



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA - FEQ**

CLARISSA DANTAS PAULA

**DESENVOLVIMENTO DE LEITOS FIXOS RECHEADOS
DE HIDROGÉIS PARA A REMOÇÃO DE ÁGUA EM
COMBUSTÍVEIS**

CAMPINAS

2019

CLARISSA DANTAS PAULA

DESENVOLVIMENTO DE LEITOS FIXOS RECHEADOS DE HIDROGÉIS PARA A
REMOÇÃO DE ÁGUA EM COMBUSTÍVEIS

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente.

Este trabalho corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Clarissa Dantas Paula, orientado pelo prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente.

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

P281d Paula, Clarissa Dantas, 1992-
Desenvolvimento de leitos fixos recheados de hidrogéis para a remoção de água em combustíveis / Clarissa Dantas Paula. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Leonardo Vasconcelos Fregolente.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Combustíveis líquidos. 2. Hidrogel. 3. Leito fixo. I. Fregolente, Leonardo Vasconcelos, 1980-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of fixed beds filled with hydrogels for water removal in fuels

Palavras-chave em inglês:

Liquid fuels

Hydrogel

Fixed bed

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Leonardo Vasconcelos Fregolente [Orientador]

Antonio Carlos Rizzi Júnior

Adriano Pinto Mariano

Data de defesa: 10-12-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-8277-8181>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2183523039175275>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por Clarissa Dantas Paula aprovada em 10 de dezembro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente
(FEQ / UNICAMP)

Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano
(FEQ / UNICAMP)

Prof. Dr. Antonio Carlos Rizzi Júnior
(REPLAN -PETROBRÁS)

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, saúde e por me guiar nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, Afonso e Graça, por todo apoio e dedicação.

Ao meu irmão, Mateus, por toda amizade e companheirismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente pela orientação e confiança.

A Prof. Dra. Patrícia Bogalhos Lucente Fregolente pela orientação nos trabalhos.

Aos meus grandes amigos, Manoel, João Pedro e Leonardo, por toda a amizade nesses cinco anos, sem vocês tudo teria mais difícil.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa, por todo apoio, companheirismo e agradável convivência.

A FAPESP pelo apoio financeiro (Processo nº 2017 / 12120-1), sem o qual a realização deste trabalho não seria possível.

Ao FAEPEX pelo suporte financeiro.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Elevados teores de água em combustíveis líquidos podem acarretar em diversos problemas de qualidade relacionados à aplicação, armazenamento e transporte. A água livre promove o crescimento biológico em tanques de armazenamento que podem levar a formação de borras, causando o bloqueio de linhas e filtros de combustíveis, o que pode provocar a obstrução do sistema de injeção de veículos. O alto teor de água em combustíveis também pode levar à corrosão de tanques de armazenamento, assim como motores automotivos e sistemas de injeção. No caso do biodiesel, o maior teor de água pode levar a hidrólise de ésteres metílicos, formando ácidos graxos livres. O elevado teor de água em biodiesel também favorece o seu processo de oxidação, reduzindo sua vida útil. A ASTM (American Society for Testing and Materials) limita o teor de água livre e sedimentos do diesel, biodiesel e misturas de biodiesel a 0,05 % vol. Nesse contexto, materiais poliméricos como os hidrogéis podem ser aplicados a combustíveis, uma vez que são constituídos por uma rede tridimensional de cadeias flexíveis com elevada capacidade de adsorção de água. Este trabalho tem como objetivo desenvolver um processo de separação para a remoção de água em combustíveis líquidos, utilizando leitos fixos recheados de partículas de hidrogel sintetizados com dois tipos de monômeros (acrilato de sódio e ácido acrílico). As amostras de diesel e biodiesel foram saturadas com água e alimentadas no leito fixo recheado de hidrogéis. Os experimentos para a remoção de água foram conduzidos de acordo com um planejamento fatorial de dois níveis, a fim de avaliar o efeito da temperatura e do tipo de monômero. Acrilamida (AAm) co-polimerizada com Acrilato de Sódio (AS) e Ácido Acrílico (AA) foram sintetizados via polimerização via radical livre e aplicados em leito fixo para a remoção de água em combustíveis. Também foram avaliados parâmetros como altura do leito de hidrogel e vazão de alimentação nos experimentos de remoção de água. O hidrogel sintetizado com o monômero de acrilato de sódio apresentou os melhores resultados para remoção de água. A temperatura também se mostrou um fator importante, observando-se uma maior eficiência do leito na menor temperatura estudada (25°C), obtendo-se um percentual de remoção de água de aproximadamente 54% para biodiesel e 50% para diesel. Nos ensaios de remoção de água com recirculação de combustível foi possível concluir que a altura do leito de hidrogel e vazão de alimentação não tiveram influências significativas na remoção de água em combustíveis líquidos, indicando que os hidrogéis estudados apresentam uma cinética de remoção lenta.

Palavras-chave: Combustíveis líquidos, remoção de água, hidrogel, leito fixo

ABSTRACT

High water contents in liquid fuels can lead to various quality issues related to application, storage and transportation. Free water promotes biological growth in storage tanks that can lead to sludge, causing blockage of fuel lines and filters, which can clog the vehicle injection system. High water content in fuels can also lead to corrosion of storage tanks as well as automotive engines and injection systems. In the case of biodiesel, the higher water content can lead to hydrolysis of methyl esters, forming free fatty acids. The high water content in biodiesel also favors its oxidation process, reducing its useful life. The American Society for Testing and Materials (ASTM) limits the free water and sediment content of diesel, biodiesel and biodiesel blends to 0.05% vol. In this context, polymeric materials such as hydrogels can be applied to fuels, as they consist of a three-dimensional network of flexible chains with high water adsorption capacity. This work aims to develop a separation process for the removal of water in liquid fuels, using fixed beds filled with hydrogel particles synthesized with two types of monomers (sodium acrylate and acrylic acid). The diesel and biodiesel samples were saturated with water and fed into the fixed bed filled with hydrogels. The water removal experiments were conducted according to a two level factorial design to evaluate the effect of temperature and monomer type. Acrylamide (AAm) co-polymerized with Sodium Acrylate (AS) and Acrylic Acid (AA) were synthesized via free radical polymerization and applied in fixed bed for the removal of water in fuels. Parameters such as hydrogel bed height and feed flow were also evaluated in water removal experiments. The hydrogel synthesized with sodium acrylate monomer showed the best results for water removal. Temperature was also an important factor, with greater bed efficiency being observed at the lowest temperature studied (25°C), obtaining a water removal percentage of approximately 54% for biodiesel and 50% for diesel. In the fuel recirculation water removal tests it was concluded that the hydrogel bed height and feed flow had no significant influence on the water removal in liquid fuels, indicating that the studied hydrogels have slow removal kinetics.

Keywords: Liquid Fuels, water removal, hydrogel, fixed bed

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da matriz polimérica de um hidrogel seco (A) e intumescido (B) ..	24
Figura 2- Modelos de Isotermas de adsorção	31
Figura 3- Fluxograma representativo do procedimento experimental.....	34
Figura 4 - Hidrogel de poli (AAm-co-As) recém preparado	36
Figura 5-Protótipo da coluna de leito fixo para a remoção de água em combustíveis	40
Figura 6-Protótipo da coluna de leito fixo 2 para a remoção de água em combustíveis	41
Figura 7-Distribuição do tamanho de partículas para o hidrogel de poli (Aam-co-AS)	43
Figura 8- Distribuição do tamanho de partículas para o hidrogel de poli (Aam-co-AA).....	44
Figura 9- Distribuição do tamanho de partículas para o hidrogel de poli (AAM-co-AA) utilizados na Coluna 2	44
Figura 10- Distribuição dos Pontos de Ebulição do Diesel S10.....	46
Figura 11- Razão da concentração de saída pela concentração inicial em função do tempo para o hidrogel de Poli (AAM-co-AS).....	49
Figura 12- - Razão da concentração de saída pela concentração inicial em função do tempo para o hidrogel de Poli (AAM-co-AA)	50
Figura 13- Ajustes dos modelos cinéticos de PPO (A) e PSO (B) aos dados experimentais para o hidrogel de Poli (AAM-co-AS).....	51
Figura 14- Ajustes dos modelos cinéticos de PPO (A) e PSO (B) aos dados experimentais para o hidrogel de Poli (AAM-co-AA).....	51
Figura 15-Isoterma de remoção de água para o hidrogel de Poli (AAM-co-AS) e Poli (AAM- co-AA) a 25°C	52
Figura 16-Isoterma de remoção de água para o hidrogel de Poli (AAM-co-AS) e Poli (AAM- co-AA) a 40°C.....	52
Figura 17-Teor de água (ppm) em função do tempo (min) para óleo Diesel a 25°C (A) e 40°C (B).....	53
Figura 18-Teor de água (ppm) em função do tempo (min) para Biodiesel a 25°C (A) e 40°C (B).....	54
Figura 19- Razão média de concentração de saída/ entrada (C/Co) em função da temperatura e tipo de hidrogel para Diesel (A) e Biodiesel (B).....	55
Figura 20-Razão média de concentração de saída/ entrada (C/Co) em função da temperatura e massa de hidrogel.	56
Figura 21- Razão média de concentração de saída/ entrada (C/Co) em função da temperatura e vazão de entrada de combustível no leito fixo.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características da coluna de leito fixo	35
Tabela 2- Caracterização dos hidrogéis estudados	45
Tabela 3- Características da coluna de leito fixo	45
Tabela 4- Propriedades do Diesel S10	46
Tabela 5- Propriedades, Composição e Perfil de Ácidos Graxos do Biodiesel Fornecido por ..	47
Tabela 6- Propriedades, Composição e Perfil de Ácidos Graxos do Biodiesel Sintetizado pelo Grupo (normalizados).....	48
Tabela 7- Tempo de residência no leito fixo.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido acrílico
AAM	Acrilamida
AS	Acrilato de sódio
K	Constante do modelo de Langmuir
KF	Constante do modelo de Freundlich
K1	Constante do modelo matemático de pseudo-primeira ordem
K2	Constante do modelo matemático de pseudo-segunda ordem
mBAAM	N, N'-metileno-bis-acrilamida
pAAM	Poliacrilamida
AAM-co-AA	Poli (acrilamida-co-ácido acrílico)
AAM-co-AS	Poli (acrilamida-co-acrilato de sódio)
PPO	Modelo de pseudoprimeira ordem
PSO	Modelo de pseudosegunda ordem
TEMED	N, N, N, N'-tetrametiletlenodiamina
W	Grau de intumescimento
W_{max}	Grau de intumescimento máximo
ZTM	Zona de Transferência de massa
q	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente
Ce	Concentração do soluto em equilíbrio
m	Massa de adsorvente
R^2	Coefficiente de determinação
V	Volume da solução
Co	Concentração inicial de soluto
C	Concentração de soluto na saída da coluna de leito fixo
Q_{max}	Capacidade máxima de adsorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Justificativa	15
1.2	Objetivos	16
1.2.1	<i>Objetivos Específicos</i>	16
2.1	Diesel.....	19
2.2	Biodiesel.....	21
2.3	Água em Combustíveis.....	22
2.4	Hidrogel.....	23
2.5	Adsorção em Coluna de Leito Fixo	26
2.6	Cinética de Adsorção	28
2.7	Isotermas de Adsorção.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Materiais	34
3.2	Equipamento Experimental.....	34
3.3	Síntese do Hidrogel.....	35
3.4	Caracterização do Hidrogel.....	36
3.4.1	<i>Distribuição do Tamanho de Partícula</i>	36
3.4.2	<i>Massa Específica</i>	36
3.4.3	<i>Esfericidade</i>	37
3.5	Caracterização do Leito Fixo	37
3.6	Caracterização das Matérias Primas	37
3.7	Cinética de Remoção de Água.....	39
3.8	Isoterma de Remoção de Água.....	39
3.9	Ensaio em Coluna de Leito Fixo.....	39
3.10	Determinação do Teor de Água pelo Método Karl Fischer.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1	Caracterização do Hidrogel.....	43
4.1.1	<i>Massa Específica e Esfericidade</i>	45
4.1.2	<i>Caracterização do Leito Fixo</i>	45
4.2	Caracterização das Matérias Primas	45
4.3	Cinética de Remoção de Água.....	49

4.4	Isoterma de Remoção de Água	52
4.5	Ensaio em Coluna de Leito Fixo	53
4.5.1	<i>Remoção de Água na Coluna de Leito Fixo 1</i>	53
4.5.2	<i>Remoção de Água na Coluna de Leito Fixo 2</i>	56
5	CONCLUSÃO	60
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	60

1 INTRODUÇÃO

A contaminação por água representa um problema recorrente na produção, distribuição e armazenamento de combustíveis, impactando de forma direta na qualidade dos mesmos. A presença de água acima do recomendado pode promover crescimento de microorganismos em tanques de armazenamento, aumento da turbidez e formação de borras, o que pode, por sua vez, causar o bloqueio de filtros de combustível, prejudicando o sistema de injeção de veículos (Shah et al., 2010). Além disso, o alto teor de água em combustíveis também pode levar à corrosão de tanques de armazenamento e de peças de zinco e cromo de motores veiculares e nos sistemas de injeção (Košmehl e Heinrich, 1998). Existem recomendações específicas sobre a contaminação microbiológica em combustíveis presentes no guia da ASTM (ASTM, 2017) sendo o controle de água um fator fundamental para o controle de qualidade de combustíveis.

Durante o refino de petróleo para a produção de derivados, água é incorporada em diversas etapas do processamento, como por exemplo, na injeção de vapor vivo em torres de destilação para redução da pressão parcial dos hidrocarbonetos.

Os combustíveis também podem incorporar água durante o seu transporte em polidutos, onde ocorrem diferenças de temperatura e conseqüentemente liberação de água livre. Como diferentes tipos de combustíveis trafegam em polidutos, água é transferida dos produtos menos hidrofílicos para os produtos com maior afinidade com a água.

Na produção de biodiesel, também há etapas do processo onde o biocombustível tem contato com água. Por exemplo, há incorporação de água na fase de lavagem para remoção de impurezas decorrentes do excesso de catalisador, glicerina e álcool (Drapcho et al., 2008). Esta necessidade de lavagem faz com que seja necessária a aplicação de processo de separação de água para adequação às regulamentações brasileiras.

Com o objetivo de buscar fontes mais “limpas” de energia, algumas medidas como o aumento do teor de biodiesel no diesel têm sido tomadas para redução da emissão de poluentes. O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e em 2008, entrou em vigor a mistura obrigatória de biodiesel no diesel em todo o território nacional. O percentual de biodiesel no diesel tem sido continuamente ampliado. Atualmente, o percentual de biodiesel é de 11% conforme a Lei nº 13.263/2016 (ANP, 2019).

A adição de biodiesel ao diesel trouxe diversas vantagens na qualidade do combustível como melhora no número de cetano e uma maior lubrificidade, contudo devido a uma maior

higroscopicidade do biodiesel, a sua adição ao diesel alterou a vida útil do combustível, acelerando a sua degradação e tornando-o mais propenso a contaminação por água

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), na resolução nº 30, estabeleceu a especificação do teor máximo de água em 200 ppm para diesel S10 (água dissolvida e livre, medida por ensaio Karl Fischer) comercializado no Brasil, este é o mesmo valor adotado no Brasil para o diesel S10 (ANP, 2019). De acordo com a norma EN 14214, o teor máximo de água no biodiesel comercializado na União Européia é de 500ppm (em massa).

Nesse contexto, materiais poliméricos como os hidrogéis podem ser aplicados a combustíveis, uma vez que são constituídos por uma rede tridimensional de cadeias flexíveis com elevada capacidade de absorção de água. O uso do hidrogel em filtros de motores veiculares, em centros de distribuição ou em postos de combustíveis apresenta diversas vantagens frente a técnicas utilizadas atualmente, como por exemplo, um menor custo de produção e uma menor complexidade.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um novo processo de separação utilizando leitos fixos recheados de hidrogel para a remoção de água de combustíveis. Atualmente, a literatura não apresenta trabalhos que utilizem leitos fixos recheados de hidrogel para este fim, principalmente no que diz respeito à remoção da água solubilizada presente nos combustíveis, o que ressalta a grande contribuição deste trabalho e potencializa a uso do processo desenvolvido em diversos setores da cadeia produtiva do petróleo e de seus derivados.

1.1 Justificativa

Devido a sua grande afinidade por água, os hidrogéis representam uma excelente alternativa para a remoção de água de combustíveis, visto que apresenta fácil manuseio e baixo custo. Atualmente, a literatura não apresenta trabalhos que utilizem hidrogéis como recheio de leitos fixos visando a remoção de água de combustíveis. Desta forma, este trabalho teve como motivação o desenvolvimento de um novo processo de separação, utilizando hidrogéis como recheio de leitos fixos, visando a remoção de água solubilizada de combustíveis.

A técnica desenvolvida tem potencial aplicação na cadeia produtiva de petróleo e seus derivados, pois apresenta uma menor complexidade e um menor custo frente a utilizadas atualmente, podendo ser aplicadas em filtros de motores veiculares, em centros de

distribuição ou em postos de combustíveis.

Neste trabalho foram sintetizados hidrogéis com diferentes tipos de monômeros e aplicados como recheio em leitos fixos, visando a remoção de água solubilizada de combustíveis. Os hidrogéis sintetizados foram caracterizados quanto a sua massa específica e esfericidade e tamanho de partícula. Também foi realizado o estudo de parâmetros como temperatura, vazão de entrada e massa de hidrogel, com o objetivo de avaliar como essas variáveis influenciavam a remoção de água de combustíveis. Desta forma, ressalta-se que a grande contribuição deste trabalho está no desenvolvimento de um dispositivo de separação simples e de baixo custo, capaz de remover água solubilizada de combustíveis, podendo ser empregado em diversos setores da cadeia produtiva de petróleo e de seus derivados.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um processo de separação de água de combustíveis, através do emprego de materiais poliméricos em leito fixo recheado, visando o desenvolvimento de um dispositivo que possa ser incorporado a veículos automotores e a diferentes pontos da cadeia logística de distribuição de combustíveis.

É proposto o desenvolvimento de um leito fixo recheado com diferentes composições de hidrogéis. Também é proposto o estudo da influência das condições operacionais no leito, como temperatura, altura do leito e vazão de entrada na remoção de água em combustíveis.

1.2.1 *Objetivos Específicos*

- Síntese dos hidrogéis de poli (acrilamida-co- acrilato de sódio) e poli (acrilamida-co- ácido acrílico);
- Caracterização dos hidrogéis estudados e das colunas de leito fixo;
- Construção de um protótipo de leito fixo recheado com hidrogel de forma randômica para a remoção de água em combustíveis;
- Realização de ensaios experimentais utilizando o protótipo de leito fixo recheado com hidrogel para a remoção de água em diesel e biodiesel;
- Estudo da eficiência dos hidrogéis de poli (acrilamida-co- acrilato de sódio) (AAM-co- AS) e poli (acrilamida-co-ácido acrílico) (AAM-co-AA) na remoção de água de combustíveis;

- Avaliação do efeito da temperatura na remoção de água em leito fixo;
- Estudo de parâmetros como altura do leito de hidrogel e vazão de alimentação na remoção de água de combustíveis;
- Determinação das curvas cinéticas de remoção de água e verificação do ajuste dos modelos cinéticos de adsorção para os hidrogéis estudados;
- Obtenção das isotermas de remoção de água e verificação do ajuste dos modelos de isotermas de adsorção para os hidrogéis estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Diesel

O óleo diesel é um combustível líquido derivado do petróleo composto por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. É utilizado principalmente em motores de ciclo a Diesel como, veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2019; Gallego, 2001).

O óleo Diesel é produzido a partir do refino do petróleo por meio da mistura de diversas frações tais como nafta pesada, gasóleos, diesel leve e diesel pesado hidrotratados, (Aneng, 2012). As correntes que dão origem ao diesel podem ser oriundas do processo de destilação diretamente (Goberstein, 2007), ou ainda ser oriundas de processos de conversão e hidrotratamento. A composição em termos de frações de petróleo é ajustada de forma que o combustível atenda às especificações exigidas por agências reguladoras para o bom desempenho do combustível (Petrobras, 2019).

O Óleo Diesel é o combustível mais consumido no Brasil. O consumo de diesel no Brasil pode ser dividido nos seguintes setores: o de transportes, grandes responsáveis por mais de 75% do total consumido; o agropecuário, representado cerca de 16% do consumo; e o de transformação, que utiliza o produto na geração de energia elétrica e corresponde à cerca de 5% do consumo total de diesel (Biodieselbr, 2019). Devido a este atual modelo energético brasileiro, o óleo diesel é o derivado propulsor do refino no país (Petrobras, 2019).

Para atender às diversas aplicações do produto, vários tipos de diesel são encontrados no mercado. No território nacional, a ANP estabelece:

- Diesel Comum S-500: Teor de enxofre de no máximo 500 ppm, comercializado na cor vermelha, não recebe nenhum tipo de aditivo. Possui número de cetano de, no mínimo, 42. Pode ser utilizado em qualquer veículo a diesel anterior a 2012.
- Diesel Comum S-1800: Teor de enxofre máximo de 1800 ppm, comercializado na cor amarelo e laranja (pode conter traços de marrom), não recebe nenhum tipo de aditivo. Possui número de cetano de, no mínimo, 42. Pode ser utilizado em qualquer veículo a diesel anterior a 2012.
- Diesel Comum S-10: Teor de enxofre máximo de 10 ppm, comercializado na cor incolor a amarelada, não recebe nenhum tipo de aditivo. Possui número de cetano de, no mínimo, 48. Pode ser utilizado em qualquer veículo a diesel independente do seu ano de

fabricação.

- Diesel Aditivado S-500: Teor de enxofre de no máximo 500 ppm, comercializado na cor vermelha, possui aditivos detergentes, dispersantes, anti-espumante, anti-corrosivo e desmulsificantes. Possui número de cetano de, no mínimo, 42. Pode ser utilizado em qualquer veículo anterior a 2012.
- Diesel Aditivado S-1800: Teor de enxofre máximo de 1800 ppm, comercializado na cor amarelo e laranja (pode conter traços de marrom), possui aditivos detergentes, dispersantes, anti-espumante, anti-corrosivo e demulsificantes. Possui número de cetano de, no mínimo, 42. Pode ser utilizado em qualquer veículo a diesel anterior a 2012.
- Diesel Aditivado S-10: Teor de enxofre máximo de 10 ppm, comercializado na cor incolor a amarelada, possui aditivos detergentes, dispersantes, anti-espumante, anti-corrosivo e demulsificantes. Possui número de cetano de, no mínimo, 48. Pode ser utilizado em qualquer veículo a diesel independente do seu ano de fabricação.
- Diesel Marítimo: Óleo diesel com teor de enxofre máximo de 5.000 ppm. É destinado, exclusivamente, ao consumo em embarcações de pequeno, médio e grande porte e tem, dentre suas características, ponto de fulgor mais elevado, mínimo de 60°C. Possui número de cetano de, no mínimo, 40.
- Óleo Diesel Inverno: Trata-se de um combustível para motores ciclo Diesel que funcionam em baixas temperaturas (até -5°C), impedindo o entupimento dos filtros devido à boa fluidez dispensando aditivação de anticongelantes, com limite de Enxofre de 500 ppm e bastante comercializado no Sul do país.

O óleo diesel comercializado no Brasil é adicionado de um percentual de biodiesel, de acordo com a legislação vigente regulamentada pela ANP. Por ser renovável e menos poluente, a adição de biodiesel diminui a emissão de poluentes na atmosfera.

O óleo diesel com adição de biodiesel é conhecido mundialmente pela letra B, associado a um número que corresponde à quantidade de biodiesel adicionado ao diesel. Por exemplo, B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente.

A adição de biodiesel ao diesel exige cuidados ainda mais rigorosos no que diz respeito à qualidade do combustível em comparação ao diesel fóssil, uma vez que o biodiesel apresenta uma maior higroscopicidade (propensão a absorver água) e biodegradabilidade (degradação por ação de microorganismos) e uma menor estabilidade à oxidação. Portanto, é necessária uma rígida fiscalização nas etapas de transferências e armazenagem do combustível, especialmente no que se refere à limpeza e drenagem dos tanques (Petrobras,

2019).

2.2 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, sendo comumente obtido por meio de um processo químico denominado transesterificação. Neste processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: éster e glicerina. A fim de ser comercializado como biodiesel, o éster obtido passa por processos de purificação e adequação as especificações de qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel) (ANP, 2019).

O biodiesel é completamente compatível com o diesel de petróleo em quase todas as suas propriedades, além disso, possui várias vantagens em comparação ao óleo diesel, dentre elas, pode-se citar: a segurança no manuseio e armazenamento devido ao seu alto ponto de fulgor, alto número de cetano, baixos teores de enxofre e compostos aromáticos, além de ser biodegradável e não tóxico (Canakci, 2007; Balat, 2010).

Embora fornecendo uma quantidade menor de energia que o diesel de petróleo, cerca de 10% a menos, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque (Loterio et al., 2005).

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores e consumidores mundiais de biodiesel. Em 2014, o Brasil foi o segundo maior consumidor de biodiesel (3,4 milhões de m³), atrás somente dos Estados Unidos (5,3 milhões de m³). No ano de 2017 a produção de biodiesel atingiu aproximadamente 4,3 milhões de m³.

O óleo de soja é a principal matéria prima para a produção de biodiesel (B100), equivalente a 72% do total. A segunda matéria prima mais utilizada é a gordura animal, representando 17% do total (ANP, 2019).

Segundo a Lei n. 11.097 de 13 de janeiro de 2005, todo óleo diesel nacional disponível ao consumidor final é acrescido de biodiesel. Em junho de 2019 foi definida uma nova porcentagem para a mistura de 11% (Brasil, 2018). O conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) está autorizado a elevar o teor a até 15%, e há a previsão de aumento de 1% ao ano até 2023.

2.3 Água em Combustíveis

Durante as etapas presentes no refino do petróleo, ocorre a adição de água, sendo parte dela transferida para seus derivados. Por exemplo, em torres de destilação, há a injeção de vapor d'água para a retificação do produto e ajuste da temperatura de ebulição. No caso do diesel, frações oriundas da torre de destilação atmosférica podem ser diretamente incorporadas ao produto, elevando significativamente seu teor de água. Outro processo onde ocorre a incorporação de água é a produção de QAV através da percolação em leitos de argila, sendo necessária após o processo, uma lavagem com água para a retirada da solução de NAOH adicionado, resultando em uma contaminação por água (Brasil et al., 2014)

Na produção de biodiesel também há a necessidade de se lavar o produto reacional com água para a remoção de impurezas decorrentes do excesso de catalisador, glicerina e álcool, sendo necessária uma adequação do combustível de acordo com a regulamentação brasileira.

A água presente nos combustíveis pode ser classificada como: água solubilizada, água livre e água emulsionada. O teor máximo de água solúvel (saturação) é dependente da temperatura e da composição do combustível, e de difícil remoção. A água livre ocorre quando o combustível está em repouso e uma fase aquosa é formada que, com o passar do tempo, irá se separar através do processo de coalescimento e decantação. Já a água na forma emulsionada está ligada à existência de pequenas gotículas de água dispersas no combustível, podendo ser estabilizadas pela presença de agentes surfactantes, reduzindo a tensão superficial entre as fases água e óleo (Metalsinter, 2017).

A presença de água em combustíveis é um problema recorrente na produção, distribuição e armazenamento de combustíveis, impactando de forma direta na qualidade dos mesmos. A presença de água acima do recomendado pode promover crescimento de microorganismos em tanques de armazenamento, formação de borras e aumento da turbidez, o que pode, por sua vez, causar o bloqueio de filtros de combustível, prejudicando o sistema de injeção de veículos (Shah et al., 2010). Além disso, o alto teor de água em combustíveis também pode levar à corrosão de tanques de armazenamento e de peças de zinco e cromo no sistema de injeção e motor de veículos (Kosmehl e Heinrich, 1998).

Segundo Rauch et al., (2006), já na década de 1950, havia a preocupação da força aérea norte americana com relação à contaminação microbiana e formação de borras em tanques de armazenamento de QAV, sendo estes a causa de um acidente aéreo de avião militar.

Devido aos problemas apresentados sobre a presença de água em combustíveis, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) inseriu a especificação de teor de água máximo de 200 ppm (EN ISO 12937) para o diesel S10 (máximo 10 ppm de enxofre) comercializado no Brasil (Metalsinter b, 2010).

2.4 Hidrogel

Hidrogéis são estruturas tridimensionais de cadeias de natureza polimérica capazes de absorver e reter líquidos sem se dissolver. Ao longo dos anos, pesquisadores têm definido o hidrogel de diversas maneiras. Uma das mais aceitas é que hidrogéis são estruturas poliméricas reticuladas capazes de reter água produzida pela reação simples de um ou mais monômeros. Geralmente, hidrogéis são produzidos utilizando monômeros hidrofílicos, contudo, monômeros hidrofóbicos são usados quando se deseja hidrogéis com propriedades específicas (Ahmed, 2015). De forma geral, hidrogéis podem ser sintetizados a partir de polímeros naturais ou sintéticos. Polímeros sintéticos são quimicamente mais resistentes quando comparados aos polímeros naturais, esta elevada resistência mecânica resulta em uma lenta taxa de degradação e uma maior durabilidade (Tabata, 2009).

Os hidrogéis podem ser classificados em convencionais e super absorventes. Os hidrogéis superabsorventes apresentam estrutura de cadeias semelhante as do hidrogéis convencionais, porém sua capacidade de absorver líquido é superior, chegando à capacidade de absorver cerca de 1000 vezes o seu peso em água (Omidian et al., 2005). A alta capacidade de absorver água é devido à alta elasticidade de suas cadeias e a porosidade de sua estrutura polimérica e hidrofiliicidade. Matrizes de hidrogéis super absorventes podem ser obtidas a partir de uma grande variedade de polímeros, como por exemplo, acrilamida hidrolisada, sais de ácido acrílico, alginato e polissacarídeos (Marconato e Francherri, 2002).

A capacidade de retenção de água é função de vários fatores, como elasticidade da rede, presença de grupos funcionais hidrofílicos (-OH, COOH, CONH₂), grau de reticulação, nível de porosidade do material e tamanho das partículas (Dorkoosh et al., 2000). As propriedades dos hidrogéis dependem da sua composição química, da densidade da reticulação e da quantidade de grupos hidrofílicos (Lee e Yuk, 2007).

O processo de absorção de água em hidrogéis se inicia quando as moléculas de água entram na matriz, interagem através das ligações de hidrogênio e hidratam os grupos hidrofílicos. A presença de água no interior dos poros gera forças de repulsão ânion-ânion intermolecular, induzindo uma exposição dos grupos hidrofóbicos (Guilherme, 2006). Com

essa exposição, ocorre a expansão entre as cadeias do polímero e uma mudança de conformação na matriz do hidrogel, favorecendo a penetração do solvente em toda a matriz (Hoffman, 2012). Condições externas do meio, tais como concentração de íons, PH e composição de solventes influenciam diretamente o intumescimento do hidrogel. Esta influência de fatores externos pode ser explorada para absorção e posterior liberação de fármacos em regiões de PHs específico no organismo (Lee e Yuk, 2007). A proporção de ligações cruzadas é um fator que afeta o intumescimento de hidrogéis. Essa proporção pode ser definida como a quantidade de pontos de reticulação em relação ao número de unidades de repetição. Quanto maior a taxa de reticulação, mais agente reticulante é incorporado na estrutura do hidrogel. Os hidrogéis altamente reticulados apresentam uma estrutura mais compacta, e intumescem menos quando comparados com hidrogéis com menos índice de ligações cruzadas. A reticulação dificulta a mobilidade da cadeia de polímero, reduzindo a relação de expansão (Peppas, 2000). Na figura 1 está representada a matriz polimérica de um mesmo hidrogel seco (A) e intumescido (B).

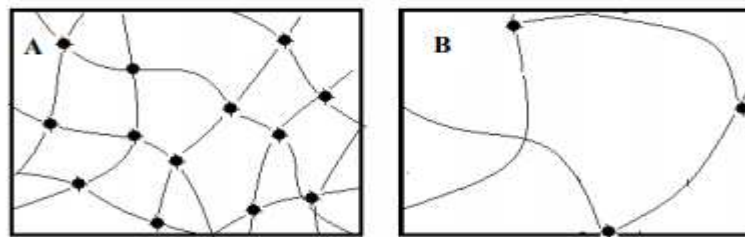


Figura 1 - Representação da matriz polimérica de um hidrogel seco (A) e intumescido (B)
Fonte: Peppas (2000).

Segundo Ahmed (2014), em geral, as características funcionais desejadas para um hidrogel são:

- Taxa controlada de absorção (tamanho da partícula e porosidade), dependendo do requisito de aplicação;
- Menor teor de solúveis e monômeros residuais;
- Baixo Custo;
- Maior durabilidade e estabilidade no ambiente de intumescimento e durante o armazenamento;
- Biodegradabilidade elevada sem formação de subprodutos tóxicos;
- pH neutro após intumescimento em água;

- Material inodoro e atóxico;
- Capacidade de re-intumescimento.

Devido a suas características, os hidrogéis têm sido utilizados no dia a dia de diferentes formas, dependendo da aplicação necessária, por exemplo, em cremes dentais, gel de cabelo, lentes de contato e em muitos outros produtos de indústria farmacêutica e cosmética (Ahmed, 2014). Existem vários avanços para a aplicação de hidrogéis na indústria, como por exemplo, no tratamento de água (An et al., 2019) e na recuperação de petróleo (Gaabour, 2019). Na indústria farmacêutica, o avanço mais significativo tem sido em relação à liberação controlada de medicamentos (Caló e Khutoryanskiy, 2015).

Os hidrogéis também têm sido estudados por diversos cientistas para aplicações ambientais. Aouada et al. (2009) estudaram as características dos hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose (PAAm-MC) como um material adsorvente para remover um pesticida de uma solução aquosa. Kang et al. (2018) estudaram hidrogéis preparados com nanosheets montmorilonita esfoliada (MMTNS) e quitosana (CS) como um adsorvente para remover o azul de metileno (MB) da água.

As partículas de hidrogel intumescem na presença de um solvente adequado e embebem o solvente na matriz reticulada da partícula. Conseqüentemente, eles têm um grande potencial para remover a água solúvel e insolúvel do meio orgânico. Atualmente, a literatura apresenta poucos estudos sobre o uso de hidrogéis para a remoção de água de combustíveis. Nur et al. (2009) estudaram hidrogéis de poli-N-isopropilacrilamida (PNIPAAm) bem como outros monômeros polimerizados em emulsão para produzir microgéis. Uma contribuição valiosa deste trabalho foi a capacidade do material de reduzir o teor de água no biodiesel de 1800 ppm para menos de 500 ppm. Fregolente et al. (2012) estudaram o uso de hidrogéis de poli(acrilamida) (PAAm), sintetizados via polimerização de radicais livres, para retirada de água de amostras de diesel e biodiesel. Os testes foram realizados com amostras com um teor inicial de água de 2100 ppm em biodiesel e 240 ppm em diesel. Reduções de 53,3% e 65% no teor de água foram observadas, respectivamente. Fan et al. (2015) avaliaram o uso de filtros de papel revestidos de hidrogel para a separação de óleo e água aplicados em ambientes desafiadores, como o mar e a indústria. Nestes ambientes, os testes foram realizados sob condições adversas (meio ácido, básico e com alta concentração salina), visando à remoção de água em sistemas emulsionados. Fregolente et al. (2018) estudaram parâmetros cinéticos e propriedades hidrofílicas de novos hidrogéis, sintetizados com poli(acrilamida) e poli(acrilamida-co-acrilato de sódio) (AAm-co-SA) para remover a água do biodiesel. O estudo

obteve uma taxa de inchamento (W , massa da amostra inchada em função da amostra seca) de 108,8 g água / g hidrogel, que é muito superior aos hidrogéis desenvolvidos em pesquisas anteriores ($W = 14,36$ g / g).

2.5 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, no qual estuda a capacidade de determinados sólidos de concentrar substâncias existentes em meios fluidos ou gasosos, possibilitando a sua separação (Ruthven, 1984). O principal objetivo da adsorção é a purificação de correntes, com isso, quanto maior for a área específica do adsorvente, mais favorável será a adsorção (Nascimento, 2014). Os componentes adsorvidos concentram-se na superfície externa do adsorvato, portanto quanto maior for a superfície externa por massa sólida, mais favorável será a adsorção, sendo geralmente os adsorventes partículas porosas (Ruthven, 1984).

O processo de adsorção é afetado pelas características do adsorvente, como área superficial, tamanho de poro, tamanho da partícula e hidrofobicidade do material (Moreno-Castilla, 2004). Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula e da solubilidade (Cooney, 1999).

O processo de adsorção pode ser realizado em sistemas em batelada ou sistemas contínuos. A escolha do sistema depende das características do adsorvente, do efluente a ser tratado e da substância a ser removida. No sistema em batelada, o efluente e o adsorvente são colocados em contato por certo período de tempo até que a remoção desejada seja atingida. A adsorção em sistemas contínuos é preferida quando se tem um grande volume de efluente a ser tratado, o mais tradicional sistema contínuo de adsorção é o leito fixo, onde o efluente pode ser alimentado tanto em fluxo descendente ou ascendente para a coluna de adsorção. Nesse processo, o adsorvente mantém um contato contínuo com um novo efluente, diminuindo a taxa de remoção ao longo do tempo, uma vez que os sítios ativos do adsorvente vão sendo ocupados (Ribas, 2016).

Os estudos de adsorção em leito fixo apresentam uma abordagem mais realista do processo, pois permite o dimensionamento de um processo contínuo, favorecendo uma visão real sobre o processo de adsorção (Aksu; Gönen, 2006). O processo de adsorção em leito fixo é o mais usado em escala industrial, pois permite uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente, uma vez que possibilita que o adsorvato ao percolar o adsorvente, encontre sítios ativos a cada centímetro da coluna, possibilitando uma maior eficiência na

adsorção e o tratamento de grandes volumes de efluentes. Alguns parâmetros que influenciam no processo de adsorção em leito fixo são: concentração da solução, vazão em que a solução entra na coluna, massa de adsorvente e temperatura (Nikačević, 2009)

Geralmente, no processo de transferência de massa em coluna de adsorção em leito fixo, o adsorbato passa através de um leito a uma taxa de fluxo constante. Desta forma, parâmetros como a velocidade de escoamento do líquido, Zona de Transferência de Massa (ZTM) e capacidade de adsorção são estudados a fim de se definir as condições ideais de operação do leito, garantindo a máxima eficiência do processo de separação. O uso de leito fixo apresenta vantagens como a simplicidade de operação e alta eficiência de remoção (McCabe, Smith e Harriot, 1993).

O fluxo que percorre o leito pode ser ascendente ou descendente, onde o fluxo descendente apresenta um menor consumo de energia, evita a formação de caminhos preferenciais e o empacotamento do leito (Vieira e Silva, 2011).

Um dos aspectos fundamentais a ser analisado no projeto de uma coluna de adsorção é a determinação do seu ponto de saturação, pois ao longo do processo de adsorção em leito fixo, uma ZTM vai se formando no instante em que a alimentação é iniciada. Esta zona de transferência de massa, onde ocorre o gradiente de concentração (McCabe, Smith e Harriot, 1993), vai se deslocando ao longo do leito até alcançar a saída do leito. Quando a concentração de saída do adsorbato se iguala à concentração de entrada, considera-se que o leito está totalmente saturado.

A determinação da característica da curva de ruptura no leito é realizada a partir da determinação da concentração do adsorbato na saída da coluna e representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa ao longo do leito. Industrialmente utiliza-se o ponto de ruptura como o valor limite de operação do sistema, regenerando a coluna em seguida (McCabe, Smith e Harriot, 1993). O comprimento da ZTM está relacionado aos fenômenos de transferência de massa envolvidos. Ela se move de maneira homogênea com velocidade constante quando se considera que a vazão de carga é constante e não há difusão axial. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção (Vieira e Silva, 2011).

Kavianinia et al.,2012 estudou o desempenho de hidrogel a base de quitosana (PMDA) para a remoção de íons Cu (II) de soluções aquosas em sistemas de leito fixo. O efeito de concentração efluente, altura do leito, vazão na coluna e a forma das curvas de ruptura foram avaliadas. Os modelos de Adams-Bohart, Thomas e Yoon-Nelson foram aplicados aos dados experimentais para avaliar o desempenho dinâmico do processo de

adsorção. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análises de dispersão de energia de raios-X confirmou a presença de íons de Cu (II) na superfície do hidrogel. Também foi possível observar um maior tempo para a obtenção da curva de ruptura para a maior altura de leito, uma menor vazão e concentração de efluente.

Jang e Lee. (2016) realizaram um estudo em coluna de leito fixo utilizando esferas de hidrogel de óxido de grafeno azul da Prússia (PB-GO) encapsuladas em PVA- alginato como um novo adsorvente para a remoção de césio de soluções aquosas. Foram avaliados alguns parâmetros, como concentração inicial de césio, pH, altura do leito, vazão e tamanho de partícula. A máxima capacidade de adsorção do PB-GO-Hidrogel foi de 164,5 mg/g em uma concentração inicial de césio de 5mM, altura do leito de 20 cm e vazão de 0,83 ml/min em pH neutro.

Após análise da bibliografia disponível, constatou-se que não há trabalhos que utilizem hidrogéis em coluna de leito fixo para a remoção de água de combustíveis, desta forma, ressalta-se a importância deste estudo e da avaliação de parâmetros que influenciam no processo de remoção de água.

2.6 Cinética de Adsorção

O conhecimento da cinética de adsorção é fundamental para se conhecer a possibilidade de uso de adsorvente em um processo de separação. Segundo Ho e Mckay (1999), conhecer os parâmetros cinéticos é importante, pois além de descrever o tempo necessário para a remoção, tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido, também se pode calcular a velocidade na qual ocorre a adsorção.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (Nascimento et al., 2014).

A cinética é dependente da velocidade relativa entre quatro etapas sucessivas. A primeira etapa envolve o movimento do adsorbato através da solução para a camada limite de líquido existente ao redor do adsorvente. A segunda consiste no transporte do adsorbato por difusão através de um filme líquido até a entrada de poros do adsorvente. A terceira etapa consiste no transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão entre o líquido contido no interior dos poros e a difusão ao longo do interior do adsorvente. A adsorção propriamente dita ocorre na última etapa que consiste na ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente (Eddy et al., 2003).

Em um processo de adsorção sólido- líquido, a transferência de massa geralmente é caracterizada pelo processo de transferência de massa externa e pela difusão intrapartícula, ou pela simultaneidade dos dois processos Ahmaruzzaman (2008).

Existem diversos modelos cinéticos utilizados para determinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa (Rocha et al., 2012). Os modelos mais usados para descrever o processo de adsorção são os de os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem (Vieira et al., 2009).

O modelo de pseudoprimeira ordem pode ser descrito pela equação (Eq.1) de Lagergren (Lagergren, 1898) baseado na capacidade dos sólidos.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

K_1 =constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Após a integração da equação 1 e aplicando as condições de contorno, $t= 0$ a $t= t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtem-se a equação 2:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

O valor de K_1 pode ser obtido através do gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t .

O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso pela equação descrita por Ho & Mckay (1999) baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde:

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a equação 3 e aplicando as condições de contorno, tem-se:

$$\frac{t}{(q_e - qt)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (4)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através da intercepção e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/qt) versus t . Se o modelo cinético de pseudosegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/qt) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a um.

2.7 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são fundamentais para aperfeiçoar o uso de adsorventes, pois descrevem como a substância a ser adsorvida interage com o adsorvente, determinando a quantidade máxima de remoção em uma condição específica. É possível estudar a relação entre C_e (concentração final de soluto no equilíbrio) e q (capacidade de adsorção do adsorvente), obtendo-se um gráfico de q versus C_e . Conforme mostrado na equação 5, a capacidade máxima de adsorção é determinado através de um balanço de massa onde a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido (Kinniburgh, 1986).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_0 : concentração inicial de adsorvato;

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio;

V : volume da solução;

m : massa de adsorvente.

Os gráficos obtidos descrevem parâmetros importantes do processo de adsorção que podem ser classificadas de acordo com a figura 2:

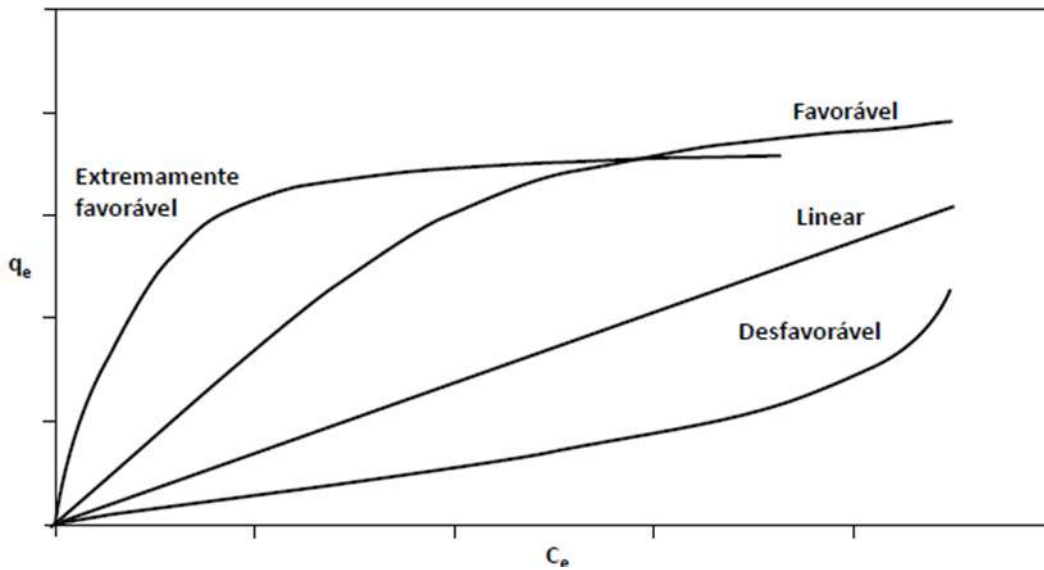


Figura 2- Modelos de Isotermas de adsorção
Fonte: Moreira (2008).

As isotermas do tipo favorável e extremamente favorável mostram que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de adsorvente no equilíbrio. A isoterma desfavorável revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da situação de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a quantidade adsorvida é baixa, mesmo para uma alta concentração de adsorvente. A isoterma do tipo linear mostra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa é proporcional a concentração de equilíbrio do adsorvato em fase líquida. Já a isoterma do tipo favorável mostra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio (Moreira, 2008).

A fim de se conhecer qual tipo de isoterma representa o processo de adsorção, os dados experimentais obtidos em testes em batelada podem ser ajustados por modelos matemáticos. Existem diversos modelos disponíveis para a análise dos dados de adsorção, pode-se citar, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, SIPs, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich (Crini e Badot, 2008). As isotermas mais usuais para se descrever o processo de adsorção em hidrogéis são a de Langmuir e Freundlich.

O modelo proposto em 1916 por Langmuir é um dos mais usados para representar o processo de adsorção na fase sólida e líquida. Esse modelo assume que o adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, além do recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Desta forma, cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (Zhang et al., 2016).

A equação 6 mostra a equação proposta por Langmuir (Langmuir I, 1916):

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Onde:

q : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio;

q_{max} : capacidade máxima de adsorção;

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente;

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio.

O modelo de Langmuir também pode ser expresso por um parâmetro adimensional denominado de fator de separação ou de equilíbrio (R_L), como demonstrado na equação 7:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Os valores obtidos de R_L mostram o quanto o processo de adsorção é favorável ou não. Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável. Para valores de $R_L = 1$ indicam uma isoterma linear e para valores de R_L no intervalo $0 < R_L < 1$, diz-se que o processo de adsorção é favorável (Annadurai et al., 2008).

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a relacionar a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo empírico. O modelo pode ser aplicado para sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas (Mckay, 1996). Neste modelo, é considerado que os sítios ativos possuem diferentes energias adsorptivas, para isso, aplica-se uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção (Febrianto et al., 2009).

A equação da isoterma de Freundlich pode ser representada pela equação 8 (Freundlich, 1906):

$$q_e = K F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido;

C_e = concentração de equilíbrio em solução;

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de adsorção de Freundlich.

Para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$ é necessário plotar o gráfico de q versus C_e a partir de regressão linear, onde a inclinação fornecerá o valor de $1/n$ e o intercepto o de $\log K_F$ (Febrianto et al.,2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados tópicos referentes aos materiais utilizados na síntese dos hidrogéis utilizados nas colunas de leito fixo, bem como os métodos analíticos e os equipamentos utilizados. Um fluxograma do procedimento experimental adotado no trabalho está representado na Figura 3.

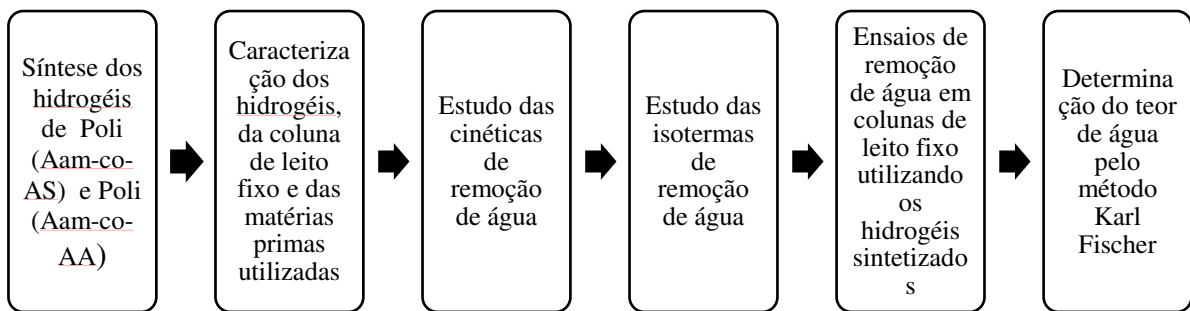


Figura 3- Fluxograma representativo do procedimento experimental

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo para a síntese de hidrogéis foram Acrilamida (AA) ultrapura (Amaresco), Acrilato de Sódio (AS) 97% (Sigma- Aldrich), N, N' - metileno-bis-acrilamida (mBAAm) ultrapura (USB), Persulfato de Sódio 99% (Fisher Scientific), Ácido Acrílico 99% (Sigma- Aldrich) e N,N,N,N' -tetra metil-etilenodiamina (TEMED) 99% (Sigma- Aldrich). O óleo Diesel B10 (10% de biodiesel com no máximo 10 ppm de enxofre) foi obtido no mercado local. O Biodiesel teve como matéria prima o óleo de soja e foi doado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Universidade Estadual de Campinas. Os gases utilizados para a cromatografia foram He, H₂ e Ar de grau analítico (White Martins). Para a determinação da densidade dos hidrogéis foi utilizado querosene de alta pureza (Sigma- Aldrich).

3.2 Equipamento Experimental

Para o procedimento experimental de remoção de água em leito fixo foi utilizada uma bomba peristáltica de modelo LAP-101-3 da marca TecnoPON. Para o leito, foram utilizadas

duas colunas cilíndricas de vidro cujas dimensões podem ser observadas na Tabela 1. O controle de temperatura nos experimentos foi realizado através de um banho termostático da marca Cienlab. A Incubadora Shaker modelo SP-223 utilizada nos experimentos de cinética é da marca SPLABOR. Para a determinação da distribuição do tamanho de partícula do hidrogel foi utilizado um peneirador mecânico da marca Produtest modelo T.

Tabela 1- Características da coluna de leito fixo

Parâmetros	Coluna 1	Coluna 2
Diâmetro da coluna (cm)	3	4
Altura da coluna (cm)	24	15
Área do cilindro (cm²)	70,686	12,57
Volume do cilindro (cm³)	169,646	188,49

Fonte: Autora (2019)

3.3 Síntese do Hidrogel

A formulação dos hidrogéis de poli (acrilamida-co- acrilato de sódio) (AAm-co-AS) e poli (acrilamida-co-ácido acrílico) (AAm-co-AA) utilizados neste trabalho para os experimentos em leito fixo foram baseados em estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa (Fregolente et al., 2012b; Fregolente et al.,2018).

A síntese dos hidrogéis (Figura 4) foi realizada a uma temperatura ambiente através da polimerização via radical livre de 1,5 gramas de monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo 0,015 mol de agente reticulante N', N-metileno-bis-acrilamida (MBAAm), utilizando 1,25 gramas de acrilato de sódio e 1 ml de N, N, N', N'- tetrametiletlenodiamina (TEMED) como catalisador. Após a completa solubilização dos reagentes sob agitação mecânica, aplicou-se nitrogênio por 20 minutos na solução e foram adicionados 0,02 gramas de persulfato de sódio com o intuito de iniciar a reação de polimerização via radicais livres. O hidrogel obtido foi cortado e desidratado em estufa a 70°C por 24 horas e utilizados diretamente na coluna de leito fixo para a remoção de água em combustíveis.

A síntese do hidrogel de poli (AAm-co-AA) foi realizado seguindo a mesma condições experimentais do poli (AAm-co-AS) usando 1,25 gramas de ácido acrílico a uma temperatura de 40°C.

Nos ensaios de leito fixo com recirculação de combustível foi testada outra formulação de hidrogel de poli (AAm-co-AS). Para a síntese desses hidrogéis foi adotada a mesma

metodologia, porém foram utilizados 1 grama de de acrilamila (AAm) e 1,5 gramas de acrilato de sódio a fim de se obter uma maior remoção de água em combustíveis.

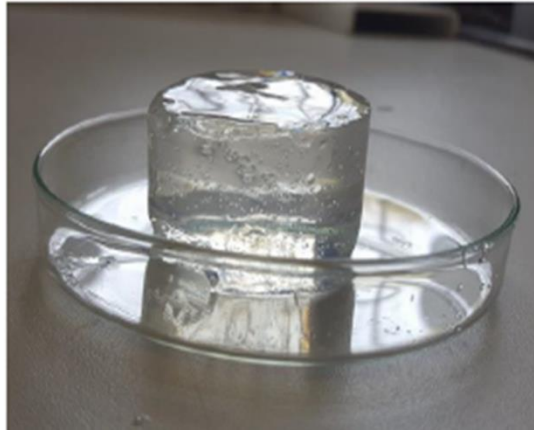


Figura 4 - Hidrogel de poli (AAm-co-As) recém preparado
Fonte: Autora (2019).

3.4 Caracterização do Hidrogel

Neste trabalho os hidrogéis utilizados na coluna de leito fixo foram caracterizados por distribuição do tamanho de partículas, massa específica e esfericidade.

3.4.1 Distribuição do Tamanho de Partícula

A distribuição granulométrica do hidrogel foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da faculdade de Engenharia Química da Unicamp pelo método de peneiramento. Essa técnica é utilizada para a determinação da percentagem em massa que cada faixa especificada de tamanho de partículas representa na massa total. Por meio dela, é possível caracterizar a amostra quanto ao seu diâmetro máximo e mínimo.

Nesta análise foram utilizadas peneiras vibratórias com 80% de vibração por 15 minutos. Os testes foram realizados em duplicata e não apresentou mudanças significativas. As peneiras utilizadas foram de 4, 6, 8, 10, 14 e 20 Mesh.

3.4.2 Massa Específica

A massa específica do hidrogel foi determinada segundo o método descrito por Schoch e Leach (1964) por meio do deslocamento de líquido em picnômetro. Na determinação da massa específica dos sólidos pelo método do picnômetro, o volume da amostra é calculado a

partir da massa de um líquido de massa específica conhecida, que é deslocado pelo sólido quando este é mergulhado no líquido contido em um picnômetro. O líquido usado para a determinação da massa específica do hidrogel foi querosene puro.

3.4.3 Esfericidade

De acordo com Curray (1951), a esfericidade das partículas de hidrogel foi determinada pela raiz cúbica entre o volume da partícula (V_p) e o volume da esfera circunscrita (V_{ec}), conforme demonstrado na equação 9:

$$\Phi = \frac{\text{Volume da partícula de hidrogel}}{\text{volume da esfera}} \quad (9)$$

3.5 Caracterização do Leito Fixo

A coluna de leito fixo utilizada para os experimentos foi caracterizada pela determinação da área, volume e porosidade.

O cálculo da porosidade total do leito é dado pela relação entre os volumes de espaços vazios dentro da coluna preenchida com hidrogel e o volume total do leito, sendo representada pela seguinte relação (Equação 10):

$$\Phi = \frac{\text{Volumedeespacosvazios}}{\text{volumetotal}} = \frac{V_{total} - V_{hidrogel}}{V_{total}} \quad (10)$$

3.6 Caracterização das Matérias Primas

O óleo Diesel utilizado nos experimentos de remoção de água foi caracterizado pela sua viscosidade a 15°C, viscosidade dinâmica a 40°C, ponto de fluidez e ponto de fulgor, de acordo com as normas ASTM D4052, D445, D97 e D56, respectivamente.

Para a análises de densidade foi utilizado um densímetro automático digital DMA 4500 M da marca Anton Paar, para o ponto de fluidez utilizou-se um equipamento CPP 5Gs da ISL e para o ponto de fulgor foi empregado um equipamento FP56 5G2 da ISL. A

distribuição dos pontos de ebulição foi obtida através de destilação simulada (SimDis) utilizando um cromatógrafo Agilent 7890, equipado com um módulo Analytical Control HT 750, seguindo o padrão ASTM D7169. Todas as análises de caracterização foram obtidas em triplicata.

A técnica de Destilação Simulada (SimDis) foi utilizada para a obtenção da curva de destilação do diesel. Nesta técnica, a cromatografia gasosa é utilizada para simular os resultados de uma coluna de destilação, separando os componentes de uma mistura por seus pontos de ebulição. Conforme se eleva a temperatura a uma taxa definida, os constituintes da amostra são separados e as áreas sob o cromatograma são obtidas. Dessa forma, através da distribuição dos pontos de ebulição, têm-se informações sobre a volatilidade e composição de uma mistura multicomponente (DINI e FARAG, 2017).

Tanto para biodiesel doado por um distribuidor local como o sintetizado pelo grupo de pesquisa, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos foram analisados com o uso do cromatógrafo GC/FID 6850, da Agilent, de acordo com as normas ASTM D6584 e EN 14105. As análises foram realizadas em triplicata e as amostras preparadas em frascos contendo aproximadamente 100 mg de biodiesel, em que foram adicionados 100 µl do padrão interno tricaprina e 1,2,4-butanotriol, e 100 µl do reagente N-metil-N-trimetilsilil-trifluoracetamida. A mistura foi realizada manualmente, e após 15 a 20 minutos, 8 ml de n-heptano foi adicionado e as amostras foram filtradas. Gás hidrogênio (H₂) foi utilizado como fase móvel.

Os perfis de ácidos graxos foram determinados através de cromatografia, baseados na metodologia descrita por Breuer e colaboradores (2013), após esterificação da amostra seguindo a metodologia de Hartman e Lago (1973). O reagente de esterificação foi preparado ao adicionar-se 20 g de cloreto de amônio (NH₄Cl) em 600 ml de metanol, seguido da adição cuidadosa de 30 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄), sendo a mistura refluxada até a completa dissolução do NH₄Cl. O reagente de saponificação foi preparado ao adicionar-se 28,5 g de hidróxido de potássio a 1 l de metanol em banho de gelo até dissolução.

O procedimento consistiu em: adicionar 4 ml do reagente de esterificação a 50 mg de biodiesel em um tubo de ensaio, agitar por 15 segundos, banho a 90°C por 5 minutos, adicionar 5 ml do reagente de saponificação, agitar por 15 segundos, banho a 90°C por 5 minutos, adicionar 4 ml de cloreto de sódio saturado, adicionar 5 ml de éter de petróleo e agitar por 15 segundos. A fase superior (contendo biodiesel em éter de petróleo) foi filtrada e analisada com o uso do equipamento GC/FID 7890 da marca Agilent.

3.7 Cinética de Remoção de Água

A cinética de adsorção foi realizada para os dois tipos de hidrogéis estudados: poli (AAm-co-As) e poli (AAm-co-AA). Uma série de Erlenmeyers contendo 0,4 gramas de hidrogel foi colocada em contato com 100 ml de Biodiesel sob agitação em um Shaker. A temperatura utilizada foi de 30°C e a agitação de 110 rpm. As Amostras foram coletadas em intervalo de tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 16, 24, 32, 40 e 48 horas. Em seguida, o hidrogel foi separado do biodiesel por meio de uma peneira, e as amostras coletadas. As amostras foram analisadas pelo método Karl Fischer para a determinação do teor de água. As curvas de cinética de remoção de água obtidas nos experimentos realizados foram ajustadas de acordo com modelos comumente utilizados em cinéticas de adsorção em coluna de leitos fixos.

3.8 Isoterma de Remoção de Água

As isotermas de equilíbrio foram realizadas com o objetivo de se obter as curvas relacionando a massa de hidrogel e a massa de água (g/g) com teor de água na solução em equilíbrio (ppm).

As isotermas foram obtidas pela adição de diferentes massas de hidrogel: 0,1, 0,13, 0,16, 0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1 e 2 gramas de hidrogel em Erlenmeyers contendo 100 ml de biodiesel. Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação em um Shaker por 48 horas. A agitação utilizada foi de 110 rpm e as isotermas foram realizadas para os dois tipos de hidrogéis estudados para as temperaturas de 25°C e 40°C. O hidrogel foi separado do biodiesel por meio de uma peneira e as amostras foram analisadas pelo método Karl Fischer para a determinação do teor de água. As isotermas de remoção de água obtidas nos experimentos foram ajustadas em modelos de isotermas de adsorção a fim de avaliar se o processo de remoção de água utilizando hidrogéis como recheio de leitos fixos consistia em um processo favorável ou não favorável.

3.9 Ensaios em Coluna de Leito Fixo

Os ensaios para a remoção de água foram realizados em uma coluna de leito fixo preenchida com hidrogel alimentada com amostras de diesel e biodiesel saturados. A saturação dos combustíveis líquidos foi realizada de acordo com o método desenvolvido por Fregolente e Maciel (2012). Neste método, amostras de diesel e biodiesel foram saturadas a

temperatura ambiente com água destilada em uma proporção de 30% v/v e mantidas em uma chapa agitadora por 4 horas. Em seguida, a mistura foi colocada em um funil de separação para que houvesse a completa separação das fases combustível e de água. A água livre foi retirada e o combustível saturado alimentado na coluna de leito fixo.

As amostras foram coletadas em intervalos de tempos pré- determinados e analisadas pelo método de Karl Fischer para a quantificação do teor de água.

A primeira etapa deste trabalho foi conduzido na coluna de leito fixo (Coluna 1), o sistema era composto por um reservatório para armazenamento de combustível saturado com água (1), bomba (2), leito fixo recheado com hidrogel (3) e reservatório de combustível seco (4), conforme representado na Figura 5.

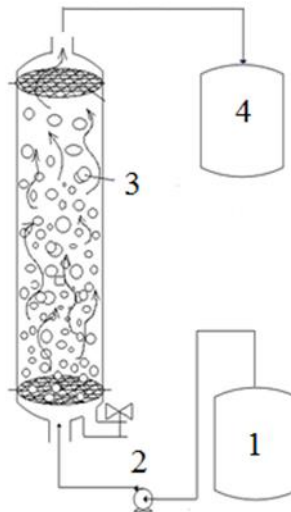


Figura 5-Protótipo da coluna de leito fixo para a remoção de água em combustíveis

Nesta etapa, os ensaios para a remoção de água em combustíveis foram realizados em duas temperaturas: 25°C e 40°C e com os dois tipos de hidrogéis sintetizados poli (AAM-co-AS) e poli (AAM-co-AA). A combinação dessas condições operacionais foi estudada a fim de avaliar a influência desses parâmetros na remoção de água em combustíveis líquidos. O sentido de fluxo utilizado nesta etapa foi descendente com uma vazão na bomba peristáltica de 1 ml/min. As amostras foram coletadas em intervalos de tempos de 30 minutos até 300 minutos e analisadas pelo método de Karl Fischer para a quantificação do teor de água.

A segunda etapa deste trabalho foi conduzida na coluna de leito fixo (Coluna 2), o sistema é composto por um reservatório de combustível saturado com água (1), bomba peristáltica (2), leito fixo recheado com hidrogel (3) e sistema de recirculação (4), conforme representado na Figura 6.

Nesta etapa, os ensaios foram realizados em fluxo ascendente com o leito fixo afogado

com combustível. O sistema de recirculação permitiu que o combustível percolasse várias vezes o leito recheado com hidrogel, e que a capacidade de remoção de água do hidrogel fosse avaliada para um grande volume de combustível.

Para os testes foram escolhidos os parâmetros que obtiveram os melhores resultados na primeira etapa dos experimentos para remoção de água em combustíveis. O hidrogel de poli (AAM-co-AS) e a temperatura de 25 °C foram fixos para todos os testes.

Os parâmetros avaliados nesta etapa foram vazão de alimentação da bomba peristáltica e massa de hidrogel na coluna de leito fixo. As vazões de alimentação da bomba peristáltica avaliadas foram: 1,5 ml/min, 80 ml/min e 160 ml/min e as massas de hidrogel foram: 14,40 e 70 gramas de hidrogel. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo de 30 minutos até o tempo de 300 minutos e, em seguida, a cada 12 horas até o tempo de 96 horas e analisadas pelo método de Karl Fischer para a quantificação do teor de água.

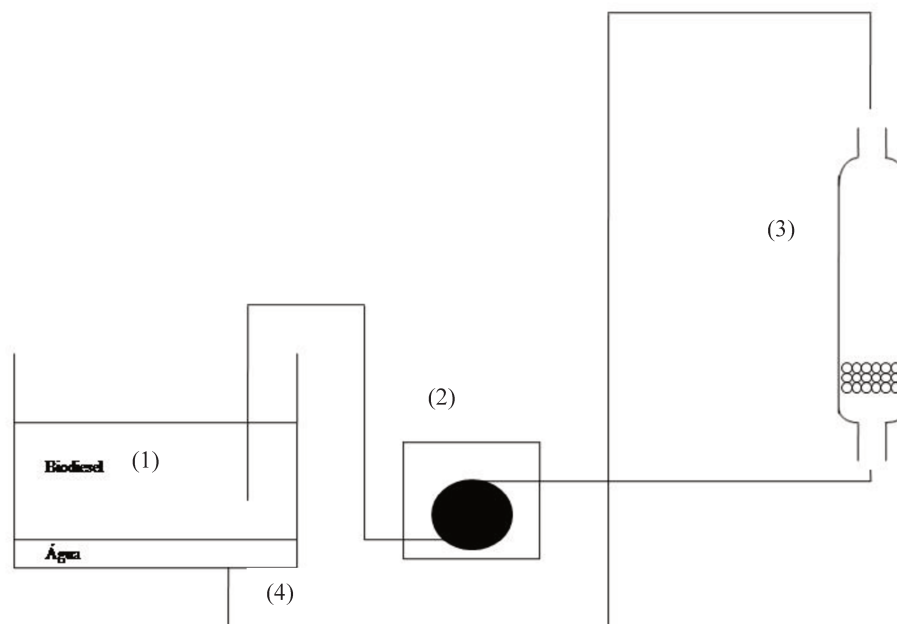


Figura 6-Protótipo da coluna de leito fixo 2 para a remoção de água em combustíveis

3.10 Determinação do Teor de Água pelo Método Karl Fischer

O teor de água no combustível foi determinado por titulação potenciométrica pelo método de Karl Fischer, segundo a norma ASTM 6304-7, o qual é adequado para determinação do teor de água em frações de hidrocarbonetos na faixa de 10 a 25000 mg/kg. Para esta análise, foi utilizado um equipamento Mettler Toledo DL31, do Laboratório de

Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do Hidrogel

A Figura 7 representa a distribuição do tamanho de partícula para o hidrogel de poli (AAM-co-AS). Dentre as faixas de diâmetros obtidas, foram escolhidas partículas na faixa de diâmetro de 4750-3350 μm para os experimentos de remoção de água de combustíveis na Coluna 1.

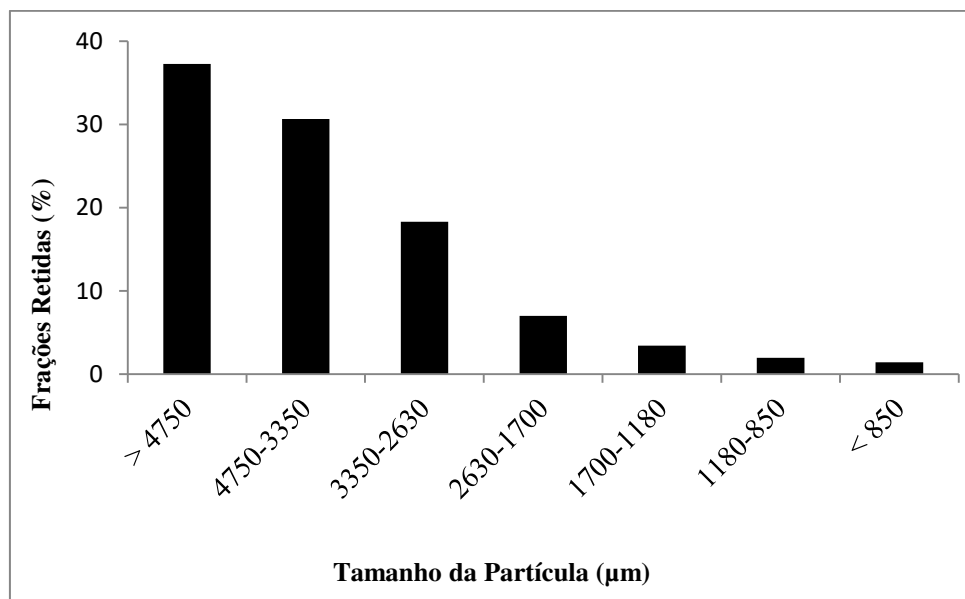


Figura 7-Distribuição do tamanho de partículas para o hidrogel de poli (Aam-co-AS)

Fonte: Autora (2019)

Também foi determinada a distribuição do tamanho de partícula para o hidrogel de poli (AAM-co-AA), conforme mostrado na Figura 8. A faixa de diâmetro escolhida para o experimentos de remoção de água em combustíveis na Coluna 1 foi de 5600-4000 μm .

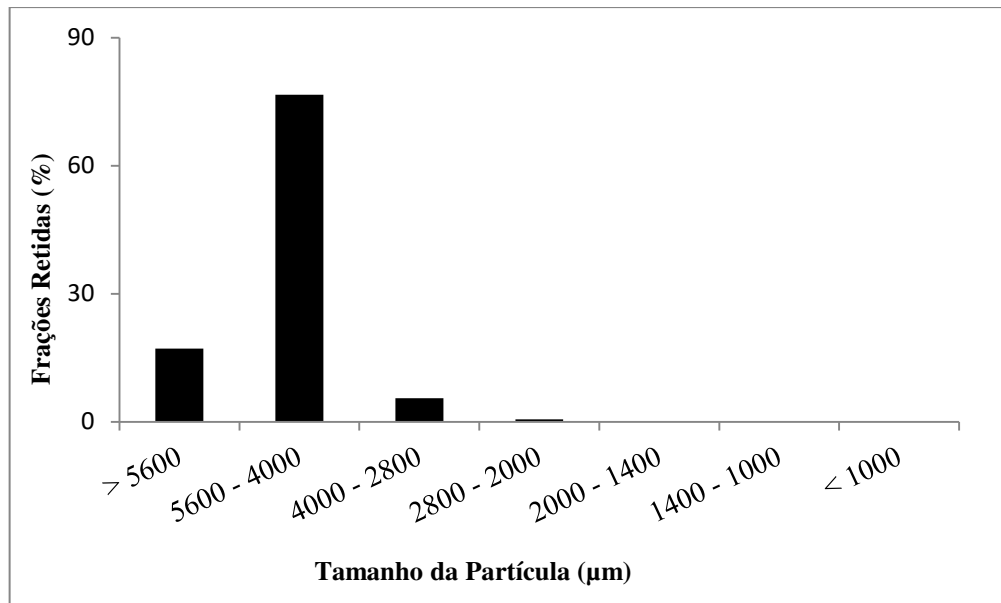


Figura 8- Distribuição do tamanho de partículas para o hidrogel de poli (Aam-co-AA)

Fonte: LRAC (2018)

Para os experimentos de remoção de água em combustíveis realizados na Coluna 2, foram sintetizados novos hidrogéis de poli (AAM-co-AS) e uma nova distribuição do tamanho de partícula foi obtida conforme a Figura 9. Foi escolhido para os testes hidrogéis na faixa de diâmetro de 5600-4000 µm.

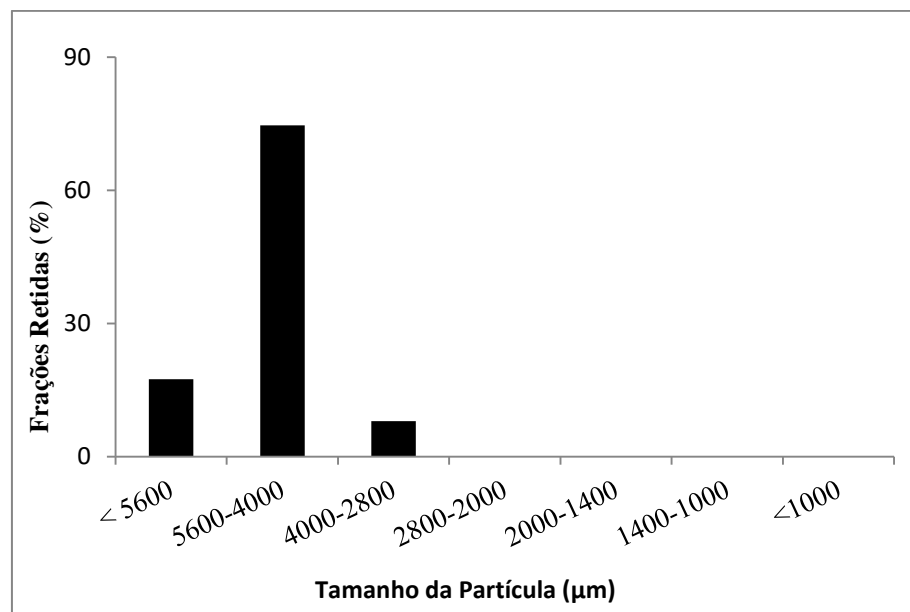


Figura 9- Distribuição do tamanho de partículas para o hidrogel de poli (AAM-co-AA) utilizados na Coluna 2

Fonte: LRAC (2019).

4.1.1 Massa Específica e Esfericidade

A Tabela 2 representa os dados obtidos experimentalmente para a massa específica e esfericidade dos hidrogéis estudados. Os resultados obtidos estão de acordo com dados reportados nos trabalhos de Gemeinhart, Park e Park (2000).

Tabela 2- Caracterização dos hidrogéis estudados

Parâmetros	Poli (AAm-co-AS)	Poli (AAm-co-AA)
Massa Específica* (g /cm ³)	1,26	1,24
Diâmetro Médio (mm)	4,05	4,80
Esfericidade	0,649	0,664

* Temperatura de referência de 25°C

Fonte: Autora (2019).

4.1.2 Caracterização do Leito Fixo

A Tabela 3 representa a caracterização das colunas de leito fixo utilizadas nos ensaios de remoção de água em combustíveis foram caracterizadas pela determinação da área, volume e porosidade. A porosidade foi determinada a partir do hidrogel de poli (Aam-co-AS) com diâmetro médio de 4,75-3,35 mm, conforme mostrado na tabela 3.

Tabela 3- Características da coluna de leito fixo

Parâmetros	Coluna 1	Coluna 2
Área (cm ²)	7,06	12,57
Volume (cm ³)	169,65	188,49
Porosidade	0,443	0,418

Fonte: Autora (2019).

4.2 Caracterização das Matérias Primas

Na Tabela 4 e Figura 10 são apresentadas as propriedades do biodiesel e distribuição dos

pontos de ebulição, respectivamente. Observa-se através da curva de destilação que 80% da amostra em termos de massa (10% a 90% de evaporado) se encontra na faixa de temperatura de 188°C e 375°C.

Tabela 4- Propriedades do Diesel S10

Propriedade	Resultado
Densidade 15°C (g/cm ³)	0,83949 ± 0,00001
Viscosidade Dinâmica 40°C mPa.s)	2,3650 ± 0,0010
Ponto de Fluidez (°C)	-18,0 ± 0,0
Ponto de Fulgor (°C)	65,6 ± 1,0

Fonte: Autora (2019)

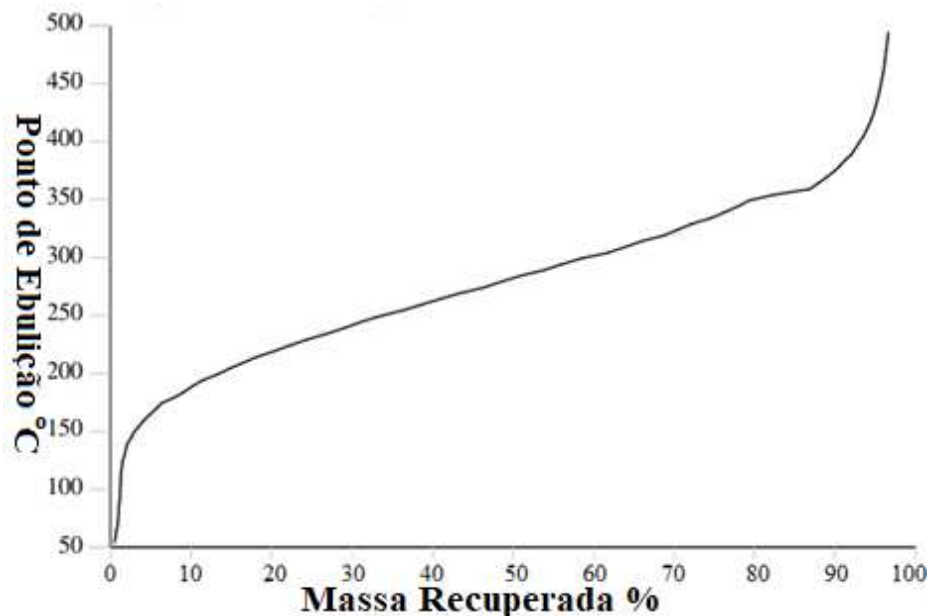


Figura 10- Distribuição dos Pontos de Ebulição do Diesel S10

Fonte: Autora (2019)

Nas Tabelas 5 e 6 são mostradas a composição normalizada e o perfil de ácido graxos de ambos os biodieseis utilizados na coluna de leito fixo, caracterização fundamental para a conversão obtida em sua síntese. Os bioóleos são constituídos de triglicerídeos, e como a transesterificação ocorre em múltiplas etapas, em uma reação com múltiplas etapas espera-se obter quantidades reduzidas de mono, di e trigliceróis, quando comparado com ésteres e

ácidos graxos livres. Além disso, zero ou quase zero de concentração de glicerol ocorre se os processos de separação e purificação tiverem sido eficientes. Desta forma, foi possível observar 45% das amostras de biodiesel injetadas.

Tabela 5-Propriedades, Composição e Perfil de Ácidos Graxos do Biodiesel Fornecido por Distribuidor Local (normalizados)

Componente	Massa (%)
Monoglicerídeos	1,74 ± 0,05
Diglicerídeos	1,44 ± 0,01
Triglicerídeos	1,89 ± 0,03
Ésteres e Ácidos Graxos	
Livres	94,92 ± 0,04
Glicerol	0,006 ± 0,002

Ácido Graxo	Nome	Quantidade %
C16:0	Palmítico	17,73 ± 1,46
C18:0	Estearico	2,39 ± 3,38
C18:1 Trans	Oleico (ω 9)	2,72 ± 3,85
C18:1cis	Oleico (ω 9)	21,20 ± 1,65
C18:2c	Linoleico (ω 6)	45,83 ± 4,01
C18:3 α	Linolênico (ω 3)	6,46 ± 0,47

Ácido Graxos Saturados	16,61
Ácidos Graxos Monoinsaturados	25,85
Ácidos Graxos Poliinsaturados	57,54

Densidade 15°C (g/cm ³)	0,88961 ± 0,00003
Viscosidade Dinâmica 40°C (mPa.s)	4,3805 ± 0,0296

Fonte: Autora (2019)

Tabela 6- Propriedades, Composição e Perfil de Ácidos Graxos do Biodiesel Sintetizado pelo Grupo (normalizados)

Componente	Massa (%)
Monoglicerídeos	0,66 ± 0,04
Diglicerídeos	0,07 ± 0,09
Triglicerídeos	0,26 ± 0,00
Ésteres e Ácidos Graxos	
Livres	99,01 ± 0,14

Ácido Graxo	Nome	Quantidade %
C16:0	Palmítico	16,19 ± 2,19
C18:1 Trans	Oleico (ω 9)	3,62 ± 0,39
C18:1cis	Oleico (ω 9)	21,59 ± 3,04
C18:2c	Linoleico (ω 6)	40,10 ± 3,19
C18:3 α	Linolênico (ω 3)	7,43 ± 1,05

Ácidos Graxos Saturados	20,89
Ácidos Graxos Monoinsaturados	24,83
Ácidos Graxos Poliinsaturados	54,28

Densidade 15°C (g/cm ³)	0,88961 ± 0,00003
Viscosidade Dinâmica 40°C (mPa.s)	4,3805 ± 0,0296

Fonte: Autora (2019).

De acordo com o padrão EN 14214, os teores máximos de glicerol, mono, di e triglicerídeos que o biodiesel comercial pode conter são 0,25%, 0,8%, 0,2% e 0,2%, respectivamente. Observa-se que o biodiesel sintetizado pelo grupo de pesquisa apresenta uma maior conformidade com a norma do que o obtido através de doação, apresentando também maior quantidade de ésteres graxos livres e ausência de glicerol.

A composição do óleo de soja pode variar entre safras, mas normalmente são observados ácidos graxos com dezoito carbonos, assim como ácido palmítico. O maior

constituente é o ácido linoléico, seguido dos oléico e palmítico (Jokić et al., 2013), o que está de acordo com o perfil de ácidos graxos obtido. A norma EN 14103, sobre qualidade de biodiesel, define um teor máximo de 12% de ácido linolênico, um parâmetro adequado em ambas as amostras de biodiesel.

4.3 Cinética de Remoção de Água

A cinética de remoção de água para os hidrogéis de poli (AAm-co-As) e poli (Aam-co-AA) são apresentados nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Os hidrogéis secos com massa conhecida foram adicionados em amostras de biodiesel, e como descrito anteriormente, em tempos conhecidos foram retiradas alíquotas e quantificadas. É possível notar que para ambos os hidrogéis estudados, a quantidade de água presente nas amostras de biodiesel diminuíram ao longo do tempo, não havendo diferença significativa na remoção de água após o período de 48 horas de ensaio. Dessa forma, o tempo de 48 horas foi estabelecido como o tempo de equilíbrio, sendo este utilizado na determinação das isotermas de remoção de água.

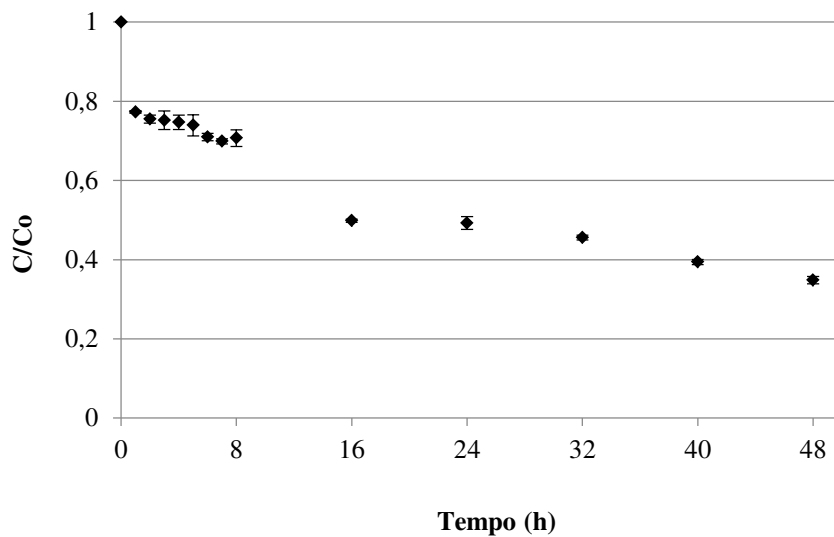


Figura 11

Figura 11- Razão da concentração de saída pela concentração inicial em função do tempo para o hidrogel de Poli (AAm-co-AS)

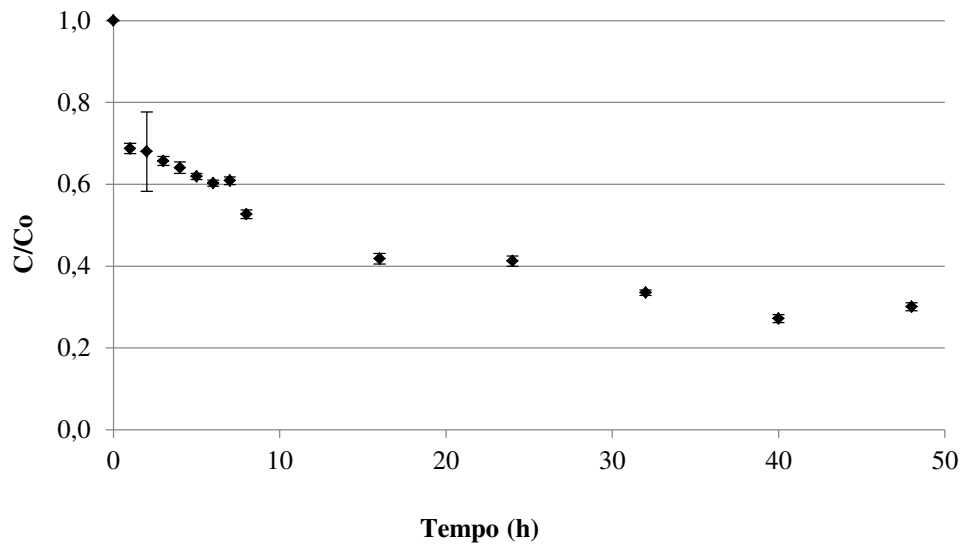


Figura 12- - Razão da concentração de saída pela concentração inicial em função do tempo para o hidrogel de Poli (AAM-co-AA)

O estudo da cinética de adsorção pode fornecer informações importantes com relação ao mecanismo principal que rege a transferência de massa no processo. Dentro desse contexto, vários modelos têm sido propostos pela literatura. Neste trabalho, dois dos principais foram escolhidos para o ajuste dos dados experimentais: a cinética de pseudoprimeira ordem (Equação 1) e pseudosegunda ordem (Equação 3).

As Figuras 13 e 14 apresentam os dados das quantidades removidas de água nas amostras biodiesel em função do tempo de contato com os hidrogéis de Poli (AAM-co-AS) e Poli (AAM-co-AA) e os ajustes aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudosegunda ordem (PSO) através de ajuste não linear.

É possível observar nas Figuras 13 e 14 que o modelo de pseudosegunda ordem apresentou melhor comportamento na curva de quantidade removida, quando comparado ao modelo de pseudoprimeira ordem. Para os hidrogéis de Poli (AAM-co-AS) e Poli (AAM-co-AA), o modelo de pseudosegunda ordem foi o que apresentou maior coeficiente de determinação (R^2) de 0,97 e 0,985, respectivamente.

Neste modelo, o mecanismo de adsorção se aproxima de uma adsorção química, ocorrendo preferencialmente em monocamadas, o que confirma a hipótese de que os hidrogéis estudados apresentam uma grande afinidade pela água.

Resultados semelhantes foram reportados na literatura por outros autores, como por exemplo, na utilização de hidrogel como material para a adsorção do pesticida paraquat (Barbosa et al., 2018) e no estudo cinético de hidrogéis de poliacrilamida (Benítez et al.,

2011).

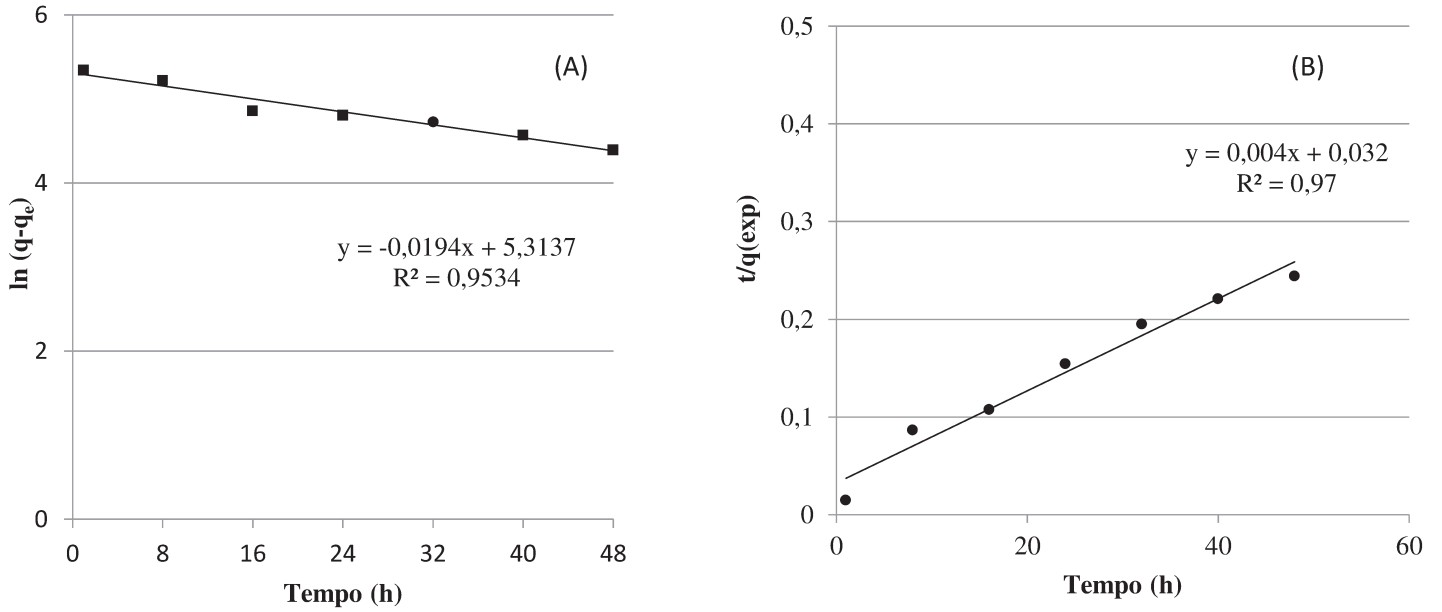


Figura 13- Ajustes dos modelos cinéticos de PPO (A) e PSO (B) aos dados experimentais para o hidrogel de Poli (AAM-co-AS).

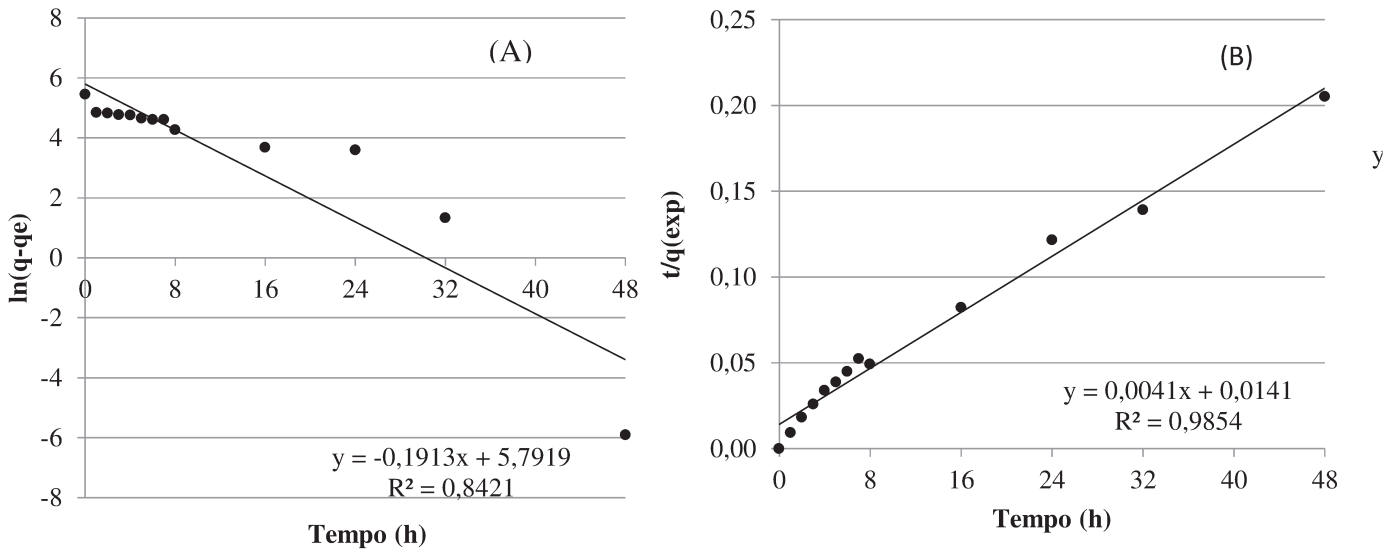


Figura 14- Ajustes dos modelos cinéticos de PPO (A) e PSO (B) aos dados experimentais para o hidrogel de Poli (AAM-co-AA).

4.4 Isoterma de Remoção de Água

O estudo das isotermas de adsorção para os hidrogéis de poli (AAm-co-As) e poli (Aamco-AA) foi realizado através de experimentos onde foi variada a concentração inicial do hidrogel na amostra de biodiesel. A relação entre massa de água/massa de hidrogel e o teor de água no equilíbrio foram investigadas em duas temperaturas: 25°C e 40°C. Os resultados das isotermas de remoção de água a 25 °C e 40 °C estão representados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

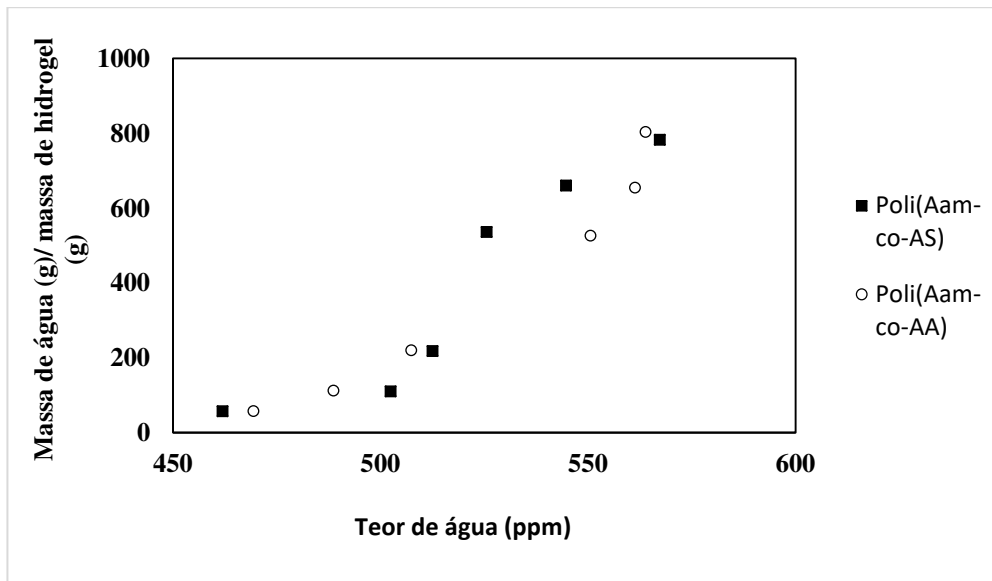


Figura 15-Isoterma de remoção de água para o hidrogel de Poli (AAm-co-AS) e Poli (AAm-co-AA) a 25°C

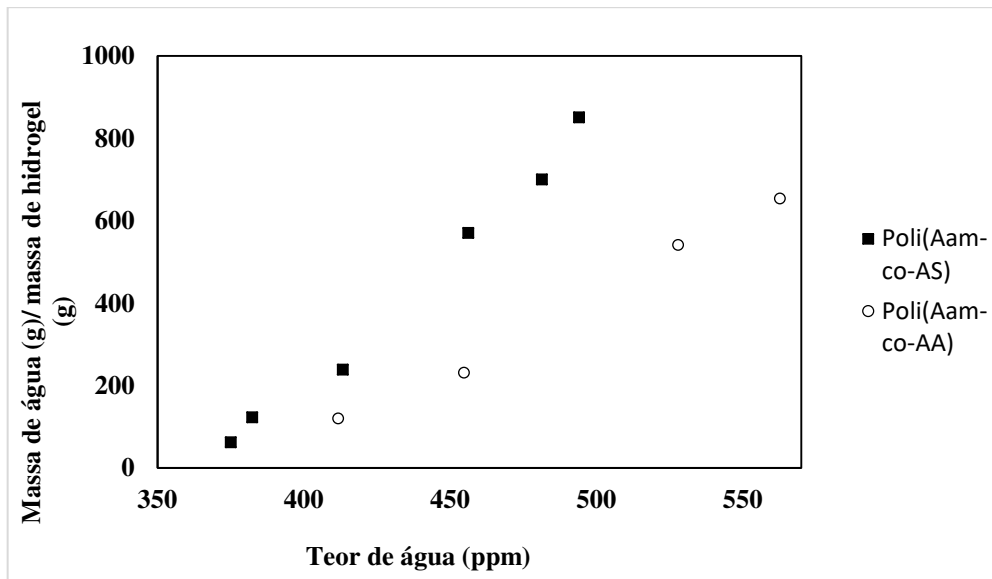


Figura 16-Isoterma de remoção de água para o hidrogel de Poli (AAm-co-AS) e Poli (AAm-co-AA) a 40°C.

Conforme mostrado nas Figuras 15 e 16, as isotermas de remoção de água para os hidrogéis estudados apresentam um comportamento desfavorável de acordo com McCabe et al. (1985). O estudo mostra que a massa de água retida por massa de hidrogel independe as situação de equilíbrio da solução e que a quantidade de água removida é baixa, mesmo que para uma grande massa de hidrogel.

4.5 Ensaios em Coluna de Leito Fixo

4.5.1 Remoção de Água na Coluna de Leito Fixo 1

Um planejamento fatorial de dois níveis foi realizado a fim de avaliar a influência da temperatura e o do tipo de monômero utilizado na síntese do hidrogel na remoção de água de combustíveis líquidos. Para isso, foram fixadas duas temperaturas para os ensaios (25 °C e 40°C), resultando num total de quatro experimentos.

Nos ensaios foram avaliados como a remoção de água se comportava ao longo do tempo no leito fixo recheado de hidrogel. Para todos os testes realizados, observou-se que a remoção de água foi constante após 200 minutos de operação do leito fixo, conforme representado na Figura 17, em ensaios realizados com hidrogel de poli (Aam-co-AS) e poli (Aam-co-AA) com diesel a temperatura de 25 °C e 40 °C.

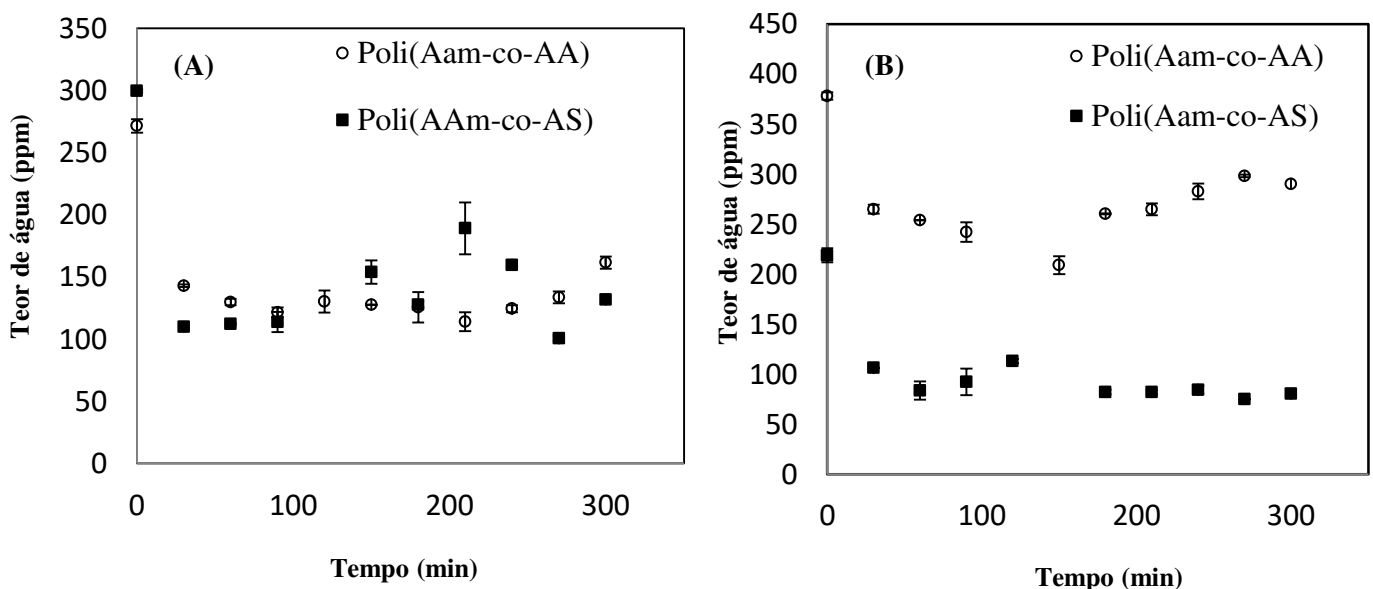


Figura 17-Teor de água (ppm) em função do tempo (min) para óleo Diesel a 25°C (A) e 40°C (B).

Os mesmos testes também foram realizados com biodiesel e resultados semelhantes foram observados, conforme representado na Figura 18. Nota-se que para os experimentos realizados, o hidrogel de Poli (Aam-co-AS) mostrou-se mais eficiente para a remoção de água em combustíveis.

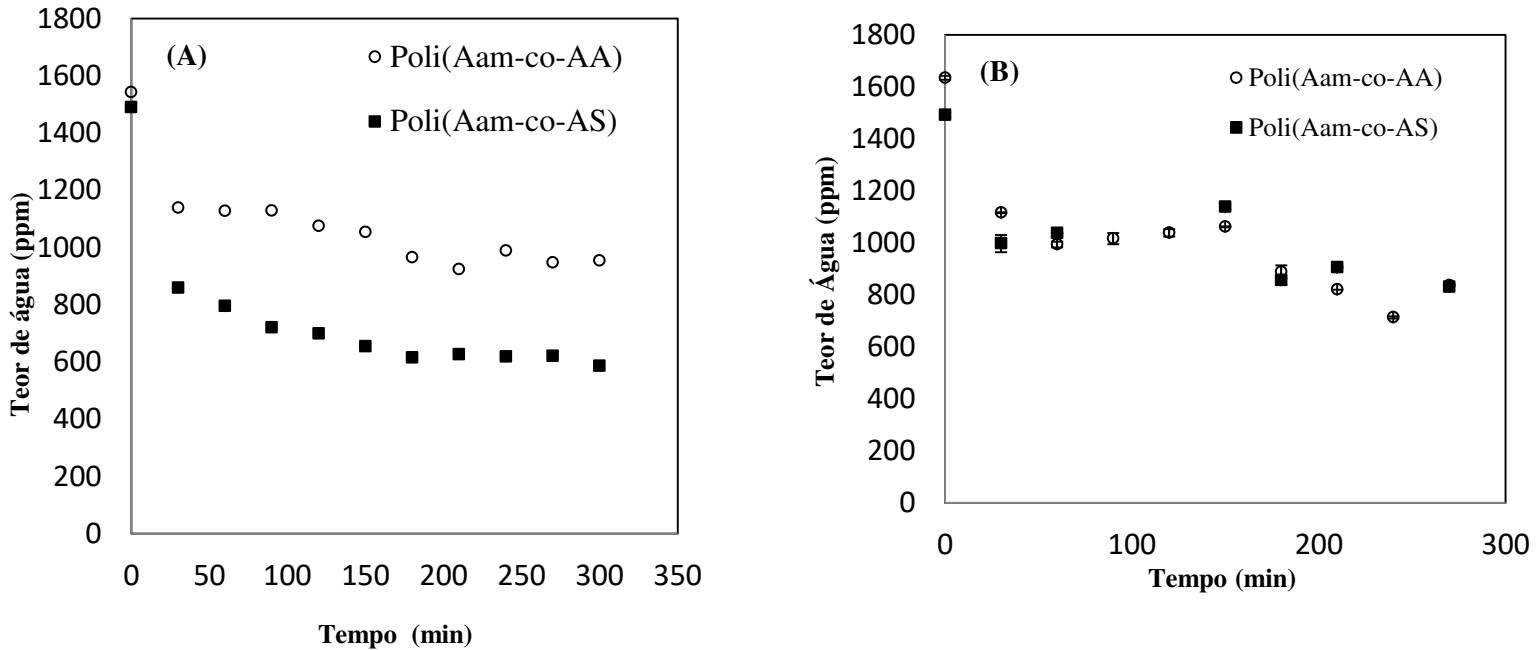


Figura 18-Teor de água (ppm) em função do tempo (min) para Biodiesel a 25°C (A) e 40°C (B).

Observou-se que nenhuma curva de ruptura foi formada no intervalo de tempo de 300 minutos, isto se deve a alta capacidade dos hidrogéis de absorver água, não atingindo o seu ponto de saturação, o que representa uma característica interessante para aplicações práticas. Também não foi possível observar o intumescimento dos hidrogéis usados nos ensaios em coluna de leito fixo, significando que não houve alterações significativas da queda de pressão no leito fixo ao longo dos ensaios.

A Figura 19 apresenta os resultados da razão média de concentração de saída e entrada (C/C_0) em função da temperatura e do tipo de hidrogel para ensaios com diesel e biodiesel, respectivamente. Observou-se nos ensaios realizados com óleo diesel uma maior eficiência na remoção de água nos ensaios realizados a 25 °C para ambas as formulações estudadas, isso se deve a uma maior solubilidade do combustível em temperaturas mais altas (Fregolente e Maciel, 2012), tornando a remoção de água por hidrogéis mais difícil e reduzindo a eficiência do leito fixo.

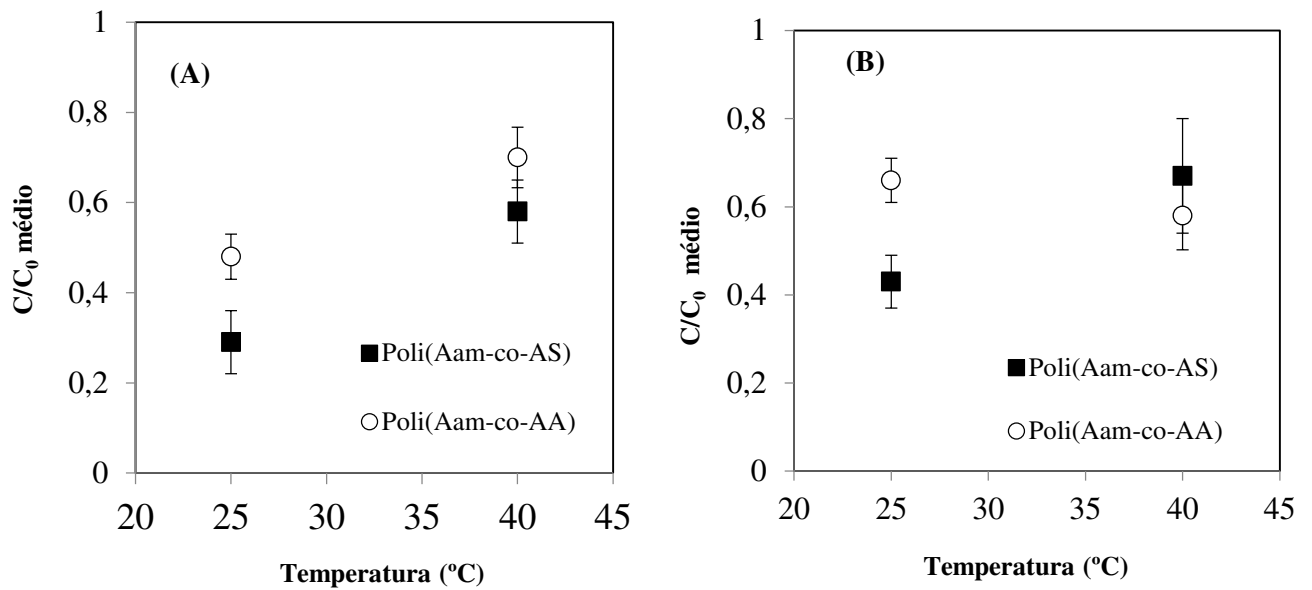


Figura 19- Razão média de concentração de saída/ entrada (C/C_0) em função da temperatura e tipo de hidrogel para Diesel (A) e Biodiesel (B).

De acordo com os resultados obtidos nos experimentos, o efeito da temperatura em C/C_0 não foi significativo em um intervalo de confiança de 95% para ensaios com biodiesel e o hidrogel de poli (AAM-co-AA). Contudo, o efeito da temperatura foi significativo para os experimentos realizados com o hidrogel de poli (AAM-co-AS).

A eficiência na remoção de água do hidrogel de poli (AAM-co-AA), com um diâmetro médio de 4,80 mm foi comparado com a eficiência do hidrogel de poli (AAM-co-AS), com diâmetro médio de 4,05 mm. A Figura 19 mostra que o hidrogel de poli (AAM-co-AS) apresentou uma maior eficiência na remoção de água em óleo diesel. Para o biodiesel, a maior eficiência do hidrogel de poli (AAM-co-AS) foi observado apenas na menor temperatura estudada (25 °C).

Tanto para o diesel e biodiesel, os menores valores de C/C_0 foram observados nos ensaios utilizando o hidrogel de poli (AAM-co-AS) a uma temperatura de 25 °C. Os valores obtidos foram 0,29 e 0,43, respectivamente.

4.5.2 Remoção de Água na Coluna de Leito Fixo 2

A fim de avaliar a capacidade de remoção de água do hidrogel para grandes volumes de combustível, foi adicionado um sistema de recirculação à coluna de leito fixo. Através dele, o combustível retorna ao reservatório após percolar o leito fixo de hidrogel, permitindo que um grande volume de combustível atravessasse o leito fixo de hidrogel. Foram avaliadas diferentes vazões de entrada e massas de hidrogel, os demais parâmetros foram mantidos constantes para todos os testes.

A Figura 20 mostra como a massa de hidrogel utilizada no leito fixo influenciou a remoção de água em biodiesel. Observou-se que uma variação significativa na quantidade de hidrogel tem pouca influência na remoção de água em combustíveis. Isso se deve a alta capacidade de remoção de água do hidrogel, significando que não é necessária uma grande massa ou um total preenchimento do leito fixo para que ocorra uma remoção significativa de água em combustíveis. Também foi observado que nos testes realizados, o hidrogel não atingiu seu ponto de saturação e intumescimento, o que é fundamental para as aplicações industriais, permitindo que o hidrogel remova a água presente em um grande volume de combustível sem a necessidade de ser regenerado.

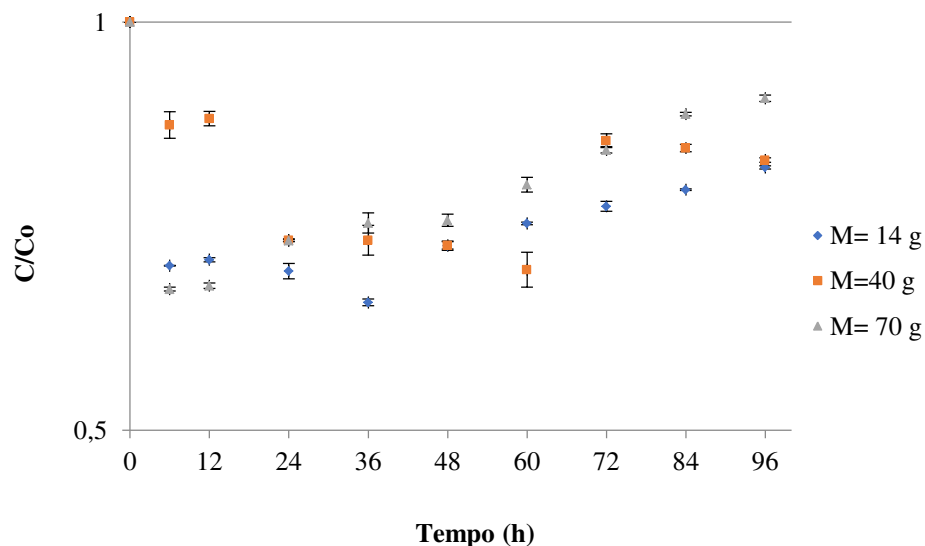


Figura 20-Razão média de concentração de saída/ entrada (C/C_0) em função da temperatura e massa de hidrogel.

A Figura 20 mostra que a alteração na massa de hidrogel teve pouca influência na remoção de água em biodiesel, isso se deve, principalmente, a quantidade de água solubilizada presente no biodiesel ser na escala de ppm e o hidrogel apresentar grande

capacidade de absorção de água, com isso, uma pequena quantidade de hidrogel é suficiente para remover a água presente no combustível. Isso ressalta a grande viabilidade de aplicação do leito fixo recheado de hidrogel para a cadeia produtiva de petróleo e seus derivados, visto que uma pequena quantidade do material é suficiente para remover a água presente. Contudo, os ensaios mostram que o tempo de contato entre o hidrogel e o combustível não foi o suficiente para uma remoção de água mais significativa, sendo necessário trabalhar com vazões ainda menores.

Outro parâmetro avaliado no leito fixo de hidrogel foi à vazão de entrada de biodiesel no leito. Para isso, foram testadas três vazões: 1,5 ml/min, 80 ml/min e 160 ml/min e a massa de hidrogel (14 gramas) mantida constante para todos os testes.

Também foram calculados os tempos de residência do biodiesel no leito fixo de hidrogel. O tempo de residência representa a relação entre o volume do leito fixo e a vazão de entrada de combustível no leito fixo, representado o tempo necessário para que todo o volume de fluido associado ao pulso (vazão de entrada) leva para percorrer todo o leito. A Tabela 7 apresenta os tempos de residência para as vazões estudadas.

Tabela 7-Tempo de residência no leito fixo

Vazão (ml/min)	Tempo de residência (min)
1,5	118,25
80	2,21
160	1,10

Fonte: Autora (2019).

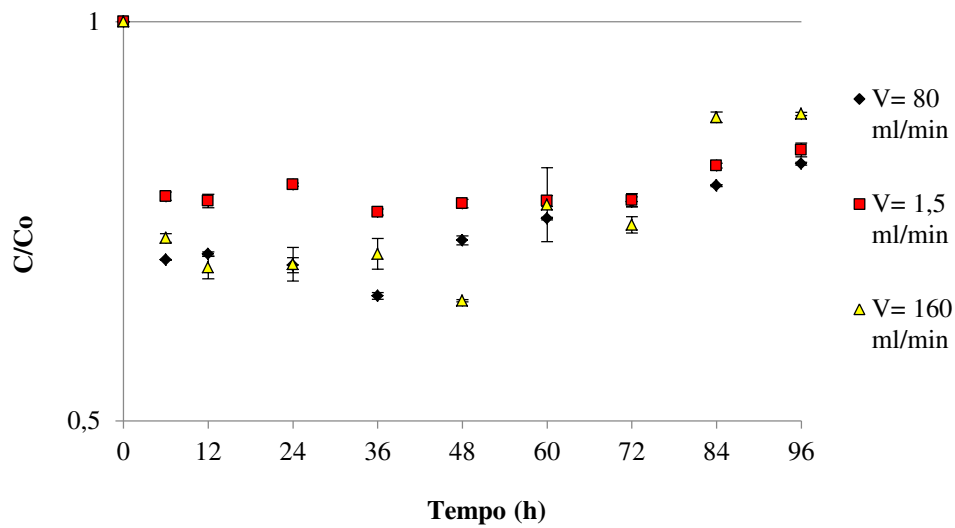


Figura 21- Razão média de concentração de saída/ entrada (C/C_0) em função da temperatura e vazão de entrada de combustível no leito fixo.

De acordo com a Figura 21, observa-se que alterações significativas na vazão de entrada de biodiesel no leito fixo não tiveram uma influência na remoção de água. Isso se deve aos tempos de residência do combustível no leito fixo que apesar de terem sido bem distintos, ainda não foi o suficiente para alterar a remoção de água no leito fixo, pois o hidrogel possui uma cinética de remoção de água bastante lenta, demorando mais de 24 horas para se atingir o equilíbrio. Devido a isto, mesmo com alterações na vazão de alimentação de combustível a remoção de água não é afetada.

A quantidade de água removida nos ensaios com recirculação de combustível foi menor do que a com os ensaios sem recirculação de combustível, isso se deve ao pouco tempo de contato entre o hidrogel e a grande quantidade de combustível que percolou o leito fixo devido à aplicação de uma maior vazão de entrada nos ensaios com recirculação de combustível, permitindo que o combustível passasse muito rápido pela coluna de hidrogel e devido a sua cinética lenta, o mesmo não foi capaz de remover uma grande quantidade de água solúvel presente no combustível.

De acordo com as Figuras 20 e 21, é possível observar que os valores de C/C_0 aumentam ao longo do tempo para todos os experimentos realizados, indicando uma perda de eficiência do leito fixo de hidrogel. Valores de C/C_0 mais próximos de um indicam que para uma vazão bastante elevada (160 ml/min) o leito teve uma perda de eficiência mais acentuada, devido ao baixo tempo de contato entre o hidrogel e o grande volume de combustível percolado no leito.

Em ambos os gráficos, observa-se que aproximadamente após 48 horas de circulação de combustível no leito fixo, a remoção de água pelo hidrogel vai diminuindo e o leito se tornando menos eficiente. Desta forma, o comportamento obtido está de acordo com o estudo cinético de remoção de água do hidrogel de Poli (AAM-co-AS), onde o mesmo atinge o equilíbrio após 48 horas do teste em batelada.

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo de separação para a remoção de água em combustíveis líquidos, utilizando leitos fixos recheados de hidrogéis sintetizados com dois tipos de monômeros (acrilato de sódio e ácido acrílico). Foi observado que os leitos fixos recheados de hidrogéis é uma tecnologia promissora para a remoção de água em combustíveis.

Para diesel e biodiesel, o maior percentual de remoção de água foi atingido utilizando o hidrogel de Poli (AAM-co-AS) a 25°C, os valores de C/Co obtidos foram de 0,29 e 0,43 para diesel e biodiesel, respectivamente. Também foi observado que os hidrogéis não atingiram a saturação durante os experimentos, o que representa uma grande vantagem para o desenvolvimento desta tecnologia, significando que o hidrogel apresenta uma elevada capacidade de remoção de água sem atingir o seu ponto de saturação.

Nos ensaios de remoção de água com recirculação de combustível foi possível concluir que a elevada capacidade de remoção de água do hidrogel pouco é alterada pela variação de parâmetros no leito fixo, como quantidade de hidrogel e vazão de entrada de combustível. Tal fato é devido a uma elevada capacidade de remoção de água do hidrogel aliada com a sua lenta cinética de remoção de água, significando que o tempo de residência do combustível no leito fixo ainda é muito pequeno.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Considerando o elevado potencial de remoção de água dos hidrogéis mostrados nos experimentos realizados, trabalhos futuros são sugeridos a fim de se obter a máxima capacidade de remoção de água do leito fixo. Para isso, são sugeridos novos experimentos com um período de duração mais longo e com um maior teor inicial de água. Também é fundamental estudos de regeneração do hidrogel para consolidação da tecnologia.

Nos ensaios com recirculação de combustível são sugeridos para trabalhos futuros experimentos com uma menor vazão de entrada de combustível no leito a fim de avaliar o tempo de residência do combustível no leito fixo e aumentar o tempo de contato entre o hidrogel e combustível.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em 13 de agosto de 2019.

AHMED, Hasan et al. Magnetically doped multi stimuli-responsive hydrogel microspheres with IPN structure and application in dye removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 459, p. 39-47, 2014.

AHMARUZZAMAN, Md. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 143, n. 1-2, p. 48-67, 2008.

AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of advanced research**, v. 6, n. 2, p. 105-121, 2015.

AKSU, Zümriye; GÖNEN, Ferda. Binary biosorption of phenol and chromium (VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, v. 49, n. 3, p. 205-216, 2006.

AN, Yanyan et al. Use of a floating adsorbent to remove dyes from water: A novel efficient surface separation method. **Journal of hazardous materials**, v. 375, p. 138-148, 2019.

ANENG. Disponível em <http://www.aneng.com.br/>. Acesso em 08 de maio de 2019.

ANNADURAI, Gurusamy; LING, Lai Yi; LEE, Jiunn-Fwu. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of hazardous materials**, v. 152, n. 1, p. 337-346, 2008.

AOUADA, Fauze A. et al. Removal of paraquat pesticide from aqueous solutions using a novel adsorbent material based on polyacrylamide and methylcellulose hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 4, p. 2139-2148, 2009.

ASTM D6304, Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, ASTM International,

West Conshohocken, PA, 2016. DOI: 10.1520/D6304-16E01.

ASTM Standard D4052, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, DOI: 10.1520/D4052-18A.

ASTM Standard D445, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, DOI: 10.1520/D0445-1.

ASTM Standard D56, Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, DOI: 10.1520/D0056-16A.

ASTM Standard D6469, Standard Guide for Microbial Contamination in Fuels and Fuel Systems, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017. DOI: 10.1520/D6469-17.

ASTM Standard D6584, Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, DOI: 10.1520/D6584-17.

ASTM Standard D6751, Specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. West Conshohocken, Penn., ASTM 2018. DOI: 10.1520/D6751-18.

ASTM Standard D7169, Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. DOI: 10.1520/D7169-18.

ASTM Standard D97, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, DOI: 10.1520/D0097-17B.

ASTM Standard E203, Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, DOI: 0.1520/D6304-16E01.

BALAT, Mustafa; BALAT, Havva. Progress in biodiesel processing. **Applied energy**, v. 87, n. 6, p. 1815-1835, 2010.

BARBOSA, Diego HO; MOURA, Marcia R. de; AOUADA, Fauze A. Hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita: avaliação do processo de adsorção do pesticida paraquat. *Química Nova*, v. 41, n. 4, p. 380-385, 2018.

BENÍTEZ, J. et al. Estudio de la Difusión y Cinética de Hinchamiento en Hidrogeles de Poliacrilamida. **Rev. Iberoam. Polim**, v. 12, n. 6, p. 292-299, 2011.

BIODIESELBR. Diesel Combustível Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/diesel/diesel-combustivel.htm>>. Acesso em: 25 agosto. 2019.

BRASIL, Nilo Indio Do; ARAÚJO, Maria Adelina Santos; SOUZA, ECM de. Processamento de Petróleo e Gás—Petróleo e seus derivados; Processamento Primário; Processos de Refino; Petroquímica; Meio Ambiente. Editora GEN Grupo Editorial Nacional, 2014.

BRASIL. Despachos do Presidente da República nº 622, de 7 de novembro de 2018, Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 8 de dezembro de 2018.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional.

BREUER, Guido et al. Analysis of fatty acid content and composition in microalgae. **Jove (Journal of Visualized Experiments)**, n. 80, p. e50628, 2013.

CALÓ, Enrica; KHUTORYANSKIY, Vitaliy V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal*, v. 65, p. 252-267, 2015.

CANAKCI, Mustafa. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel

feedstocks. **Bioresource technology**, v. 98, n. 1, p. 183-190, 2007.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres. INC., Boca Raton, Florida, USA, 1999.

CRINI, Gregorio; BADOT, Pierre-Marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in polymer science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

CURRAY, Joseph Ross. An Analysis of Sphericity and Roundness of Quartz Grains.1951. Tese de Doutorado. Pennsylvania State College.

DINI, T.; FARAG, M. Fast Simulated Distillation Analysis by Modified ASTM D2887, D7169, D6352, and D7500 – Application Note Gas Chromatography, Perkin Elmer, Inc., Shelton, CT, 2017.

DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

DORKOOSH, F. A. et al. Preparation and NMR characterization of superporous hydrogels (SPH) and SPH composites. **Polymer**, v. 41, n. 23, p. 8213-8220, 2000.

DRAPCHO, Caye M.; NHUAN, Nghiem Phu; WALKER, Terry H. **Biofuels engineering process technology**. New York: McGraw-Hill, 2008.

EDDY, Metcalf et al. Wastewater engineering: treatment and reuse. McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, v. 73, p. 50-51, 2003.

FAN, Jun-Bing et al. Directly coating hydrogel on filter paper for effective oil–water separation in highly acidic, alkaline, and salty environment. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 33, p. 5368-5375, 2015.

FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals

using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FREGOLENTE, P. B. L.; MACIEL, MR Wolf. Water absorbing material to removal water from biodiesel and diesel. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1983-1988, 2012.

FREGOLENTE, P. et al. Swelling Degree and Diffusion Parameters of Poly (Sodium Acrylate-Co-Acrylamide) Hydrogel for Removal of Water Content From Biodiesel. **Chemical Engineering Transactions**, v. 65, p. 445-450, 2018.

FREGOLENTE, Patricia Bogalhos Lucente; FREGOLENTE, Leonardo Vasconcelos; WOLF MACIEL, Maria Regina. Water content in biodiesel, diesel, and biodiesel–diesel blends. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 6, p. 1817-1821, 2012.

FREUNDLICH, H. M. F. et al. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GAABOUR, Laila Hussein. Influence of silica nanoparticles incorporated with chitosan/polyacrylamide polymer nanocomposites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 2157-2163, 2019.

GALLEGO, Jose LR et al. Bioremediation of diesel-contaminated soils: evaluation of potential in situ techniques by study of bacterial degradation. **Biodegradation**, v. 12, n. 5, p. 325-335, 2001.

GEMEINHART, Richard A.; PARK, Haesun; PARK, Kinam. Effect of compression on fast swelling of poly (acrylamide-co-acrylic acid) superporous hydrogels. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, v. 55, n. 1, p. 54-62, 2001.

GUILHERME, M.R. **Desenvolvimento de hidrogéis superabsorventes para uso eficiente de água**. Universidade Estadual do Maringá, 2006.

HARTMAN, L., LAGO, R., Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters, **Laboratory Practice**, v. 22, n.6, 1973.

HO, Yuh-Shan; OFOMAJA, Augustine E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 117-123, 2006.

HOFFMAN, Allan S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced drug delivery reviews**, v. 64, p. 18-23, 2012.

JANG, Jiseon; LEE, Dae Sung. Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system. **Bioresource technology**, v. 218, p. 294-300, 2016.

JOKIĆ, S.; SUDAR, R.; SVILOVIĆ, S.; VIDOVIĆ, S.; BILIĆ, M.; VELIĆ, D.; JURKOVIĆ, V. Fatty Acid Composition of Oil Obtained from Soybeans by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide, **Czech Journal of Food Science**, v. 31, n.2, 2013.

KANG, Shichang et al. Removal of methylene blue from water with montmorillonite nanosheets/chitosan hydrogels as adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 203-211, 2018.

KAVIANINIA, Iman et al. Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 2, p. 875-886, 2012.

KINNIBURGH, David G. General purpose adsorption isotherms. **Environmental Science & Technology**, v. 20, n. 9, p. 895-904, 1986.

KOßMEHL, S.-O. et al. Assessment of the use of biofuels in passenger vehicles. 1998.

LAGERGREN, Stan. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, Irving. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

LEE, Kuen Yong; YUK, Soon Hong. Polymeric protein delivery systems. **Progress in polymer science**, v. 32, n. 7, p. 669-697, 2007.

LOTERO, Edgar et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005.

M. GOBERSTEIN. Guia de referência técnica: aplicação em vapor. 1ª edição. **Spirax Sarco**, São Paulo, 2007.

MARCONATO, José Carlos; FRANCHETTI, Sandra Mara M. Polímeros superabsorventes e as fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros. **Química Nova na escola**, v. 15, p. 42-44, 2002.

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. 1985.

MCKAY, Gordon. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater**. CRC press, 1995.

^aMETALSINTER, Água em Diesel. Disponível em www.metalsinter.com.br/suportetecnico/AguaemDiesel.pdf. Último acesso em 11 de Fevereiro de 2010.

^bMETALSINTER, Medição de Contaminação em Combustíveis. Disponível em http://www.metalsinter.com.br/html/Artigo_Richard.htm. Último acesso em 11 de Fevereiro de 2010.

MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on

carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

NIKAČEVIĆ, Nikola M. et al. Static holdup in Gas-Flowing solids-Fixed bed contactors. **Powder Technology**, v. 191, n. 1-2, p. 122-129, 2009.

NUR, H. et al. Colloidal microgel in removal of water from biodiesel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 335, n. 1-3, p. 133-137, 2009.

OMIDIAN, Hossein; ROCCA, Jose G.; PARK, Kinam. Advances in superporous hydrogels. **Journal of controlled release**, v. 102, n. 1, p. 3-12, 2005.

PEPPAS, N. A. et al. Hydrogels in pharmaceutical formulations. **European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics**, v. 50, n. 1, p. 27-46, 2000.

PETROBRAS. Disponível em www.br.com.br. Acessado em 22 de agosto de 2019.

PETROBRAS. Manual Técnico Diesel S-10. Versão 1.3, agosto, p.17, 2014.

RAUCH, Michelle E. et al. Characterization of microbial contamination in United States Air Force aviation fuel tanks. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 33, n. 1, p. 29-36, 2006.

RIBAS, Marielen Cozer. Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais: estudos em batelada e coluna de leito fixo. 2016.

ROCHA, ORS da et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SCHOCH, T. J.; LEACH, W. H. Determination of absolute density liquid displacement. **Methods in carbohydrates chemistry**, v. 4, 1964.

SHAH, Parag et al. Experimental determination and thermodynamic modeling of water content in biodiesel-diesel blends. **Renewable Energy Group, Ames, Iowa, USA.** <http://www.regfuel.com>, 2010.

TABATA, Yasuhiko. Biomaterial technology for tissue engineering applications. **Journal of the Royal Society interface**, v. 6, n. suppl_3, p. S311-S324, 2009.

VIEIRA, Adriana P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1272-1278, 2009.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Capítulo VI: Adsorção/Bioadsorção de Metais Pesados, Compostos Orgânicos e Corantes em Solução Aquosa. **Aplicações Tecnológicas em Sistemas Particulados**, p. 171-212, 2011.

ZHANG, Shaopeng et al. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 325-334, 2010.

)