

# DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE HIDROGÉIS DE QUITOSANA PARA A REMOÇÃO DE ÁGUA DO BIODIESEL

**Palavras-Chave:** BIOCOMBUSTÍVEIS, POLÍMEROS HIDROFÍLICOS, DESIDRATAÇÃO DE ÓLEOS

**Autores(as):**

**GUILHERME FIEDLER FRASCATI, FEQ – UNICAMP**

**ISADORA DIAS PEREZ (coorientadora), FEQ - UNICAMP**

**Prof. Dr. LEONARDO VASCONCELOS FREGOLENTE (orientador), FEQ - UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO:

Devido à sua característica hidrofílica, o biodiesel permite a diluição de até 2000 ppm de água em temperatura ambiente, podendo incorporá-la nos processos de produção e armazenamento desse biocombustível (Fregolente et al., 2012). A água pode proporcionar o crescimento de microrganismos e acarretar a formação de resíduos, alterando a composição do biodiesel e sua performance (Estevam et al., 2023). Dado que o biodiesel advém de fontes renováveis, este vem sendo adicionado ao diesel fóssil em quantidades que aumentaram gradualmente de 5 % em 2010 para 14 % em 2024, com perspectivas de aumentos posteriores (CNPE, 2023). Assim, para que o produto não seja comprometido, normas são estabelecidas por órgãos reguladores para a presença de água no biodiesel, sendo de 350 ppm em território nacional para os distribuidores (ANP, 2023) e de 500 ppm internacionalmente (ASTM D6751-20a, 2020). Portanto, há esforços para implementar técnicas de desidratação do biodiesel na indústria. Nesse sentido, os hidrogéis demonstram ser uma alternativa promissora para este fim, já que unem eficiência de desidratação adequada com processos simples (Perez et al., 2022), enquanto as tecnologias comumente empregadas encaram barreiras técnicas e econômicas quanto ao consumo de energia, complexidade dos sistemas e a geração de contaminantes durante a remoção de água (Estevam et al, 2023).

Os hidrogéis são estruturas poliméricas altamente hidrofílicas com propriedades ajustáveis a depender da composição e síntese escolhidas. Unir polímeros naturais aos sintéticos demonstra vantagens para a remoção de água do biodiesel, já que a alta densidade de grupos hidrofílicos é combinada com melhorias nas propriedades mecânicas advindas dos compostos naturais (Arthus et al., 2024). Aspectos como esses são importantes na desidratação do biodiesel, para que os hidrogéis consigam remover a água sem afetar o meio oleoso. A quitosana, obtida através das conchas e carapaças de crustáceos, pode executar essa função e adicionar grupos nitrogenados hidrofílicos às cadeias do composto. Além disso, utilizar polímeros naturais aumenta a sustentabilidade do processo produtivo, reduzindo o impacto do hidrogel no meio ambiente. Esse fato também ocorre quanto maior for a vida útil do hidrogel em usos consecutivos, visto a redução na quantidade de produção necessária e no descarte dos produtos. Desta forma, este trabalho inaugura a utilização de hidrogéis de quitosana enxertada com acrilamida hidrolisados para a remoção de água em biodiesel, caracterizando-os quanto sua composição e propriedades, além de avaliar seu desempenho em diversos ciclos de uso e regeneração dos compostos.

## **METODOLOGIA:**

Os hidrogéis de quitosana enxertada com acrilamida hidrolisados foram sintetizados a partir de uma otimização das metodologias propostas por Ibrahim et al. (2021) e Mohamed et al. (2021). Cada etapa teve seus parâmetros variados e selecionados com a eficiência de remoção de água do biodiesel como resposta. O procedimento de síntese resultante começou com a preparação de uma solução aquosa de ácido acético 1 % (v/v), com 1 % (m/v) de quitosana, 4 % (m/v) de acrilamida (AAm) e 0,13 % (m/v) de bis-acrilamida (MBA), agitada a 500 rpm por 25 min e centrifugada a 5000 rpm por 10 min, devido a formação de bolhas, para a obtenção de uma solução translúcida. A quitosana já se encontrava em sua forma polimérica, de modo que a acrilamida sofreu polimerização com a bis-acrilamida como reticulante. A reticulação aconteceu em cinco tubos Falcon de 15 mL, sendo que em cada um havia 10 mL de solução sob injeção constante de gás nitrogênio (gás inerte) para a eliminação do oxigênio diluído, pois esse promove a ocorrência de reações em paralelo que diminuiriam o rendimento da polimerização da acrilamida. O início da polimerização se deu com os tubos em banho a 60 °C, com 4 % (v/v) de persulfato de potássio como iniciador. Após 15 min de injeção de N<sub>2</sub>, os tubos foram tampados e postos em repouso por 24 h para finalizar o processo de gelificação. Os hidrogéis foram formados nos tubos, desmoldados e cortados em discos com o auxílio de uma guilhotina. Cada um possuía dimensões de 0,4 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro. Os hidrogéis sofreram o pós-tratamento com hidrólise alcalina, para que assim pudessem ser criadas cargas iônicas em sua estrutura, aumentando a hidrofiliabilidade do composto final por atração eletrostática com as moléculas de água. A hidrólise ocorreu com a imersão dos hidrogéis em oito vezes seu volume de solução de hidróxido de sódio (0,5 M) a 75 °C por 18 h. Em seguida, foi feita a lavagem dos hidrogéis hidrolisados por 24 h de imersão em oito vezes seu volume de água destilada, com quatro reposições dessa dentro do período. Por fim, os compostos foram secos em estufa de recirculação a 60 °C por 24h. Para comparações composicionais e estruturais quanto a influência da quitosana no hidrogel, foram feitas sínteses seguindo a mesma metodologia proposta, mas sem a adição da quitosana e com a dissolução da acrilamida apenas em água destilada.

Com a metodologia da síntese otimizada definida, os compostos finais puderam ser caracterizados quanto à sua composição e propriedades. Os grupos funcionais presentes nos hidrogéis de poli(acrilamida) hidrolisados e de quitosana enxertada com poli(acrilamida) hidrolisados foram avaliados a partir de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram analisadas em um equipamento Nicolet 6700 Thermo Scientific, com intervalo de absorvância de 4000 cm<sup>-1</sup> até 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>. A morfologia do hidrogel foi investigada a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a operação sob 10 kV e corrente de 23 pA do equipamento Quattro S Thermo Fischer Scientific. Antes da análise, as amostras foram recobertas por ouro sob corrente de 20 mA por 90 s. As amostras destinadas ao estudo da morfologia interna do hidrogel foram fraturadas sob resfriamento por nitrogênio líquido antes do recobrimento com ouro.

Além das caracterizações, os hidrogéis otimizados passaram por testes de remoção de água do biodiesel para estudar sua performance. Todos os ensaios conduzidos partiram do biodiesel saturado com 5 % (v/v) água, agitado por 30 min a 300 rpm e posto em repouso em um funil de separação por 72 h. A fase de óleo foi coletada e centrifugada a 5000 rpm por 10 min, para que assim a água livre fosse removida e o biodiesel saturado com água estivesse pronto para os ensaios de remoção. Os experimentos aconteceram com a imersão de 0,5 g de hidrogel em 25 mL de óleo saturado em

Erlenmeyers vedados com papel filme e papel alumínio, para que assim não houvessem perdas de água para o ambiente. As amostras foram agitadas a 150 rpm em incubadoras a 25 °C por 24 h. Para calcular a eficiência de remoção de água, amostras controle de biodiesel sem hidrogel foram submetidas ao mesmo procedimento para que servissem de referência inicial da concentração de água no biodiesel. As medições do teor de água em óleo foram realizadas por titulação coulométrica em Karl-Fischer conforme a norma ASTM D604.

Após os ensaios de remoção de água do biodiesel em incubadora, o óleo desidratado era separado dos hidrogéis com o auxílio de uma peneira. Estes foram estudados quanto a viabilidade de reuso em múltiplas remoções, com a avaliação do método de recuperação dos hidrogéis. Para remover o combustível residual em sua superfície, ensaios foram conduzidos com a aplicação de papel toalha na superfície do hidrogel seguida de secagem por 24 h, além de ensaios com a imersão dos hidrogéis em 25 mL de etanol com 150 rpm de agitação por 10 min. Os hidrogéis regenerados por ambos os métodos passaram para novos ensaios de remoção. Esse procedimento foi repetido até que fossem obtidos três ciclos de remoção de água do biodiesel com cada técnica de regeneração. Os resultados dos três ciclos foram postos a teste Tukey, a 95 % de confiança.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A caracterização por FTIR permite comparar a composição final do hidrogel de acrilamida enxertada com quitosana hidrolisado com a acrilamida hidrolisada e com a quitosana individualmente. Pelos resultados expressos na Figura 1, é possível identificar bandas de absorção nas três amostras avaliadas, as quais estão destacadas pelo número de onda de seus máximos. Ambos os picos de absorção de 3448  $\text{cm}^{-1}$  e 3353  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento dos grupos O-H e a vibração de valência dos grupos N-H, presentes nos dois compostos base e no hidrogel final. A banda de absorção em 2917  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao alongamento C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  enquanto o pico em 1452  $\text{cm}^{-1}$  denota a vibração de deformação desse mesmo grupo, que está nas cadeias macromoleculares e nas pontes de reticulação. O grupo C=O se revela presente pelo máximo em 1655  $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com  $-\text{CH}_2$  ligantes a esses grupos com o pico de absorção em 1404  $\text{cm}^{-1}$  (Bispo, 2009). A ocorrência desses mostra que a polimerização ocorreu de maneira satisfatória, já que, juntamente com a ausência de indícios de grupos C=C, sugere que a acrilamida está encadeada com a formação da ligação- $\sigma$  a partir da homólise de ligações- $\pi$  de seus monômeros. Por fim, os picos de absorção em 1324  $\text{cm}^{-1}$  apontam para a presença de C-NH<sub>2</sub>, pois correspondem ao estiramento da ligação entre o carbono e o nitrogênio, que também pode causar o máximo em 890  $\text{cm}^{-1}$  (Bispo, 2009), presentes nos três compostos analisados. Esse segundo também se deve à estrutura sacarídea da quitosana, em que a ligação central C-O-C estira próximo ao valor de 890  $\text{cm}^{-1}$ , presente de maneira intensa no espectro

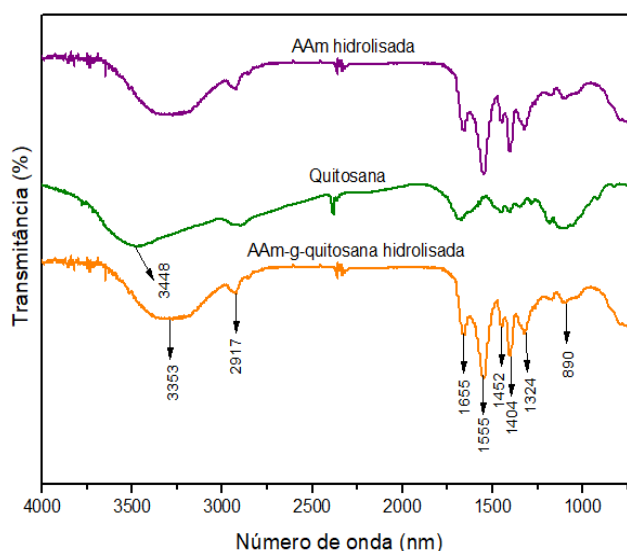


Figura 1: FTIR da AAm hidrolisada, da quitosana e do hidrogel de AAm enxertado com quitosana hidrolisado.

da quitosana pura. O espectro de absorção do hidrogel de poliacrilamida enxertado com quitosana hidrolisado se mostra como uma combinação dos espectros da AAm hidrolisada com a quitosana para vários números de onda, sendo uma resposta positiva para comprovar que a polimerização da acrilamida ocorreu no composto final, assim também como a incorporação da quitosana na estrutura do produto ocorreu de maneira satisfatória.

A caracterização por MEV permitiu uma análise da superfície e interna do hidrogel a partir dos resultados expressos na Figura 2. A superfície se mostrou rugosa e com uma série de aglomerados agregados, os quais indicam que a enxertia da quitosana na acrilamida ocorreu de maneira satisfatória, com a poliacrilamida se reticulando em torno da quitosana como proposto inicialmente. Essa intersecção das cadeias de acrilamida pela quitosana é a potencial responsável pelo ganho nas propriedades mecânicas em relação ao hidrogel apenas em poliacrilamida, as quais se mostravam nítidas no próprio manuseio em relação à dureza e resistência a compressão. A secção interna após fratura expos o hidrogel quanto à microfissuras em sua estrutura e à uma série de pequenas aberturas, provenientes dos gases inseridos no hidrogel durante a síntese, como o N<sub>2</sub>.

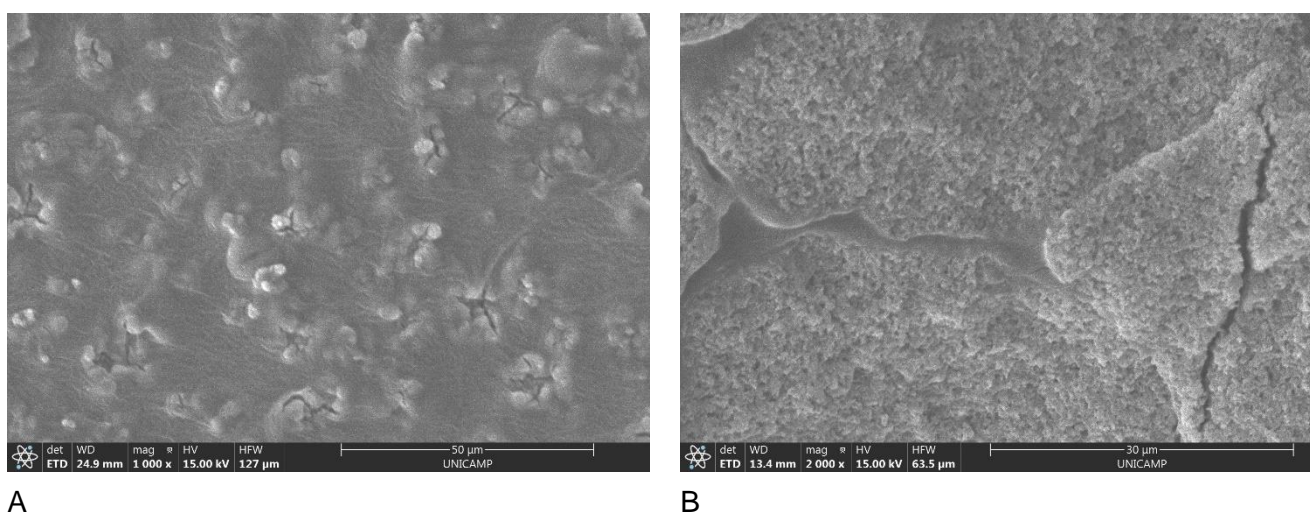


Figura 2: Microscopia Eletrônica de Varredura para a superfície do hidrogel (A) e para a secção interna após fratura (B)

Quanto a performance do hidrogel, os resultados dos três ciclos de remoção de água do biodiesel para cada método de regeneração aplicado estão expressos na Figura 3. Verificou-se que as concentrações finais de água no óleo entre a secagem em estufa e a limpeza com etanol são estatisticamente semelhantes sob teste Tukey a 95 % de confiança. Esse resultado aponta para a escolha da secagem em estufa, pois é operacionalmente mais simples e menos custosa do que os banhos em etanol. Já entre os ciclos, também não

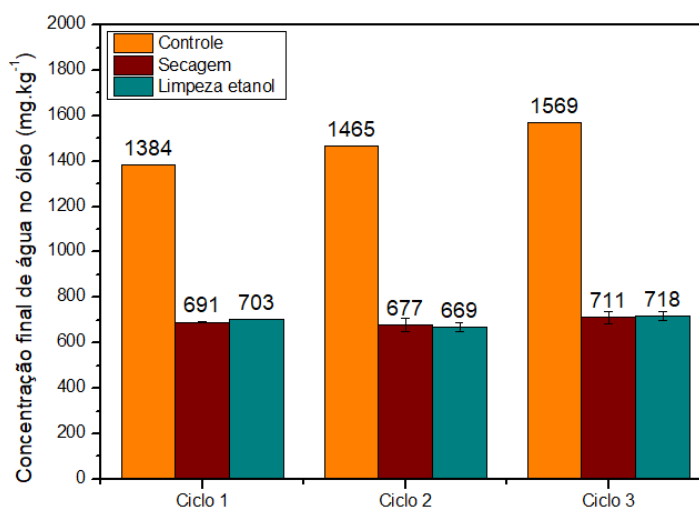


Figura 3: Concentração de água no biodiesel para cada ciclo e método de regeneração do hidrogel testados

houve diferença estatística entre as concentrações finais de água no biodiesel quando submetidas a teste Tukey a 95 % de confiança. Dessa forma, o composto foi capaz de manter sua performance de até  $54,7 \pm 1,9$  % de eficiência de desidratação ao longo dos três ciclos. A performance e a constância entre os ciclos são características promissoras para a implementação prática dos hidrogéis de quitosana, visto que esta confere ao produto final propriedades vantajosas que vem sendo pesquisadas para os hidrogéis de poli(acrilamida) com celulose, por exemplo (Arthus et al., 2024), com melhores perspectivas de eficiência e reuso que estes.

## CONCLUSÕES:

Em suma, o processo de caracterização do hidrogel de poli(acrilamida) enxertada com quitosana permitiu analisar a presença de grupos hidrofílicos, assim como a ocorrência satisfatória da polimerização e da técnica de enxertia, notando a união dos espectros de absorção nos FTIR realizados para cada composto e para o hidrogel final. A MEV realizada evidenciou os aglomerados de quitosana na superfície do hidrogel devido à enxertia, assim como a sua estrutura interna porosa em virtude dos gases presentes no processo de síntese. A metodologia otimizada proposta foi capaz de produzir compostos que removessem a água do biodiesel com eficiência suficiente para reduzir sua presença para próximo da norma internacional de 500 ppm, abrindo perspectivas de alcance destas pelos hidrogéis de quitosana. Além disso, os polímeros mantiveram suas performances constantes entre ciclos de reuso com a secagem como método de regeneração mais adequado, apontando para a viabilidade de implementação, visto a menor necessidade de reposição dos produtos, além das promissoras características de sustentabilidade atreladas ao menor descarte e a utilização da quitosana como produto natural e renovável.

---

## BIBLIOGRAFIA

- ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 920**, de 4 de abril de 2023.
- Arthus, L., Estevam, B. R., Maciel, M. R. W., Fregolente, L. V., 2024. Design of mechanically stable poly(acrilamida)/celulose hydrogel with high performance for biodiesel dehydration. **Ind. Crops Prod.** 218, 118859. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118859>
- ASTM D6751-20a, 2020. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.
- CNPE Conselho Nacional de Políticas Energéticas. **Resolução CNPE N° 3**, de 20 de março de 2023.
- Estevam, B. R., Vieira, F. F. dos S., Gonçalves, L. H., Moraes, Â. M., Fregolente, L. V., 2023. 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>
- Fregolente, P. B. L., Fregolente, L. V., Wolf Maciel, M. R., 2012. Water Content in Biodiesel, Diesel, and Biodiesel-Diesel Blends. **J. Chem. Eng. Data** 57, 1817-1821. <https://doi.org/10.1021/je300279c>
- Ibrahim, A. Sayed, A. El-Wahab, H. Sayah, M. Synthesis of Poly(Acrylamida-Graft-Chitosan) Hydrogel: Optimization of The Grafting Parameters and Swelling Studies. **American Journal of Polymer Science and Technology**, 5(2), p. 55-62, junho de 2019.
- Mohamed, H. Aboud, A. El-salam, H. Synthesis and Characterization of Chitosan/Poly(acrilamida) Hydrogel Grafted Poly(N-Methylanilina) for Methyl Red Removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, 187, p. 240-250, julho de 2021.
- Perez, I. D., 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.