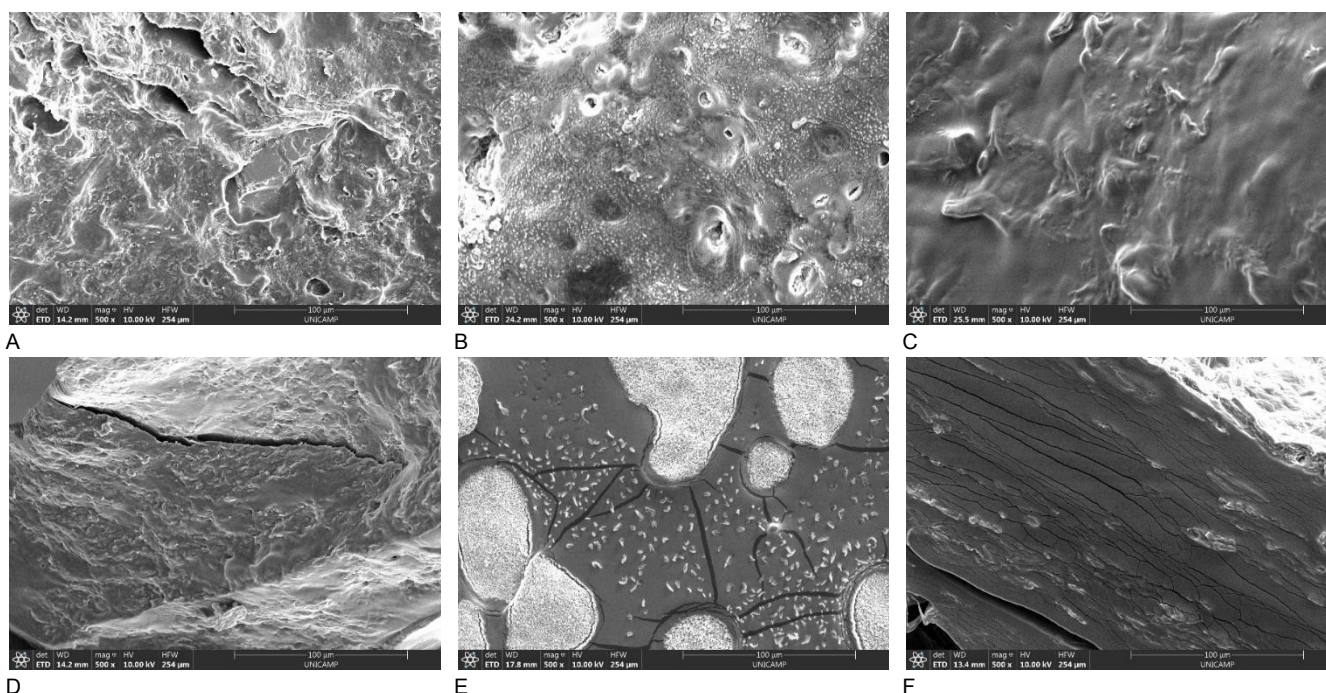


Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura para os hidrogéis de celulose (A-superfície e D-fratura), poliacrilato de sódio (B-superfície e E-fratura) e de rede dupla com celulose e poliacrilato de sódio (C-superfície e F-fratura)

Na Figura 2, são apresentados os termogramas dos hidrogéis de rede única e dupla. Observa-se que a degradação das cadeias de celulose ocorre dentro da faixa de temperatura entre 330-360 °C (Figura 2-A). Em relação aos hidrogéis de poliacrilato de sódio, observa-se uma perda de água entre 65-135 °C, seguida pela degradação das cadeias de poliacrilato de sódio entre 440-460 °C (Figura 2-B). Os hidrogéis de rede dupla apresentam regiões de degradação oriundas das duas redes reticuladas (Figura 2-C). Nestes hidrogéis nota-se a perda de água entre 50-100 °C, degradação de celulose em torno de 300 °C e de poliacrilato de sódio em 450 °C, comprovando a eficácia da síntese das duas redes reticuladas no hidrogel.

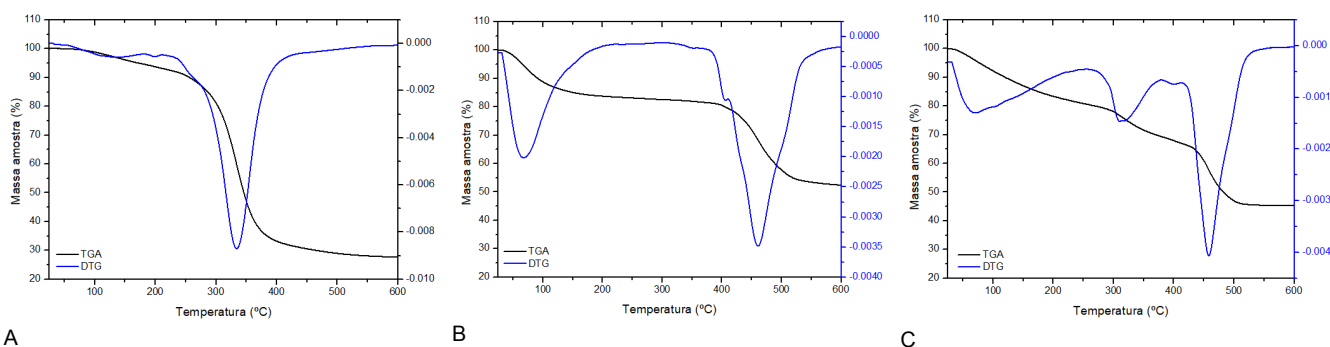
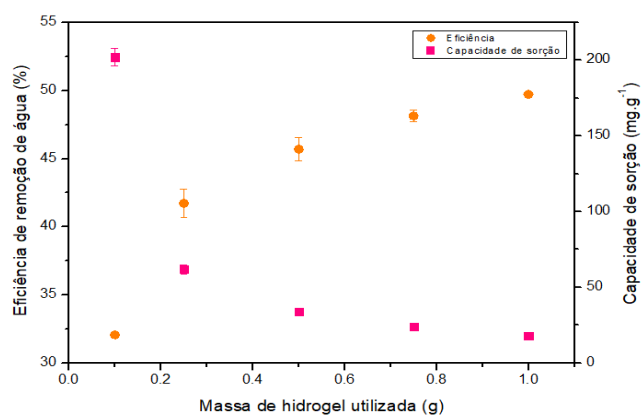
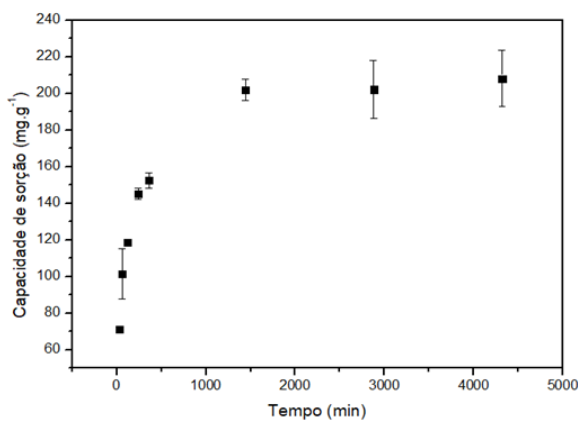


Figura 2 - Análise termogravimétrica dos hidrogéis de celulose (A), poliacrilato de sódio (B) e de rede dupla com celulose e poliacrilato de sódio (C)

Avaliando a remoção de água em biodiesel saturado com água (concentração inicial de 1.972 ppm), os hidrogéis de celulose, poliacrilato de sódio e rede dupla mostraram eficiências de $38 \pm 0,91$ %, $42 \pm 1,58$ % e $45 \pm 0,21$ %, respectivamente. Assim, os hidrogéis rede dupla alcançaram maior eficiência de desidratação do óleo indicando que a incorporação de uma segunda rede aos hidrogéis de celulose foi benéfica para o aumento da remoção de água no óleo.

Ao analisar a cinética de remoção de água presente no biodiesel utilizando hidrogéis de rede dupla (Figura 3-A), observa-se que o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 24 h (1440 minutos). Nesse ponto, a eficiência obtida foi de $32 \pm 2,56$ % e a capacidade de sorção foi de $99,47 \pm 7,57$ mg·g⁻¹. Equilíbrio após 24 h também foi observado por Estevam et al., (2023) ao utilizar hidrogéis de celulose. Quanto ao efeito da massa de hidrogel utilizado, nota-se que o incremento da massa do hidrogel resulta em maior eficiência; entretanto, também leva à diminuição da capacidade de sorção de água. Maior eficiência foi obtida com uso de 1,0 g de hidrogel, removendo $49,7 \pm 0,1$ % da água presente no óleo. Já a maior capacidade de sorção (202 ± 5 mg·g⁻¹) foi alcançada com uso de 0,1 g de hidrogel. Estes resultados podem ser explicados pela maior área de interação proporcionada pelo aumento de massa de hidrogel, levando ao aumento de eficiência, simultaneamente ao aumento de sítios ativos hidrofílicos que permanecem sem se conectar com a água – levando a redução na capacidade de sorção. Resultados análogos foram obtidos por Arthus et al., (2024), ao investigarem o desempenho dos hidrogéis de poliacrilamida na remoção de água em biodiesel durante um período de 72 h.



A B
 Figura 3 - Cinética de intumescimento dos hidrogéis de rede dupla (A) e efeito da variação de massa quanto a eficiência de remoção de água e a capacidade de sorção (B).

CONCLUSÕES:

A remoção de água no biodiesel saturado indicou que a incorporação dessa segunda rede resultou em uma melhoria na eficiência em comparação com os hidrogéis de celulose. Em relação à cinética de remoção de água, o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 1.440 minutos (24 horas). O hidrogel apresentou eficiência máxima de $49,7 \pm 0,1$ % na desidratação do óleo utilizando e a capacidade máxima de sorção de 20 ± 5 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Desse modo, os hidrogéis de rede dupla apresentam desempenho favorável para desidratação do óleo.

BIBLIOGRAFIA

- Almenara, G., Estevam, B. R., Wolf Maciel, M. R., Fregolente, L. V. (2024). Novel Cellulose-Sodium Polyacrylate IPN Hydrogel for Biodiesel Dehydration. *Chem Eng Trans*
- Arthus, L., Estevam, B. R., Maciel, M. R. W., Fregolente, L. V. (2024). Design of mechanically stable polyacrylamide/cellulose hydrogel with high performance for biodiesel dehydration. *Industrial Crops and Products*, 218, 118859.
- 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.
- 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.
- 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).
- 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.