



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – FEQ

HENRIQUE LUIZ GONÇALVES

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS PARA REMOÇÃO
DE ÁGUA DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

CAMPINAS

2019

HENRIQUE LUIZ GONÇALVES

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS PARA REMOÇÃO DE ÁGUA DE
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente – UNICAMP/FEQ/DDPP

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO HENRIQUE LUIZ GONÇALVES, ORIENTADO PELO PROF. DR. LEONARDO VASCONCELOS FREGOLENTE.

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

G586d Gonçalves, Henrique Luiz, 1992-
Desenvolvimento de hidrogéis para remoção de água de combustíveis líquidos / Henrique Luiz Gonçalves. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

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

1. Combustíveis - Qualidade. 2. Hidrogel. 3. Processos de separação. 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 hydrogels for removal of water from liquid fuels

Palavras-chave em inglês:

Fuel quality

Hydrogel

Separation processes

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Leonardo Vasconcelos Fregolente [Orientador]

Antonio Carlos Rizzi Júnior

Adriano Pinto Mariano

Data de defesa: 02-07-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-8402-9059>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5701324019091628>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por Henrique Luiz Gonçalves aprovada em 02 de julho de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Carlos Rizzi Júnior
REPLAN /PETROBRÁS

Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano
FEQ / UNICAMP

A 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

Sou muito grato à Deus por minha vida, saúde e por sempre estar ao meu lado.

Agradeço a meus pais e meu irmão, por todas as lições de vida, carinho, apoio e encorajamentos.

Também gostaria de agradecer a meu orientador, Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente, por ter aceitado que eu fosse seu aluno, e pela competência, sugestões, paciência e confiança, fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

Sou especialmente grato a minha coorientadora, Prof. Dra. Patrícia Bogalhos Lucente Fregolente, por todas nossas conversas, ideias, disponibilidade e por ter iniciado os estudos dos usos de hidrogéis em combustíveis líquidos. Apesar de seu nome não poder constar nessa dissertação como seria adequado, a gratidão que sinto por tudo que fez por mim nesse período é enorme, e em meu trabalho de doutorado seu nome estará presente com o devido reconhecimento.

Expresso meu apreço à nossa equipe de pesquisa, Clarissa Dantas, Fernanda Brito e Gerlison Timóteo, pelo apoio, companhia e desenvolvimento de um ambiente de trabalho agradável, a todos meus amigos, especialmente Thales Pelizaro, Carlos Eduardo Carreira, Shella Maria Santos, Adriele Evangelista, Felipe Vieira e Rafael Sêncio, pois sei que posso contar com eles, mesmo que estejamos distantes fisicamente, e à minha namorada, Carla Bianca Guimarães, por todos os momentos compartilhados e compreensão durante o processo da dissertação.

Também agradeço à Dra. Ingrid Maria Rocha Barbosa, Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel e Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, por autorizarem o uso de laboratórios e equipamentos quando os necessitei, e à Nahieh Toscano Miranda, Gabriela Filipini Ferreira e Gabriela Moreno de Andrade, assim como às equipes do Biofrabris e LRAC, pelas análises e suporte.

Sou grato à FAPESP (número de processo 2017/12120-1) e Pró-reitora de Pesquisa da UNICAMP, pelo auxílio financeiro.

E a todos que de alguma forma auxiliaram no desenvolvimento desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo 160020/2017-4.

RESUMO

A remoção de água de combustíveis líquidos, tais como diesel, biodiesel e querosene de aviação, é uma etapa essencial de sua produção, a fim de cumprir exigências legais e comerciais. Elevados teores de água causam crescimento microbiano, formação de borra, aumento de turbidez, comprometimento de performance e corrosão de tanques de armazenamento e sistemas de injeção de motores. A presença de água em combustíveis pode ocorrer devido a estágios de produção, transporte ou armazenamento. Geralmente as técnicas utilizadas para a remoção de água apresentam elevados custos, limitações ou problemas técnicos, como contaminação do combustível e baixa capacidade de remover água solubilizada. Assim sendo, neste trabalho, um estudo do uso de hidrogéis contendo acrilamida é apresentado. Hidrogéis são materiais poliméricos hidrofílicos obtidos da reticulação de monômeros durante a polimerização, gerando uma rede tridimensional de cadeias poliméricas flexíveis com elevada afinidade e capacidade de retenção de água. Diferentes formulações de hidrogéis foram estudadas, incluindo os monômeros acrilamida (AAm), ácido acrílico (AA) e acrilato de sódio (AS). Algumas propriedades dos hidrogéis, tais como grau de intumescimento (chegando a valores de até 238) e capacidade de remover água solubilizada de diesel e biodiesel foram estudadas. Os hidrogéis foram capazes de atingir os padrões de qualidade para o teor de água nesses combustíveis, resultando em valores de 71ppm em diesel e 410 ppm em biodiesel. Informações dos grupos químicos, através de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), e de estabilidade térmica, usando análise termogravimétrica (TGA), também foram obtidas, e as estruturas dos hidrogéis foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Palavras-chave: qualidade de combustíveis, hidrogel, processo de separação, remoção de água.

ABSTRACT

Removing water from liquid fuels, such as diesel, biodiesel and aviation kerosene, is an essential step for their production, in order to achieve legal and commercial requirements. High water content causes microbial growth, sludge formation, turbidity increase, performance reduction and corrosion of storage tanks and engines' injection systems. The presence of water in fuels occurs due to certain stages of production, transport or storage. Usually, the techniques employed for water removal present high costs, limitations or technical problems, such as fuel contamination and low capacity for removing soluble water. Therefore, in this work, a study of the use of acrylamide-based hydrogels is presented. Hydrogels are hydrophilic materials obtained from the crosslinking of monomers during polymerization, creating a three-dimensional network of flexible polymeric chains with high water retention capacities. Different hydrogel formulations were explored, including monomers of acrylamide (AAm), acrylic acid (AA) and sodium acrylate (SA). Some properties of the hydrogels, such as swelling degree (with values as high as 238) and capacity of removing soluble water from diesel and biodiesel were studied. The hydrogels were able to achieve the commercial standards for water content on these fuels, resulting on 71 ppm on diesel and 410 on biodiesel. Information on chemical groups (by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) and thermal stability of hydrogels, using thermogravimetric analysis (TGA), were also obtained. The hydrogels structures were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: fuel quality, hydrogel, separation process, water removal.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Intumescimento de Hidrogéis e Expansão de suas Cadeias (Aouada, 2009).....	18
FIGURA 2 Hidrogel de pAAm-co-AA.....	24
FIGURA 3 Monômeros, Unidades de Repetição e Reticulante.....	24
FIGURA 4 Distribuição dos Pontos de Ebulição do Diesel S10	29
FIGURA 5 Hidrogel de Poliacrilamida Seco (esquerda) e Intumescido (direita)	31
FIGURA 6 Grau de Intumescimento para os Hidrogéis H1-H4	32
FIGURA 7 Grau de Intumescimento para os Hidrogéis H5-H8	32
FIGURA 8 Grau de Intumescimento para os Hidrogéis H9-H12	33
FIGURA 9 Grau de Intumescimento para os Hidrogéis H13-H16	33
FIGURA 10 Superfície de Resposta para W_{max} do Planejamento Fatorial.....	36
FIGURA 11 Superfície de Resposta para W_{max} do Planejamento Experimental Composto Central Rotacional.....	38
FIGURA 12 FT-IR para o Hidrogel de pAAm-co-AS	41
FIGURA 13 FT-IR para o Hidrogel de pAAm-co-AA	41
FIGURA 14 TGA e DTG, respectivamente, para um Hidrogel de pAAm-co-AS.....	43
FIGURA 15 TGA e DTG, respectivamente, para um Hidrogel de pAAm-co-AA.....	44
FIGURA 16 MEV para Hidrogéis de pAAm, pAAm-co-AS e pAAm-co-AA Intumescidos (2500x).....	45
FIGURA 17 MEV para Hidrogéis de pAAm-co-AS e pAAm-co-AA Secos (10000x).....	45
FIGURA 18 Teor de Água no Equilíbrio no Biodiesel vs Massa de Água/Massa de Hidrogel.....	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Teor Obrigatório de Biodiesel no Diesel Comercializado no Brasil	15
TABELA 2 Formulação de Hidrogéis de pAAm-co-AS e pAAm-co-AA do Planejamento Fatorial	25
TABELA 3 Propriedades do Diesel S10	29
TABELA 4 Propriedades, Composição e Perfil de Ácidos Graxos do Biodiesel Fornecido por Distribuidor Local (normalizados)	30
TABELA 5 Composição e Perfil de Ácidos Graxos do Biodiesel Sintetizado pelo Grupo (normalizados).....	30
TABELA 6 Parâmetros de Intumescimento dos Hidrogéis e Valores de W_{max}	34
TABELA 7 Efeitos em W_{max} nos hidrogéis de pAAm-co-AS	35
TABELA 8 Formulações Adicionais de Hidrogéis Reduzindo a Quantidade de AS.....	36
TABELA 9 Composições dos Hidrogéis para Planejamento Composto Central Rotacional	37
TABELA 10 Efeitos em W_{max} do Planejamento Experimental Composto Central Rotacional	37
TABELA 11 Efeitos em W_{max} nos Hidrogéis de pAAm-co-AA.....	39
TABELA 12 Tabela ANOVA dos Modelos Ajustados de W_{max}	39
TABELA 13 Atribuição dos Picos do Hidrogel de pAAm-co-AS.....	42
TABELA 14 Atribuição dos Picos do Hidrogel de pAAm-co-AA.....	42
TABELA 15 Teor de Água em Diesel S10 após 24 horas de contato com Hidrogéis.....	46
TABELA 16 Efeitos no Teor Final de Água em Diesel para Hidrogéis de pAAm-co-AS.....	47
TABELA 17 Efeitos no Teor Final de Água em Diesel para Hidrogéis de pAAm-co-AA.....	47
TABELA 18 Teor de Água em Biodiesel após 24h de contato com Hidrogéis	48
TABELA 19 Efeitos no Teor Final de Água em Biodiesel para Hidrogéis de pAAm-co-AS.....	48
TABELA 20 Efeitos no Teor Final de Água em Biodiesel para Hidrogéis de pAAm-co-AA.....	49
TABELA 21 Tabela ANOVA para os Modelos Ajustados do Teor de Água em Biodiesel.....	50

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

AA	Ácido acrílico
AAM	Acrilamida
AS	Acrilato de sódio
DTG	Termogravimetria derivada
GL	Graus de liberdade
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
K	Constante difusional
$M_{\text{água}t}$	Massa de água retida pelo hidrogel após o tempo t
$M_{\text{água}\infty}$	Massa de água retida pelo hidrogel no equilíbrio
mBAAM	N,N'-metileno-bis-acrilamida
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M_t	Massa do hidrogel após o tempo t em água destilada
M_0	Massa inicial do hidrogel (massa do hidrogel seco)
N	Expoente Difusional
pAAm	Poliacrilamida
pAAm-co-AA	Poli(acrilamida-co-ácido acrílico)
pAAm-co-AS	Poli(acrilamida-co-acrilato de sódio)
T	Tempo experimental
TEMED	N,N,N,N'-tetrametiletilenodiamina
TGA	Termogravimetria
W	Grau de intumescimento
W_{max}	Grau de intumescimento máximo

Sumário

1. Introdução.....	12
1.1. Teor de Água em Combustíveis.....	12
1.2. Formas da Água em Combustíveis.....	14
1.3. Hidrogéis.....	15
1.4. Motivação.....	17
2. Trabalhos Existentes.....	18
3. Objetivos.....	19
3.1. Geral.....	19
3.2. Específicos.....	19
4. Materiais e Métodos.....	20
4.1. Materiais.....	20
4.2. Métodos.....	20
4.2.1. Caracterização das Matérias Primas.....	20
4.2.2. Síntese dos Hidrogéis.....	22
4.2.3. Experimentos de Intumescimento (<i>W</i>).....	24
4.2.4. Caracterização do Hidrogel.....	24
4.2.4.1. <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	24
4.2.4.2. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	25
4.2.4.3. <i>Espectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	26
4.2.5. Remoção de Água de Combustíveis Líquidos.....	26
4.2.5.1. <i>Efeito da Formulação</i>	26
4.2.5.2. <i>Influência da Quantidade de Hidrogel</i>	26
4.2.6. Medidas do Teor de Água em Combustíveis (Técnica de Karl Fischer).....	27
5. Resultados e Discussão.....	28
5.1. Caracterização das Matérias Primas.....	28
5.2. Experimentos de Intumescimento.....	30
5.3. Caracterização do Hidrogel.....	39
5.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	39
5.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
5.4. Remoção de Água de Combustíveis Líquidos.....	45
5.4.1. Efeito da Formulação.....	45
5.4.1.1. <i>Diesel</i>	45
5.4.1.2. <i>Biodiesel</i>	46
5.4.2. Influência da Quantidade de Hidrogel.....	49
6. Conclusão.....	50
7. Trabalhos Futuros.....	52
8. Referências Bibliográficas.....	53

1. Introdução

1.1. Teor de Água em Combustíveis

O teor de água em combustíveis é um importante parâmetro na cadeia de produção e distribuição de derivados de petróleo e biocombustíveis. Elevados teores de água promovem a corrosão de equipamentos industriais, de tanques de armazenamento e de componentes automotivos e de aeronaves, desenvolvimento de microrganismos, formação de borra e aumento de turbidez, afetando diretamente a qualidade do produto.

Há algumas diretrizes sobre contaminação biológica em combustíveis, como no guia da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2017), sendo o controle do teor de água um fator chave para prevenir crescimento microbiano. Além disso, estudos do crescimento microbiano em combustíveis, tais como o de Sørensen (2011), concluíram que uma grande variedade de microrganismos age na degradação de combustíveis, e observaram um maior crescimento bacteriano e atividade em biodiesel, quando comparado ao diesel como fonte de carbono. A ação hidrolítica dos microrganismos pode causar a degradação de ésteres metílicos e etílicos em ácidos graxos livres no biodiesel (SCHLEICHTER et al., 2009).

Os problemas originados pela presença de água em níveis maiores que aqueles aceitáveis em combustíveis já eram relatados na década de 1950. Nesse período, há um relatório da força aérea dos Estados Unidos sobre um acidente com uma aeronave causado por crescimento microbiológico no querosene de aviação. Devido à formação de borra originada dessa contaminação, ocorreu entupimento do filtro de combustível, comprometendo o sistema de injeção e causando a queda do avião (McCOMB, 2009).

Para se evitar os problemas citados acima, o teor máximo de água em combustíveis é especificado pelas agências reguladoras. De acordo com a norma EN 14214, o teor máximo de água no biodiesel comercializado na União Europeia é de 500ppm (em massa). O mesmo valor é estipulado nos Estados Unidos pela norma ASTM D6751 (GIAKOUMIS, 2013). No caso do diesel, a norma EN 590 define 200ppm como o teor máximo de água. Esse é o mesmo valor adotado no Brasil para diesel S10 (ANP, 2016).

É importante notar que o petróleo naturalmente já contém diferentes teores de água no momento de sua extração (PETROBRAS, 2007), e durante estágios de seu processamento e de seus derivados ocorre a adição de água. Em colunas de destilação de petróleo, vapor é utilizado para a retificação dos produtos e ajuste das temperaturas de ebulição, sendo portanto incorporado aos combustíveis finais. Água também é utilizada em etapas de lavagem: para o tratamento de querosene de aviação via adsorção, água é usada para remover NaOH (hidróxido de sódio), e no caso do biodiesel, etapas de lavagem com água (até quatro estágios teóricos) são necessárias para a remoção do excesso de catalisadores, glicerol livre e álcoois (DRAPCHO et al., 2008).

Outra situação em que combustíveis podem incorporar água é durante seu transporte, frequentemente realizado através de polidutos para a distribuição de diferentes derivados de petróleo. Como há uma diferença de temperatura entre a expedição (mais quente, por ter acabado de ser processada) e o destino, há um gradiente de umidade de equilíbrio ao longo do duto, o que pode resultar na separação de água antes solubilizada no combustível e consequente acúmulo de água na tubulação, especialmente nas partes mais frias e pontos baixos. Posteriormente, quando outro produto de maior afinidade por água passar pelo duto, este pode arrastar e incorporar água na forma solúvel ou como emulsão.

Além disso, combustíveis podem absorver água durante seu armazenamento, seja pela ocorrência de chuvas (especialmente no caso de tanques com teto flutuante) ou exposição a elevadas umidades relativas do ar. Em ambos os casos, ineficiência na drenagem causa o acúmulo de água no fundo dos tanques.

Atenção especial deve ser dada ao biodiesel, pois possui maior afinidade por água que o diesel, já que é composto por ésteres de ácidos graxos (HE et al., 2007). Foi demonstrado que amostras de biodiesel são capazes de absorver até cerca de 1900ppm de água (em massa), dependendo das condições de temperatura e umidade (FREGOLENTE, FREGOLENTE e MACIEL, 2012a), podendo esse valor ser ainda superior, conforme sua composição.

O cronograma do aumento gradual do teor obrigatório de biodiesel no diesel, no Brasil, foi definido pela Lei nº 13.263/16, o que vem tornando o diesel comercializado cada vez mais higroscópico. Até recentemente o teor obrigatório era de 10% (ANP, 2019), e o Ministério de Minas e Energia definiu um novo valor de 11%

a partir de junho de 2019 (BRASIL, 2018). Sendo realizados os devidos testes, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) está autorizado a elevar o teor a até 15%, e há previsão de aumento de 1% ao ano até 2023. Dessa forma, preparar-se para as possíveis consequências das mudanças nas propriedades do diesel é outro exemplo da relevância do tema aqui tratado. O histórico do aumento do teor de biodiesel no diesel comercializado no país é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Teor Obrigatório de Biodiesel no Diesel Comercializado no Brasil

Mês/Ano	Teor de Biodiesel no Diesel
Jan/2008	2%
Jul/2008	3%
Jul/2009	4%
Jan/2010	5%
Ago/2014	6%
Nov/2014	7%
Mar/2017	8%
Mar/2018	10%
Jun/2019	11%
Mar/2023	15%*

*Previsão. Fonte: Lei nº 13.263/16

1.2. Formas da Água em Combustíveis

A água em combustíveis líquidos pode estar presente em três formas (METALSINTER, 2017):

- a) *Água solubilizada*: combustível e água formam uma única fase. Nesse caso, o teor máximo de água (saturação) é dependente da temperatura e composição do combustível. Água nesta forma é de difícil remoção e, na prática, é impossível que o combustível esteja totalmente livre de água solubilizada, devido à absorção de umidade do ar.
- b) *Água livre*: água que se separa rapidamente do combustível, produzindo outra fase. É a fonte de diversos problemas, tais como corrosão e desenvolvimento de microrganismos.
- c) *Água emulsionada*: pequenas gotículas de água dispersas no combustível, que podem ser estabilizadas pela presença de surfactantes. O tamanho dessas gotículas afeta a estabilidade da emulsão e a turbidez do combustível.

Atualmente diferentes métodos comerciais são empregados para a separação de água de combustíveis. Para o diesel alguns exemplos são a secagem

a vácuo, que possui elevados gastos energéticos, percolação em leitos de sal, que podem levar à corrosão do equipamento industrial ou motores veiculares (por esse sal ser solubilizado no diesel), e filtros coalescentes, que removem somente água livre ou emulsionada. Para o biodiesel, aquecimento ou flash a vácuo podem ser empregados, tendo ambos altos gastos energéticos.

1.3. Hidrogéis

Hidrogéis são redes tridimensionais de cadeias poliméricas hidrofílicas capazes de reter grandes quantidades de água (FREGOLENTE, WOLF MACIEL e OLIVEIRA, 2015). São frequentemente utilizados na biomedicina (PEPPAS et al., 2006), pois alguns são biocompatíveis, farmácia, agricultura, em aplicações ambientais (GONZÁLEZ-DELGADO et al., 2016) e em alimentos (gelatina é um hidrogel, por exemplo), e podem ser formados tanto por polímeros naturais, como agarose, alginato, metilcelulose, ácido hialurônico ou quitosana, ou por sintéticos, como poliacrilamida, poliacrilato de sódio, poli(N-isopropil acrilamida), poli(vinil álcool) ou poli(ácido acrílico).

A primeira aparição do termo “hidrogel” data de 1896 (BEMMELEN, 1907), ainda que com significado diferente do empregado atualmente. Os primeiros polímeros reticulados capazes de reter água foram estudados por Kern em 1938, ao polimerizar termicamente uma solução aquosa de ácido acrílico e divinilbenzeno, e a síntese, propriedades e físico-química de poli(ácido acrílico) e poli(ácido metacrílico) foram estudadas a fundo por Kuhn, Katchalsky e colaboradores no início da década de 1950 (BUCHHOLZ, 1986).

Os hidrogéis superabsorventes de primeira geração, produzidos no final da década de 1950, eram baseados em hidroxialquilmecrilato e possuíam intumescimento entre 40% e 50%, sendo utilizados em lentes de contato para aplicações oftalmológicas, e, para elevar sua qualidade e atender à crescente demanda por aplicações médicas, absorventes com capacidades de intumescimento entre 70% e 80% foram desenvolvidos, ampliando sua gama de aplicações e passando a incluir o tratamento de queimaduras e como meio nutritivo para microrganismos (DAYAL et al., 1999).

Em 1968, Harper e colaboradores afirmaram que poliacrilatos reticulados são úteis como absorventes em fraldas, o que acabou sendo a primeira aplicação em

larga escala dos hidrogéis, com a comercialização de fraldas no Japão no início da década 1980 (BUCHHOLZ, 1996). A eficiência dos polímeros superabsorventes fez com que elas passassem a ser mais finas, com a substituição de materiais celulósicos (MAGALHÃES, 2009). Atualmente, o uso dos hidrogéis na agricultura e horticultura é um de seus mais importantes, podendo ser adicionados ao solo para elevar sua capacidade de retenção de umidade (MENDONÇA et al, 2013) ou na liberação de defensivos agrícolas (AOUADA, 2009).

Polímeros superabsorventes podem também ser utilizados em compósitos, sendo uma borracha absorvedora de água um dos mais populares, utilizado como selante em construções. Como há pouca interação entre a borracha (hidrofóbica) e o pó do polímero, modificações interfaciais são necessárias, pois adesão insuficiente prejudicaria as propriedades do compósito. Tal material é utilizado no Eurotúnel (ligando o Reino Unido à França), nos contornos dos blocos de concreto de suas paredes: se a borracha fizer contato com água, ela dilata e preenche firmemente o espaço entre os blocos, prevenindo a entrada de água no túnel. Há diversos exemplos de seu uso na construção de túneis no Japão (SHIMOMURA e NAMBA, 1994).

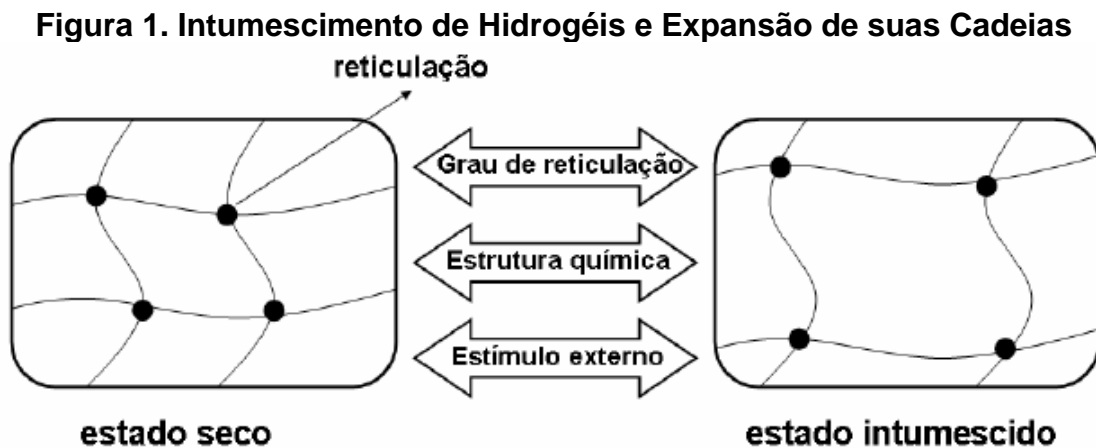
Quanto à sua configuração, os hidrogéis podem ser amorfos (não-cristalinos), cristalinos ou semicristalinos, uma combinação de cristalino e amorfo, e quanto à carga elétrica de sua rede, podem ser não-iônicos (ou neutros), iônicos (podendo ser catiônicos ou aniônicos), anfotérico (contendo tanto grupos ácidos quanto básicos) ou zwitteriônico (com grupos catiônicos e aniônicos em cada unidade de repetição) (AHMED, 2013).

As reticulações nos hidrogéis podem ocorrer quimicamente (hidrogéis químicos), em que, uma vez formadas, não podem ser dissolvidas, ou por interações físicas como forças de Van de Waals ou ligações de hidrogênio (hidrogéis temporários ou físicos), que podem ter suas redes dissolvidas por estímulos externos, como pH, temperatura e concentração salina (AOUADA, 2009).

Hidrogéis podem ser homopoliméricos, quando são constituídos de um único tipo de monômero, copoliméricos, que são aqueles constituídos de dois ou mais tipos de monômeros, de redes interpenetradas, conhecidos como IPN (do inglês *Interpenetrating Polymer Network*), ou de redes semi-interpenetradas (semi-IPN). Um hidrogel IPN é formado pela combinação de dois ou mais polímeros reticulados diferentes, sendo pelo menos um deles sintetizado ou reticulado na presença do outro,

sem ocorrer ligações covalentes entre eles, enquanto no caso dos semi-IPN, há combinação de polímeros reticulados e não reticulados (MOURA, 2005).

Uma importante propriedade dos hidrogéis é seu grau de intumescimento, uma relação entre a massa do hidrogel após reter água e sua massa quando seco, e é altamente dependente da composição do hidrogel. Conforme a água migra para o interior do hidrogel (devido à existência de grupos hidrofílicos no hidrogel), ela ocupa espaços dentro das cadeias poliméricas, levando à reorganização da estrutura do hidrogel. Dessa forma, há um aumento nas forças resistivas, até que estas tornem-se iguais às forças favoráveis à difusão. Nessa situação, ocorre o equilíbrio. A Figura 1 mostra um esquema para o intumescimento de hidrogéis, proposto por Aouada (2009).



Fonte: AOUADA, 2009

Quando se trabalha com hidrogéis, deve-se levar em conta a baixa resistência mecânica, que se torna menor conforme mais água é absorvida. Então, considerações sobre a intensidade das forças que os hidrogéis necessitarão suportar devem ser relevadas, para evitar intumescimento excessivo. Enquanto maior ocorrência de reticulações nos hidrogéis poderiam resultar em melhoras nas propriedades mecânicas, isso seria acompanhado por reduções potenciais no grau de intumescimento máximo.

1.4. Motivação

Devido à sua hidrofiliçidade, hidrogéis possuem um grande potencial para remoção de água de combustíveis. Atualmente a literatura apresenta poucos estudos para esse uso dos hidrogéis, ainda que apresentem bons resultados e vantagens

frente a outras técnicas. Dessa forma, este trabalho teve como propósito desenvolver novas opções na área de engenharia de separações, utilizando hidrogéis para a remoção de água, especialmente da solubilizada, resultando em potenciais aplicações em processos industriais ou fora da indústria.

Usos do hidrogel em filtros de motores veiculares, em centros de distribuição ou em postos de combustíveis são atrativos frente às técnicas atualmente empregadas, ao considerar-se que um material adsorvente possui menor complexidade e menor custo do que um flash a vácuo, por exemplo, resultando em possibilidades de uso em campo. Outros usos incluem o desenvolvimento de leitos recheados com hidrogel, leitos estruturados revestidos com hidrogel e filtros em equipamentos nos quais evitar a entrada de água seja um fator determinante para sua adequada operação.

Caracterizações dos hidrogéis sintetizados quanto ao intumescimento e propriedades físico-químicas foram realizadas a fim de se conhecer o material e seu potencial como produto comerciável futuro. O grau de intumescimento dos hidrogéis foi medido a fim de determinar a capacidade máxima de retenção de água. Informações dos grupos químicos (através de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, FT-IR) e estabilidade térmica dos hidrogéis, utilizando análise termogravimétrica (TGA), também são apresentadas. Além disso, as estruturas dos hidrogéis foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2. Trabalhos Existentes

Um dos trabalhos que demonstrou a capacidade dos hidrogéis em removerem água de combustíveis líquidos foi o de Fregolente, Wolf Maciel e Oliveira (2015), no qual estudaram o uso de hidrogel de poliacrilamida (pAAm), polimerizado por radicais livres, para remover água de diesel e biodiesel. Os autores destacaram a capacidade do material em remover água solubilizada e análises foram realizadas com amostras saturadas e não saturadas com água. Partindo de teores de água de 2100ppm em biodiesel e 240ppm em diesel, reduções de 53,3% e 65% nesses valores foram observadas, respectivamente. Nesse trabalho o teor mínimo de água estipulado pelas normas vigentes não foi atingido para o biodiesel.

De forma semelhante, Nur e colaboradores (2009) trabalharam com hidrogéis de poli-N-isopropilacrilamida (pNIPAAm) polimerizados em solução, assim como com hidrogéis sintetizados com outros monômeros, a fim de gerar microgéis reticulados. O destaque deste trabalho foi a redução do teor de água em biodiesel de 1800ppm para menos de 500ppm após o combustível ser tratado duas vezes com hidrogel.

Ainda que para outro propósito, Fan e colaboradores (2015) estudaram o uso de filtros de papel revestidos com hidrogel para a remoção de derivados de petróleo de água em ambientes complexos, tais como no mar ou em efluentes industriais. Nesse trabalho, experimentos foram realizados em condições adversas (meios ácidos e básicos e com elevadas concentrações de sais) em que havia emulsões. Dessa forma, assim como também mostrado por Xue e colaboradores (2011) ao utilizarem em seu estudo peneiras metálicas revestidas com hidrogéis, há a possibilidade do estudo e desenvolvimento de um leito revestido com hidrogel para a remoção de água de meios orgânicos.

No presente trabalho, diferentes formulações de hidrogel, incluindo em sua composição os monômeros acrilamida (AAm), acrilato de sódio (AS) e ácido acrílico (AA), foram exploradas seguindo planejamentos fatoriais para avaliar suas capacidades em remover água de diesel e biodiesel.

3. Objetivos

3.1. Geral

Desenvolver hidrogéis higroscópicos eficientes para remoção de água presente em combustíveis líquidos;

3.2. Específicos

a) Estudar formulações para o desenvolvimento de hidrogéis à base de acrilamida, com acrilato de sódio e ácido acrílico, visando seu uso futuro no projeto de equipamentos.

b) Estudar o intumescimento dos hidrogéis.

c) Caracterizar o hidrogel, através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

d) Estudar a capacidade de remoção de água em diesel e biodiesel com o uso dos hidrogéis.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Para a síntese dos hidrogéis, acrilamida (AAm) ultrapura (Amresco), acrilato de sódio (AS) 97% (Aldrich), N,N'-metileno-bis-acrilamida (mBAAM) ultrapuro (USB), persulfato de potássio 99% (Fisher Scientific) e N,N,N,N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED) 99% (Sigma-Aldrich) foram utilizados.

Para as análises volumétricas de Karl Fischer, Hydranal Solver (Crude) Oil e Hydranal Titrant 2 foram utilizados, enquanto Hydranal Coulomat Oil e Hydranal Coulomat CG foram utilizados para as análises de Karl Fischer coulométricas. Todos esses solventes e reagentes são da marca Fluka™.

Diesel S10 (que possui um teor máximo de enxofre de 10 mg/kg de diesel) foi comprado em posto de combustível nas imediações da Universidade Estadual de Campinas. Biodieseis de duas diferentes origens foram utilizados nos experimentos: um deles foi doado por um distribuidor local, sendo uma mistura de ésteres etílicos de gordura animal e óleos vegetais, enquanto o outro foi sintetizado pelo grupo utilizando óleo de soja. Os resultados de caracterização das matérias primas são mostrados posteriormente na seção de resultados.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização das Matérias Primas

Propriedades de interesse para a caracterização do diesel, densidade a 15°C, viscosidade dinâmica a 40°C, ponto de fluidez e ponto de fulgor foram obtidas experimentalmente, seguindo-se as normas ASTM D4052, D445, D97 e D56, respectivamente. Para a análise de densidade foi utilizado um densímetro automático digital DMA 4500 M, da Anton Paar, para a de viscosidade foi utilizado um

viscosímetro Stabinger SVM 3000 da 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. Tais análises foram feitas em triplicata. 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.

Simdis é uma técnica de cromatografia gasosa usada para simular os resultados de uma coluna de destilação, separando os componentes de uma mistura por seus pontos de ebulição. Conforme eleva-se 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, tem-se informações sobre a composição de uma mistura multicomponentes (DINI e FARAG, 2017), com custos reduzidos quando comparado com uma coluna de destilação.

Tanto para o biodiesel doado pelo distribuidor local quanto para o sintetizado pelo grupo, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos foram analisados com o uso do cromatógrafo GC/FID 6850, da Agilent, baseado nas normas ASTM D6584 e EN 14105. As amostras foram 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 min, 8 ml de n-heptano foi adicionado e as amostras foram filtradas. Gás hidrogênio (H₂) foi utilizado como fase móvel. As análises foram realizadas em triplicata.

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 s, banho a 90°C por 5 minutos, adicionar 5 ml do reagente de saponificação, agitar por 15 s, 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 s. A fase superior (contendo biodiesel em éter de petróleo) foi filtrada e analisada com o uso do equipamento GC/FID 7890A, da Agilent.

4.2.2. Síntese dos Hidrogéis

A síntese dos hidrogéis foi realizada através de polimerização com radicais livres com diferentes formulações, variando-se a massa empregada dos monômeros AAm, AS e AA, com a intenção de avaliar suas capacidades de remover água de combustíveis líquidos, assim como suas propriedades físicas e químicas. Com isso, o impacto dos diferentes monômeros e suas diferentes concentrações na síntese dos hidrogéis pode ser estudado, e a formulação com o conjunto de características mais interessantes para um determinado uso pode ser obtida.

A metodologia empregada para a síntese dos hidrogéis foi baseada no trabalho de Fregolente, Wolf Maciel e Oliveira (2015) e é referente a 50 ml de meio reativo. O reticulante utilizado foi mBAAm, na concentração de 0,015 mol por mol de monômeros e 1 ml de TEMED, a 0,57 mol/l, como catalisador. Todos os componentes foram misturados em água destilada, obtendo-se um volume total de 48 ml, e a solução foi borbulhada moderadamente com gás nitrogênio (N₂) por 10 minutos.

A presença natural de oxigênio dissolvido na solução em que ocorre a polimerização é indesejada, pois interrompe o desenvolvimento da cadeia polimérica. Então, a fim de evitar a influência do oxigênio, N₂ foi empregado para desoxigenar a solução.

Em seguida, 0,02 g de persulfato de sódio, o iniciador da reação, foi dissolvido em 2 ml de água destilada e adicionado à mistura, mantendo-se o borbulhamento até a formação do gel. O hidrogel formado foi deixado repousando por pelo menos 12 horas, cortado em discos e desidratado em estufa a 70°C, até atingir massa constante. A Figura 2 refere-se a um hidrogel sintetizado pelo grupo utilizando-se tal metodologia e a Figura 3 mostra as moléculas de monômeros envolvidas, unidades de repetição e reticulante.

Figura 2. Hidrogel de Poli(acrilamida-co-ácido acrílico)

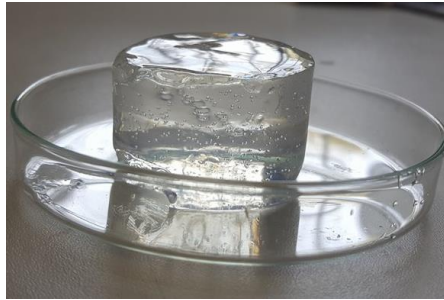


Figura 3. Monômeros, Unidades de Repetição e Reticulante

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>Acrilamida</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}^- \text{Na}^+)-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>Acrilato de Sódio</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>Ácido Acrílico</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>N-N'-metilenobisacrilamida</p>
$\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2) \right]_n$ <p>Unidade de repetição linear (poliacrilamida)</p>	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \text{Na}^+) \right]_n$ <p>Unidade de repetição (poliacrilato de sódio)</p>	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{OH}) \right]_n$ <p>Unidade de repetição (ácido poliacrílico)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$ <p>Poliacrilamida reticulada</p>

A reação foi efetuada em temperatura ambiente quando não havia AA na formulação. Quando há AA, energia adicional deve ser fornecida para a polimerização, e por esse motivo realizou-se a síntese sobre uma chapa a 40 °C quando ele estava presente.

As formulações de hidrogéis de poli(acrilamida-co-acrilato de sódio) (pAAm-co-AS) e poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (pAAm-co-AA) foram definidas seguindo-se um planejamento fatorial 2² com pontos centrais. As massas empregadas dos componentes são mostradas na Tabela 2. Os pontos centrais são representados pelos hidrogéis H5-H8 e H13-H16, correspondendo a réplicas genuínas no meio do intervalo experimental. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do software Statistica™ Versão 10.0, da StatSoft®. Os valores codificados das variáveis independentes são indicados entre parênteses.

Tabela 2. Formulação de Hidrogéis de pAAm-co-AS e pAAm-co-AA do Planejamento Fatorial

Código	AAm (g) ⁽¹⁾	AS (g) ⁽²⁾	mBAAm (g) ⁽³⁾	Código	AAm (g) ⁽¹⁾	AA (g) ⁽²⁾	mBAAm (g) ⁽³⁾
H1	2,000 (+1)	1,500 (+1)	0,102	H9	2,000 (+1)	1,500 (+1)	0,113
H2	1,000 (-1)	1,500 (+1)	0,069	H10	1,000 (-1)	1,500 (+1)	0,081
H3	2,000 (+1)	1,000 (-1)	0,090	H11	2,000 (+1)	1,000 (-1)	0,970
H4	1,000 (-1)	1,000 (-1)	0,057	H12	1,000 (-1)	1,000 (-1)	0,065
H5	1,500 (0)	1,250 (0)	0,079	H13	1,500 (0)	1,250 (0)	0,089
H6	1,500 (0)	1,250 (0)	0,079	H14	1,500 (0)	1,250 (0)	0,089
H7	1,500 (0)	1,250 (0)	0,079	H15	1,500 (0)	1,250 (0)	0,089
H8	1,500 (0)	1,250 (0)	0,079	H16	1,500 (0)	1,250 (0)	0,089

⁽¹⁾AAm: acrilamida; ⁽²⁾AS: acrilato de sódio; ⁽³⁾mBAAm: N,N'-metileno-bis-acrilamida; ⁽⁴⁾AA: ácido acrílico

Para fins comparativos, alguns experimentos também utilizaram um hidrogel de pAAm (poliacrilamida). Nesses casos, ele foi sintetizado sob as mesmas condições experimentais, utilizando-se 2,000 g de AAm.

4.2.3. Experimentos de Intumescimento (W)

Uma importante propriedade dos hidrogéis, ligada à sua hidrofilicidade, é o grau de intumescimento (W), uma relação entre a massa de hidrogel após absorver água e sua massa quando seco. Essa propriedade é altamente dependente da temperatura, pH e composição do meio. Para determinar W em diferentes momentos, uma massa conhecida (M_0) de hidrogel seco foi imersa em água destilada. O ganho mássico de cada amostra é calculado de acordo com a Equação 1, sendo M_t a massa do hidrogel após um tempo experimental t . Os experimentos foram realizados em banho a 37°C. A duração de cada experimento foi suficiente para o sistema atingir a condição de equilíbrio (quando as forças elásticas resistivas do hidrogel tornam-se iguais às forças favoráveis à difusão), no grau de intumescimento máximo (W_{max}).

$$W = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (1)$$

4.2.4. Caracterização do Hidrogel

4.2.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi empregada para a caracterização química dos hidrogéis que foram produzidos. As

análises foram conduzidas no intervalo entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , utilizando-se o equipamento Nicolet 6700 (Thermo Scientific), presente no LRAC (Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e Calibração), da FEQ, UNICAMP. Para essa análise, pastilhas foram obtidas misturando-se o hidrogel seco com brometo de potássio (KBr), e os picos de absorbância foram gerados em seguida.

Como dito por Pavia e colaboradores (2009, traduzido):

Quase todo composto que tenha ligações covalentes, seja orgânico ou inorgânico, absorve várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. [...] Em termos de número de onda, a frequência vibracional do infravermelho estende-se desde cerca de 4000 até 400 cm^{-1} .

Já que cada tipo de ligação tem uma frequência natural de vibração diferente, o espectro infravermelho pode ser usado para determinar informações estruturais sobre uma molécula (PAVIA et al., 2009). Ou seja, cada ligação absorve radiação dentro de sua faixa particular e isso pode ser utilizado na identificação de grupos químicos.

4.2.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

TGA é uma técnica que determina a perda mássica de um componente enquanto há um acréscimo de temperatura, sendo aqui utilizado para avaliar a estabilidade térmica dos hidrogéis. Além disso, a curva da derivada da TGA, ou DTG, é útil de várias formas, para distinguir eventos sobrepostos de perda de massa, para identificar formatos e picos de perda mássica em processos e para identificar etapas de menores perdas mássicas (MENCZEL e PRIME, 2009).

As aplicações da TGA incluem a determinação da pureza, conteúdo de água, voláteis e resíduos, composição de misturas e copolímeros, estabilidade térmica do material, eficiência de retardantes de chama e antioxidantes, cinética de reações, entre outros (SILVA, 2006).

As análises foram realizadas utilizando-se cerca de 10 mg de hidrogel seco em um equipamento Mettler Toledo TGA/DSC1 em conjunto com uma microbalança Mettler Toledo MX5, ambos disponíveis no LRAC, na faixa de temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

até 800 °C e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Um fluxo de 20 ml/min de N₂ foi utilizado para gerar uma atmosfera inerte.

4.2.4.3. Espectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da morfologia para as diferentes formulações dos hidrogéis foi realizado utilizando um equipamento LEO 440i, presente no LRAC, tanto para hidrogéis secos, quanto intumescidos. No caso dos hidrogéis intumescidos, após terem atingido o equilíbrio em água destilada a 37 °C, foram liofilizados com nitrogênio líquido e então metalizados com ouro, metodologia baseada na de Alves (2011). Dessa forma, sua estrutura porosa não sofre colapso e pode ser observada. No caso dos hidrogéis secos, eles foram metalizados após serem desidratados em estufa.

4.2.5. Remoção de Água de Combustíveis Líquidos

Os hidrogéis previamente preparados, conforme as composições definidas na Tabela 2, foram utilizados com a finalidade de avaliar sua capacidade em remover água solubilizada de combustíveis líquidos.

4.2.5.1. Efeito da Formulação

Em um primeiro experimento, no interior de pequenos frascos à temperatura ambiente (por volta de 23 °C), 0,250 g de cada hidrogel foi adicionado à cerca de 5,000 g de diesel e biodiesel saturados com água, tendo teores de água de 170 ± 5 ppm and 2583 ± 6 ppm, respectivamente, e os frascos foram fechados. Para propósitos de comparação, uma amostra extra de cada combustível com o hidrogel de pAAm também foi analisada, e um frasco sem hidrogel foi mantido como referência. Nesse experimento o biodiesel utilizado foi o doado pelo distribuidor local, e os teores de água foram medidos após 24 horas.

4.2.5.2. Influência da Quantidade de Hidrogel

Visando avaliar a influência da quantidade de hidrogel utilizado na remoção de água, a vários frascos, contendo aproximadamente 2,70 g do biodiesel sintetizado pelo grupo saturado com água (tendo um teor de 1514 ± 3 ppm), foram adicionadas diversas massas de hidrogéis de pAAm-co-AS (composição de ponto central, hidrogéis H5-H8), pAAm-co-AA (composição de ponto central, hidrogéis H13-H16) e pAAm. Esses frascos foram fechados e mantidos a 20 °C. Após pelo menos 48 horas

os teores de água foram medidos, e pode-se relacionar o teor final de água no combustível e a massa retida de água/massa de hidrogel: a escolha de tempo foi baseada no trabalho de Fregolente, Wolf Maciel e Oliveira (2015), sendo suficiente para o hidrogel atingir equilíbrio com o combustível.

Após o uso dos hidrogéis, é economicamente importante que possam ser recuperados e que suas propriedades não se alterem após vários usos. Dessa forma, as partículas de hidrogel foram filtradas, lavadas com etanol e secas em forno a 70°C, podendo então ser reutilizadas, de maneira semelhante à realizada por Fregolente, Wolf Maciel e Oliveira. (2015).

4.2.6. Medidas do Teor de Água em Combustíveis (Técnica de Karl Fischer)

As medições do teor de água em diesel e biodiesel foram realizadas em um equipamento para análises de Karl Fischer, modelo Metrohm 852 Titrand, utilizando tanto a técnica volumétrica quanto a coulométrica, dependendo da faixa de medição recomendada, seguindo os padrões ASTM E203 e ASTM D6304.

O método de Karl Fischer é baseado na oxidação de SO₂ por I₂ na presença de água, sendo a amostra solubilizada em solução de metanol contendo imidazol. Enquanto na técnica volumétrica é medido o volume de reagente utilizado para a determinação do teor de água, o coulométrico é baseado na corrente elétrica empregada para gerar o reagente. A reação que ocorre é representada a seguir, sendo RN uma base adequada, como imidazol (BRUTTEL e SCHILINK, 2006):



Informações sobre o teor de água foram de importância neste trabalho tanto para verificar a remoção de água pelos hidrogéis, quanto para avaliar parâmetros como concentração de saturação nos combustíveis.

5. Resultados e Discussão

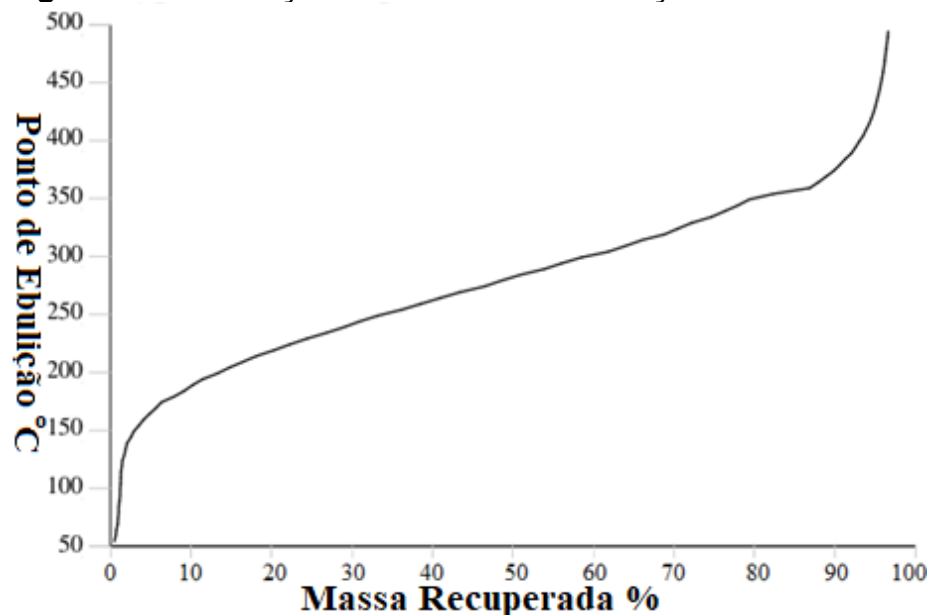
5.1. Caracterização das Matérias Primas

As propriedades do biodiesel são apresentadas na Tabela 3 e a distribuição dos pontos de ebulição é apresentada na Figura 4. Observa-se através da curva de destilação que, como era esperado, aproximadamente 80% da amostra em termos de massa (de 10% a 90% de evaporado) está na faixa de temperatura de 188°C a 375°C.

Tabela 3. Propriedades do Diesel S10

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

Figura 4. Distribuição dos Pontos de Ebulição do Diesel S10



A composição normalizada e perfil de ácidos graxos de ambos os biodieseis são mostrados nas Tabelas 4 e 5, sendo a composição do biodiesel importante para avaliar a conversão em sua síntese. Bioóleos são constituídos de triglicerídeos, e como a transesterificação ocorre em múltiplas etapas, em uma reação com elevada conversão 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. Foi possível identificar cerca de 45% das amostras de biodiesel injetadas.

Tabela 4. 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
C18:1trans	Oleico (ω9)	2,72 ± 3,85
C18:1cis	Oleico (ω9)	21,20 ± 1,65
C18:2c	Linoleico (ω6)	45,83 ± 4,01
C18:3α	Linolênico (ω3)	6,46 ± 0,47
Ácido Graxos Saturados		16,61
Ácidos Graxos Monoinsaturados		25,85
Ácidos Graxos Poliinsaturados		57,54
Densidade (g/cm ³) - 15 °C		Viscosidade Dinâmica (mPa.s) - 40 °C
0,88961 ± 0,00003		4,3805 ± 0,0296

Tabela 5. 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
C18:1trans	Oleico (ω9)	3,62 ± 0,39
C18:1cis	Oleico (ω9)	21,59 ± 3,04
C18:2c	Linoleico (ω6)	40,10 ± 3,19
C18:3α	Linolênico (ω3)	7,43 ± 1,05
Ácido Graxos Saturados		20,89
Ácidos Graxos Monoinsaturados		24,83
Ácidos Graxos Poliinsaturados		54,28

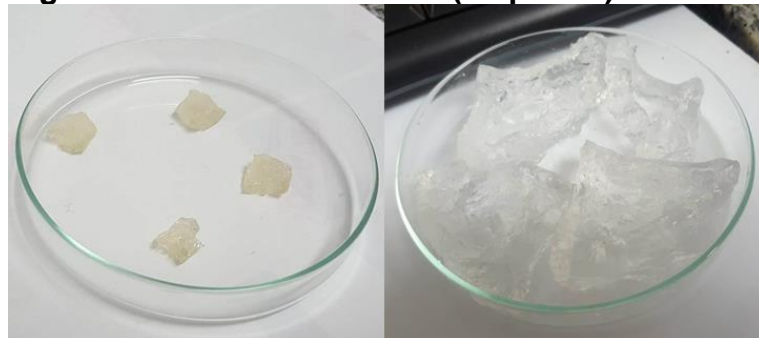
Segundo o padrão EN 14214, os teores máximos de glicerol, mono, di e triglicerídeos que o biodiesel comercializado pode conter são 0,25%, 0,8%, 0,2% e 0,2%, respectivamente. Dessa forma, o biodiesel sintetizado pelo grupo ao utilizar óleo de soja mostra maior conformidade com a norma do que o obtido através de doação, possuindo também maior quantidade de ésteres e ácidos 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 constituinte é o ácido linoleico, seguido dos oleico 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 amostras de biodiesel.

5.2. Experimentos de Intumescimento

A relevância do estudo do intumescimento do hidrogel está ligada a uma maior retenção de água do material, o que permitiria maior tempo de operação sem a necessidade de regeneração. Porém, ocorre perda de resistência mecânica quando ocorre grande intumescimento, o que poderá ser estudado em trabalho futuro. A Figura 5 mostra um hidrogel de pAAm seco e em seu intumescimento máximo.

Figura 5. Hidrogel de Poliacrilamida Seco (esquerda) e Intumescido (direita)



As medidas dos graus de intumescimento para os hidrogéis foram realizadas em função do tempo, sendo calculados seguindo a Equação 1, e são mostradas nas Figuras 6 a 9. Pode-se observar que, para todos os hidrogéis, o aumento no grau de intumescimento é maior durante as seis primeiras horas, e então ele desacelera até tornar-se constante (quando o hidrogel atinge o equilíbrio de

intumescimento). Para os hidrogéis de composição de ponto central, que possuíam a mesma composição (H5 a H8 e H13 a H16), há pequenas diferenças, indicando pouca ocorrência de erros.

Figura 6. Grau de Intumescimento para os Hidrogéis H1-H4

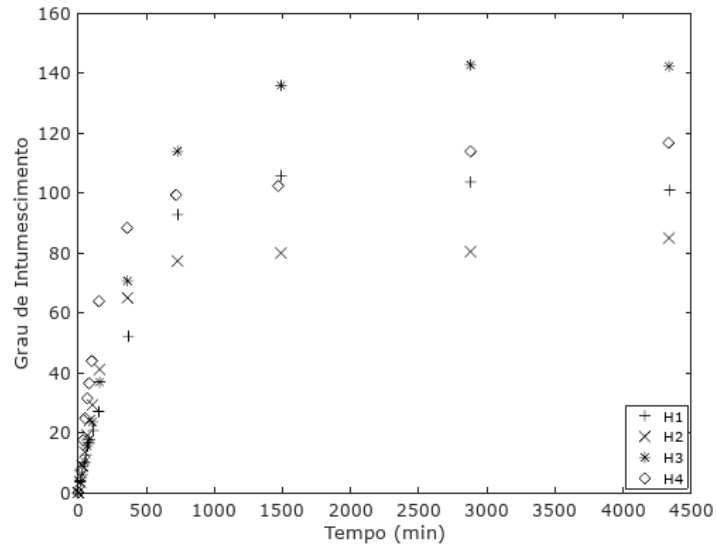


Figura 7. Grau de Intumescimento para os Hidrogéis H5-H8

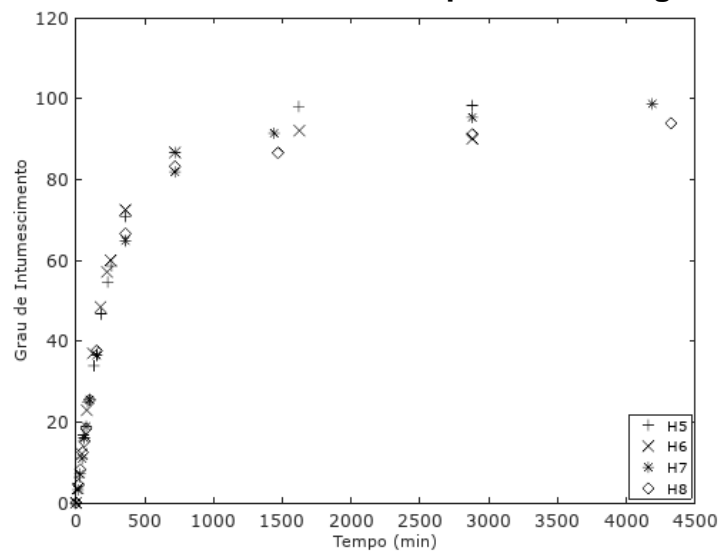
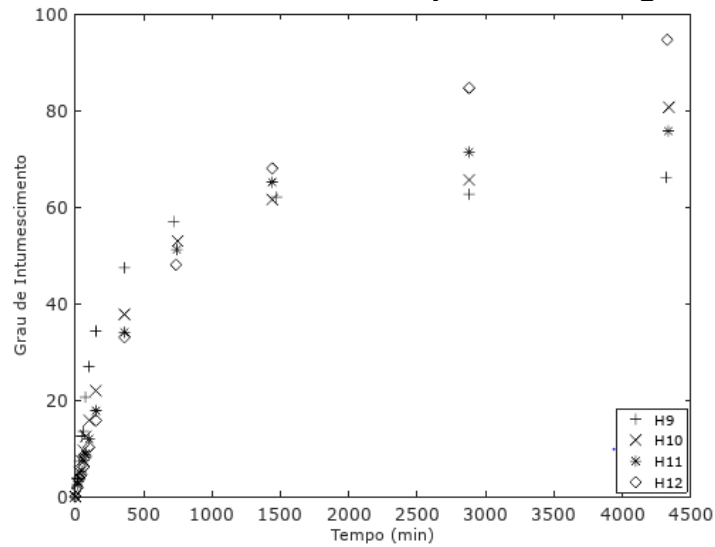
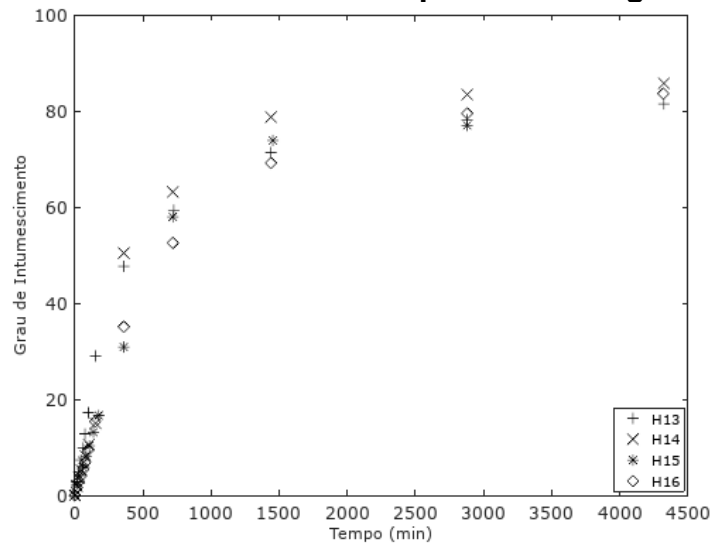


Figura 8. Grau de Intumescimento para os Hidrogéis H9-H12**Figura 9. Grau de Intumescimento para os Hidrogéis H13-H16**

Além disso, os parâmetros cinéticos para o estudo do intumescimento dos hidrogéis, k (constante difusional) e n (expoente difusional), foram determinados de forma a se ajustarem à Equação 2, considerando os primeiros pontos experimentais para cada hidrogel, sendo $M_{\text{água}t}$ a massa de água no interior do hidrogel no tempo t , e $M_{\text{água}\infty}$ a massa de água retida pelo hidrogel no equilíbrio. Esses parâmetros, assim como o R^2 (coeficiente de determinação) obtido do ajuste linear dos resultados e o grau de intumescimento máximo, são mostrados na Tabela 6.

$$\frac{M_{\text{água}t}}{M_{\text{água}\infty}} = k \cdot t^n \quad (2)$$

Tabela 6. Parâmetros de Intumescimento dos Hidrogéis e Valores de W_{max}

Hidrogel	$k^{(1)}$	$n^{(2)}$	$R^{2(3)}$	$W_{max}^{(4)}$	Hidrogel	$k^{(1)}$	$n^{(2)}$	$R^{2(3)}$	$W_{max}^{(4)}$
H1	0,0062	0,75	0,999	106	H9	0,0048	0,96	0,988	66
H2	0,0045	0,94	0,996	85	H10	0,0060	0,76	0,996	81
H3	0,0025	0,90	0,995	143	H11	0,0054	0,74	0,992	76
H4	0,0046	0,96	0,993	117	H12	0,0033	0,78	0,990	95
H5	0,0056	0,84	0,987	98	H13	0,0037	0,89	0,985	82
H6	0,0042	0,93	0,995	92	H14	0,0044	0,73	0,993	86
H7	0,0032	0,96	0,999	99	H15	0,0063	0,68	0,984	77
H8	0,0034	0,96	0,998	94	H16	0,0034	0,78	0,973	84

⁽¹⁾k: constante difusional; ⁽²⁾n: expoente difusional; ⁽³⁾R²: coeficiente de determinação; ⁽⁴⁾ W_{max} : grau de intumescimento máximo

Observando-se o grau de intumescimento para diferentes hidrogéis, ainda que seja sabido que o monômero AS confere características mais hidrofílicas ao hidrogel pela presença de grupamentos com carga (MAGALHÃES, 2009), percebe-se que o hidrogel H3 apresentou um maior grau de intumescimento máximo (W_{max}) que H1, e o mesmo evento ocorreu ao comparar-se H2 e H4 (pares de hidrogéis sintetizados com a mesma quantidade de AAm). Em ambos casos, o hidrogel com menor teor do monômero AS resultou em maior intumescimento. Dessa forma, a afinidade dos monômeros por água não é o único parâmetro a afetar o grau de intumescimento máximo dos hidrogéis. Já que todos os hidrogéis foram preparados em um mesmo volume reacional, o uso de maiores massas de monômeros durante a síntese, o que resulta em uma maior concentração dos mesmos, pode levar a menos espaço disponível no interior do hidrogel e menor mobilidade das cadeias poliméricas.

O fato de maiores quantidades de AS durante a síntese resultarem em menores W_{max} não pode ser analisado isoladamente, pois um valor muito menor de W_{max} ($19,93 \pm 0,75$) foi obtido para o hidrogel de pAAm, e há trabalhos, como o de Magalhães (2009) em que maiores teores de acrilato de sódio resultaram em graus de intumescimento mais elevados.

Analisando os parâmetros cinéticos, uma importante informação apresentada na Tabela 6 é que para todas as formulações de hidrogéis, há a ocorrência de difusão anômala (ou não-Fickiana), pois n está entre 0,5 e 1,0 (RITGER e PEPPAS, 1987). Isso significa que a difusão não obedece à lei de Fick, e que o processo de transferência de massa é governado tanto por difusão quanto por relaxação da rede do hidrogel (SERRA, DOMÉNECH e PEPPAS, 2006). Nenhum

efeito estatisticamente significativo, com 95% de grau de confiança, foi obtido para os parâmetros cinéticos.

O estudo estatístico dos valores de W_{max} para os hidrogéis de pAAm-co-AS, formulações H1 a H8 da Tabela 2, resulta na estimativa dos efeitos mostrada na Tabela 7, considerando 95% de confiança e erro puro. Os efeitos representam a variação média no valor da variável dependente, quando a variável independente tem seu valor codificado elevado de -1 para +1. Os efeitos são considerados significativos se o intervalo de confiança não contém zero.

Tabela 7. Efeitos em W_{max} nos hidrogéis de pAAm-co-AS

Fator	Efeito	Desv. Pad. Erro Puro	t(3)	P	-95% Lim. Con.	+95% Lim. Con.
Média/Interc.	104,2	1,2	90,3	0,00	100,5	107,9
(1) AAm	23,4	3,3	7,2	0,01	13,0	33,8
(2) AS	-34,4	3,3	-10,5	0,00	-44,8	-24,0
1 com 2	-2,6	3,3	-0,8	0,49	-13,0	7,8

Os resultados da Tabela 7 mostram que nas condições experimentais estudadas, um maior teor de AAm na formulação do hidrogel copolimerizado leva a maiores valores de W_{max} , enquanto maiores teores de AS resultam em menores valores de W_{max} , sendo ambos significativos. Considerando os efeitos significativos (todos exceto a interação entre ambos), em termos de variáveis quantificadas, a Equação 3 pode ser obtida, e sua superfície de resposta é mostrada na Figura 10.

$$y_i = 104,2 + 11,7 \cdot AAm - 17,2 \cdot AS \quad (3)$$

Para um melhor entendimento do comportamento do grau de intumescimento no que diz respeito à quantidade de AS no hidrogel, foi utilizada a metodologia de análise sobre a superfície de resposta seguindo a direção indicada na Figura 10. Dessa forma, três experimentos adicionais foram realizados, utilizando-se 2,000 g de AAm e 0,400 g, 0,600 g e 0,800 g de AS, em duplicatas, a fim de verificar a tendência do modelo da Equação 3, de menores quantidades de AS resultarem em maior W_{max} . Os resultados de W_{max} são mostrados na Tabela 8.

Figura 10. Superfície de Resposta para W_{max} do Planejamento Fatorial

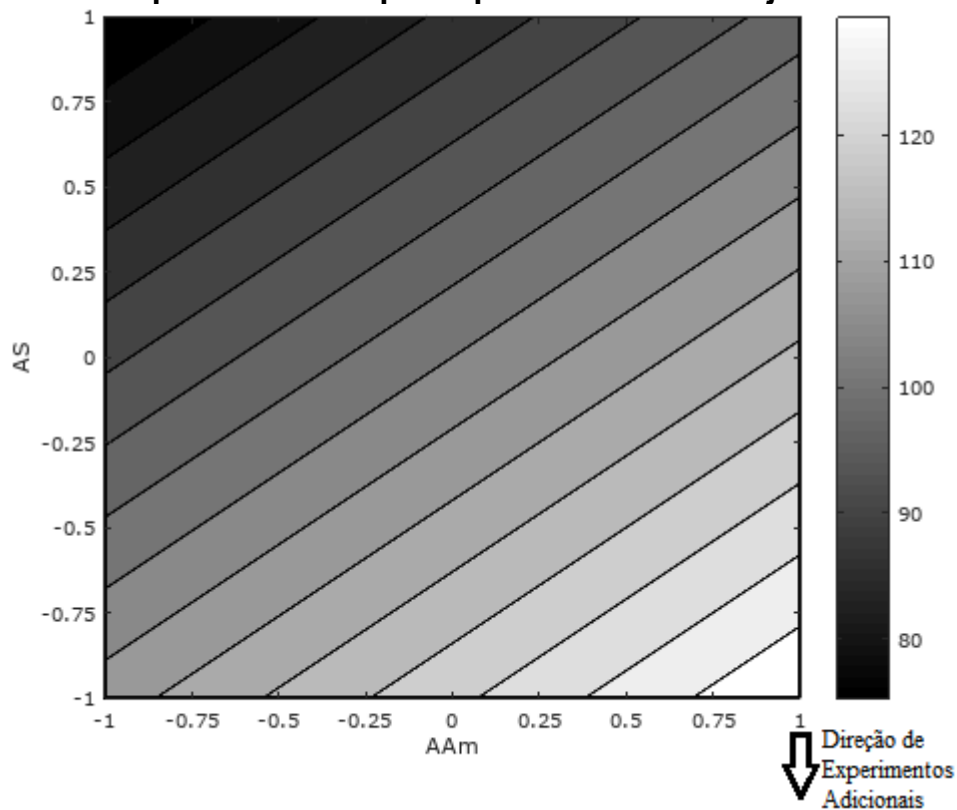


Tabela 8. Formulações Adicionais de Hidrogéis Reduzindo a Quantidade de AS

Hidrogel	$W_{max}^{(1)}$
2,000g AAm + 0,400g AS	173 ± 1
2,000g AAm + 0,600g AS	171 ± 1
2,000g AAm + 0,800g AS	136 ± 8

⁽¹⁾ W_{max} : grau de intumescimento máximo

Na Tabela 8 é possível verificar que maiores valores de W_{max} foram encontrados nos hidrogéis sintetizados com 0,400 g e 0,600 g de AS. Ainda que o monômero AS seja mais hidrofílico, a entrada de mais água no hidrogel passa a ser dificultada com maiores quantidades de AS. Para melhor estudar esse efeito, um planejamento composto central rotacional (planejamento em estrela) com triplicata no ponto central foi realizado, a 37°C, com a intenção de obter um hidrogel com maior W_{max} . Uma composição com 2,000 g de AAm e 0,500 g de AS foi escolhida como ponto central. Todas essas novas formulações são mostradas na Tabela 9: os valores reais estão acompanhados pelo valor codificado entre parênteses, sendo que uma unidade codificada corresponde a 0,250 g de AAm e 0,200 g de AS. Os valores obtidos de W_{max} também são apresentados na mesma tabela.

Tabela 9. Composições dos Hidrogéis para Planejamento Composto Central Rotacional

Composição	AAm (g)	AS(g)	mBAAm (g)	W_{max}
				204
0	2,000 (0)	0,500 (0)	0,0773	213
				226
1	2,000 (0)	0,217 ($-\sqrt{2}$)	0,0703	160
2	2,000 (0)	0,783 ($+\sqrt{2}$)	0,0842	147
3	1,646 ($-\sqrt{2}$)	0,500 (0)	0,0658	238
4	2,354 ($+\sqrt{2}$)	0,500 (0)	0,0888	134
5	1,750 (-1)	0,300 (-1)	0,0642	174
6	2,250 (+1)	0,300 (-1)	0,0805	153
7	1,750 (-1)	0,700 (+1)	0,0741	148
8	2,250 (+1)	0,700 (+1)	0,0903	167

⁽¹⁾ W_{max} : grau de intumescimento máximo

Dos resultados para W_{max} , o hidrogel de composição 3 ($-\sqrt{2}$, 0) foi o que apresentou o maior valor, sendo o único maior que o do ponto central (composição 0), enquanto o de composição 6 (+1, -1) foi o que teve o menor W_{max} . Assim sendo, em geral, para o planejamento composto central rotacional, menores quantidades de AAm resultam em maiores valores de W_{max} . Pode-se então obter os efeitos das variáveis independentes (massas dos monômeros), que são mostrados na Tabela 10 com 95% de confiança, e considerando-se os efeitos significativos para as variáveis quantificadas, a Equação 4 foi obtida. Além disso, para uma melhor visualização dos resultados, a Figura 11 contém a superfície de resposta para esse novo planejamento experimental.

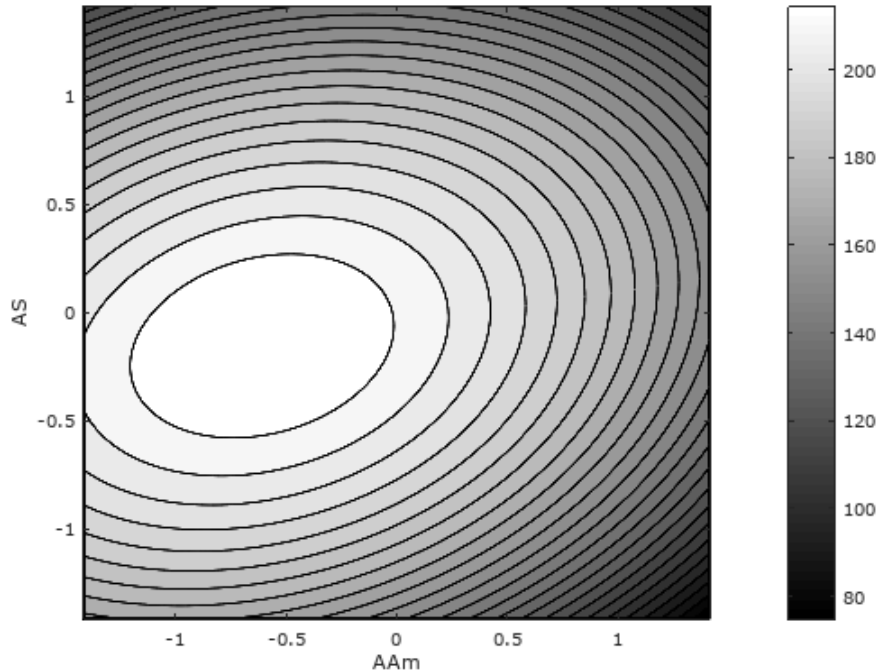
Tabela 10. Efeitos em W_{max} do Planejamento Experimental Composto Central Rotacional

Fator	Efeito	Desv. Pad. Erro Puro	t(3)	p	-95% Lim. Con.	+95% Lim. Con.
Média/Interc.	214,2	6,5	33,1	0,00	186,3	242,0
(1) AAm (L) ⁽¹⁾	-37,1	7,9	-4,7	0,04	-71,2	-2,9
AAm (Q) ⁽²⁾	-33,1	9,4	-3,5	0,07	-73,7	7,5
(2) AS (L) ⁽¹⁾	-7,9	7,9	-1,0	0,43	-42,0	26,3
AS (Q) ⁽²⁾	-65,3	9,4	-6,9	0,02	-106,0	-24,7
1 com 2	20,3	11,2	1,8	0,21	-28,0	68,6

⁽¹⁾L: termo linear; ⁽²⁾Q: termo quadrático

$$y_i = 198,6 - 18,5 \cdot AAm - 27,8 \cdot AS^2 \quad (4)$$

Figura 11. Superfície de Resposta para W_{max} do Planejamento Experimental Composto Central Rotacional



Uma região de máximo pode ser observada na Figura 11, bastante visível e com quedas no valor de W_{max} conforme a composição afasta-se da mesma, indicando a complexidade da relação entre os monômeros e o impacto da escolha de suas quantidades a serem utilizadas durante a síntese do hidrogel. Dessa forma, pode-se ver que as proporções e quantidades dos monômeros empregados durante a síntese devem ser cuidadosamente avaliadas para que seja obtido uma formulação de hidrogel copolimerizado com alto grau de intumescimento em água. Pretende-se que em um meio não aquoso, mas com água solubilizada, que é o caso dos combustíveis, o hidrogel seja hidrofílico o bastante para remover eficientemente a água presente no meio.

O intumescimento máximo para hidrogéis de pAAm-co-AA, hidrogéis H9 a H16, também pode ser estudado. Analisando-o estatisticamente, como mostrado na Tabela 11, os resultados mostram que somente a concentração de AAm na formulação durante a síntese foi significativa para W_{max} , com 95% de confiança, nas condições experimentais estudadas; menores concentrações de AAm durante a síntese resultaram em maiores W_{max} . Considerando os efeitos significantes, a Equação 5 é obtida, em variáveis quantificadas. O hidrogel H12, de formulação 1,000 g de AAm e 1,500 g de AA, apresentou o maior valor de W_{max} .

$$y_i = 80,7 - 8,35 \cdot AAm \quad (5)$$

Tabela 11. Efeitos em W_{max} nos Hidrogéis de pAAm-co-AA

Fator	Efeito	Desv. Pad. Erro Puro	t(3)	p	-95% Lim. Con.	+95% Lim. Con.
Médio/Interc.	80,7	1,32	60,9	0,00	76,5	84,9
(1) AAm	-16,7	3,74	-4,4	0,02	-28,6	-4,8
(2) AA	-11,8	3,74	-3,1	0,05	-23,7	0,1
1 com 2	2,2	3,74	0,6	0,60	-9,7	14,1

Os resultados para todos os experimentos de intumescimento mostram que o uso de AS resulta em maiores valores de W_{max} , algo corroborado ao comparar-se os valores médios de W_{max} obtidos do planejamento experimental para os hidrogéis de pAAm-co-AS ($W_{max} = 104,2$) e pAAm-co-AA ($W_{max} = 80,7$). Também é notável que o maior valor em todos os experimentos ($W_{max} = 238$) foi obtido com um hidrogel de pAAm-co-AS. Todos os resultados foram maiores que o observado para o hidrogel sintetizado somente com AAm ($W_{max} = 19,93 \pm 0,75$).

Para todos os modelos ajustados, a Tabela 12 mostra a análise de variância (ANOVA).

Tabela 12. Tabela ANOVA dos Modelos Ajustados de W_{max}

Fonte da Variação	Modelo	Soma Quadrática	GL ⁽¹⁾	Média Quadrática	Índice F
Regressão	Equação 3	1730,03	2	865,01	7,18 ^(a)
	Equação 4	7526,21	2	3763,11	5,84 ^(a)
	Equação 5	279,66	1	279,66	8,38 ^(a)
Residual	Equação 3	602,07	5	120,41	-
	Equação 4	5158,46	8	644,81	-
	Equação 5	200,33	6	33,39	-
Falta de Ajuste	Equação 3	570,09	2	285,05	26,74 ^(b)
	Equação 4	4906,68	6	817,78	6,50 ^(b)
	Equação 5	158,21	3	52,74	3,76 ^(b)
Erro Puro	Equação 3	31,98	3	10,66	-
	Equação 4	251,78	2	125,89	-
	Equação 5	42,12	3	14,04	-
Total	Equação 3	2332,09	7		
	Equação 4	12684,67	10		
	Equação 5	479,99	7		

Equação 3, porcentagem da variação explicada: 74,18; porcentagem da variação explicável: 98,63; Equação 4, porcentagem da variação explicada: 59,33; porcentagem da variação explicável: 98,02; Equação 5, porcentagem da variação explicada: 58,26; porcentagem da variação explicável: 91,22;
⁽¹⁾ GL: graus de liberdade; ^(a) Índice F (regressão/residual); ^(b) Índice F (falta de ajuste/erro puro)

Os valores F calculados (regressão/residual) são maiores que os valores críticos de F ($F_{0,95;2;5}=5,79$, $F_{0,95;2;8}=4,46$ e $F_{0,95;1;6}=5,99$), significando que os modelos são estatisticamente significativos. Porém, como eles não são muito maiores, sendo menos de 10 vezes maiores, esses modelos não devem ser usados para fins preditivos (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010), sendo empregados somente para estudos de W_{max} dentro do intervalo experimental. Além disso, considerando os valores críticos de F (falta de ajuste/erro puro), $F_{0,95;2;3}=9,55$, $F_{0,95;6;2}=19,33$ e $F_{0,95;3;3}=9,28$, há evidência de falta de ajuste para a Equação 3, já que o valor calculado para F é maior que o valor crítico. Já para as Equações 4 e 5, a falta de ajuste não é observada.

Ensaio de intumescimento para hidrogéis de pAAm-co-AS, pAAm-co-AA e pAAm realizados por alguns autores podem resultar em valores maiores para W_{max} , como no trabalho de Brito e colaboradores (2012), em que são apresentados resultados de intumescimento superiores a 1000. Isso se deve a diferenças no grau de reticulação do hidrogel, como observado por Fregolente e Maciel (2012b), sendo que quanto menos reticulante for utilizado, maior será W_{max} . Porém, reduções no teor de reticulante dificultam ou mesmo impossibilitam o manuseio do material e o torna mais frágil, características que o tornaria inadequado para o uso pretendido.

5.3. Caracterização do Hidrogel

5.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Baseando-se no fato de cada ligação química absorver radiação infravermelha em sua faixa particular, as Figuras 12 e 13 mostram os picos observados para um hidrogel de pAAm-co-AS e um de pAAm-co-AA, respectivamente, assim como as imagens dos picos dos monômeros empregados na síntese.

Figura 12. FT-IR para o Hidrogel de pAAM-co-AS

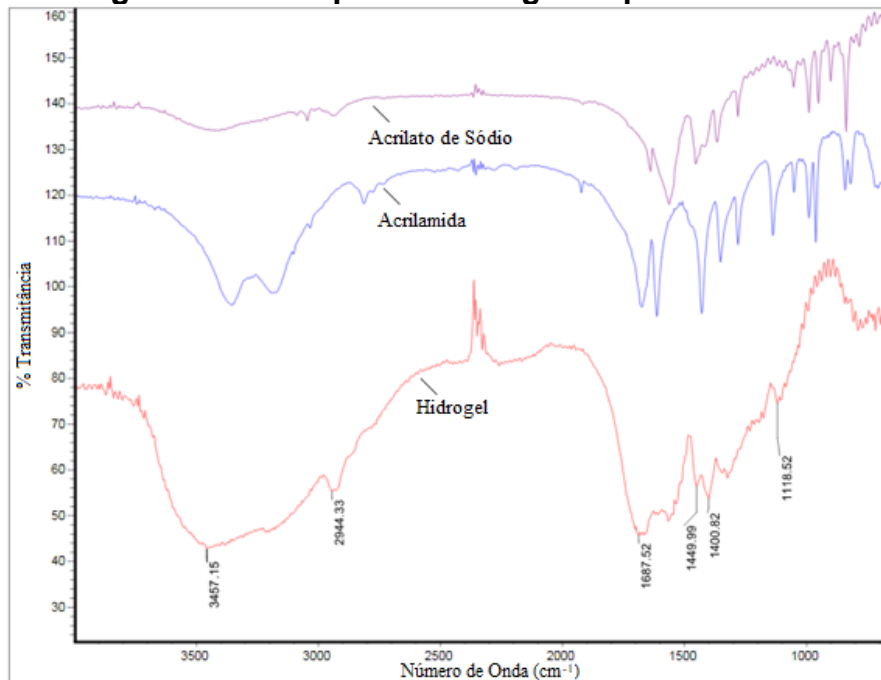
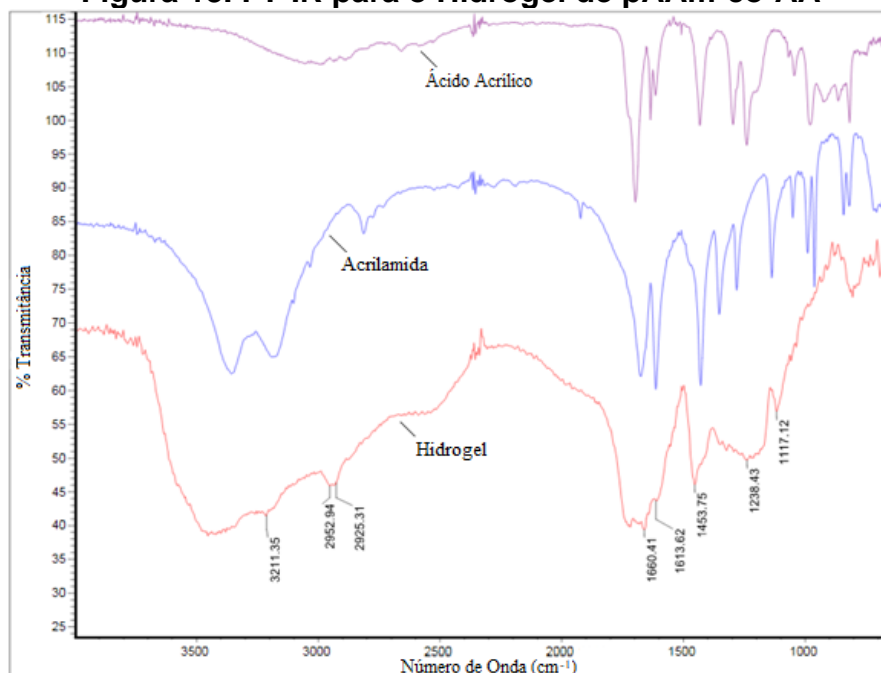


Figura 13. FT-IR para o Hidrogel de pAAM-co-AA



A maioria dos picos observados nos hidrogéis são provenientes de ligações existentes nos monômeros empregados em sua síntese, e tiveram seus números de onda identificados nas Figuras 12 e 13. De especial interesse são os picos devido à ligação $-CH_2-$, pois nenhum monômero isoladamente possui essa ligação, ocorrendo somente após a polimerização, confirmando assim sua ocorrência, e a inexistência de picos de $C=C$, indicando que não há resquícios dos monômeros no produto da reação.

Assim sendo, as Tabelas 13 e 14 atribuem cada pico à sua ligação correspondente no hidrogel (PAVIA, 2009).

Tabela 13. Atribuição dos Picos do Hidrogel de pAAm-co-AS

<u>Número de Onda (cm⁻¹)</u>	<u>Atribuição</u>
3457,15	Umidade, N–H
2944,33	C–H
1687,52	C=O de amida
1449,99	–CH ₂ –
1400,82	C–N de amida primária
1118,52	N–H de amida primária

Tabela 14. Atribuição dos Picos do Hidrogel de pAAm-co-AA

<u>Número de Onda (cm⁻¹)</u>	<u>Atribuição</u>
3453,55	Umidade, N–H
3211,35	O–H de ácido carboxílico
2952,94 e 2925,31	C–H
1660,41	C=O
1453,75	–CH ₂ –
1238,43	C–O de ácido carboxílico
1117,12	N–H de amida primária

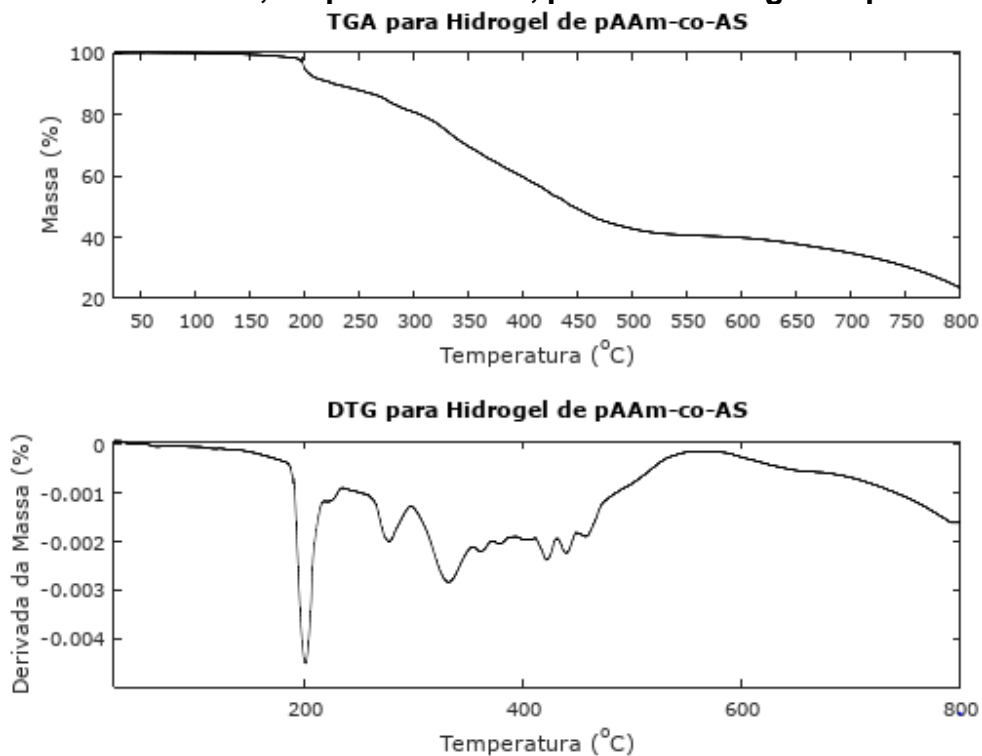
Foi possível observar semelhança entre a análise realizada por FT-IR para o hidrogel de pAAm-co-AS e aquela realizada por Magalhães (2009), assim como entre a análise para o hidrogel de pAAm-co-AA e a realizada por Tomar e colaboradores (2007), fortalecendo a validade da análise realizada.

5.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Foi realizada a análise termogravimétrica com o intuito de verificar a estabilidade térmica dos hidrogéis obtidos, e sua primeira derivada (DTG) foi empregada para melhor visualização dos eventos de perda de massa. Na Figura 14 são mostradas a TGA e a DTG para um hidrogel de pAAm-co-AS. Estas imagens correspondem a uma formulação de ponto central (hidrogel H7), e todas as formulações que utilizaram os mesmos monômeros resultaram em conclusões semelhantes sobre a estabilidade térmica.

A degradação térmica da pAAm-co-AS é um processo complexo (MAURER e HARVEY, 1987). Até 200°C praticamente nenhuma perda mássica é perceptível, e a que ocorre deve-se à pequena umidade no hidrogel seco. Pela DTG, nota-se que a degradação é mais rápida próximo de 200°C, prosseguindo irregularmente e tornando-se mais lenta em cerca de 450°C, sendo tais perdas mássicas atribuídas à decomposição térmica dos grupos laterais dos copolímeros AAm e AS, bem como de parte do reticulante, levando à formação da amônia e outros gases. Em temperaturas mais elevadas ocorre a quebra das cadeias dos copolímeros (LEITÃO et al., 2015).

Figura 14. TGA e DTG, respectivamente, para um Hidrogel de pAAm-co-AS

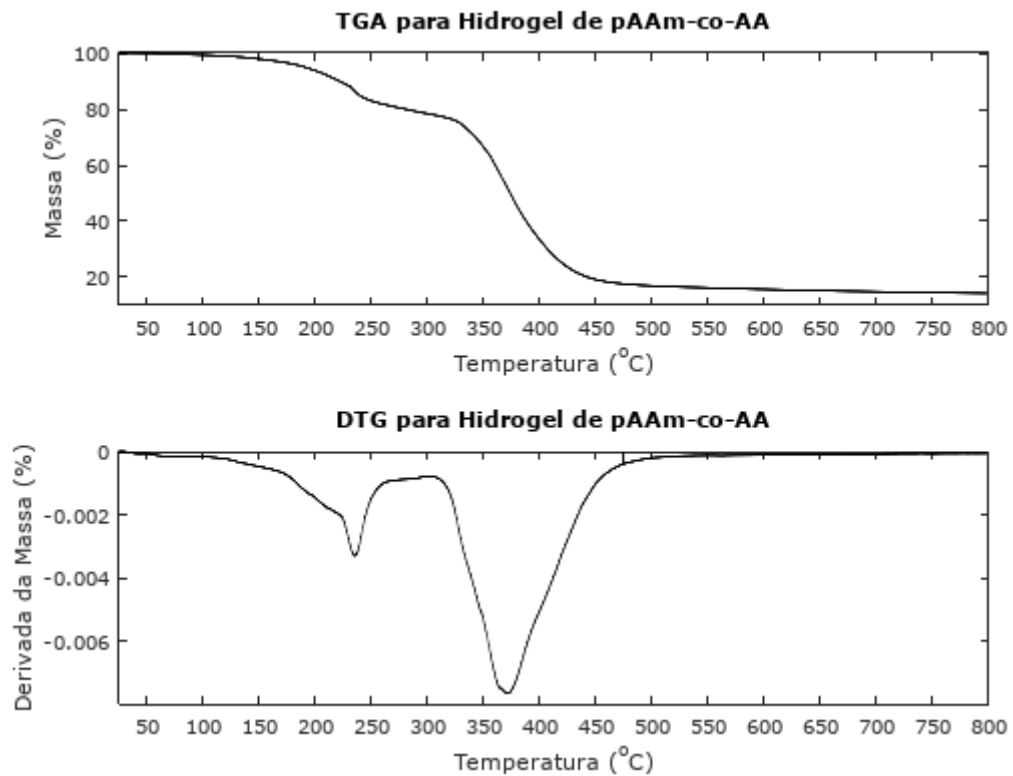


As faixas de temperatura observadas para a degradação de pAAm-co-AS são semelhantes às encontradas por Leitão e colaboradores (2005), corroborando os resultados aqui apresentados. Também foram observadas semelhanças com o trabalho de Leung, Axelson e Van Dyke (1987), ainda que os autores tenham trabalhado somente até 600°C e com polímeros não reticulados.

Já para o hidrogel de pAAm-co-AA, a Figura 15 mostra as curvas de TGA e DTG para o hidrogel de formulação H12. Todas as análises de estabilidade térmica de hidrogéis obtidos utilizando AAm e AA levaram a resultados similares.

Para esse hidrogel, dois eventos são claros: até próximo de 250°C há uma perda de massa devido à evaporação de resquícios de água presente no hidrogel, sendo facilmente visível pelo pico próximo de 240°C na DTG. Entre 320°C e 330°C a degradação do hidrogel se inicia, ocorrendo em um único estágio com pico em torno de 370°C na DTG, mesmo valor encontrado para a temperatura de maior perda mássica por Thakur, Wanchoo e Singh (2011).

Figura 15. TGA e DTG, respectivamente, para um Hidrogel de pAAm-co-AA



A análise de ambos os hidrogéis, de pAAm-co-AS e pAAm-co-AA, demonstra que todas as formulações suportam as temperaturas de processo esperadas (menor que os pontos de ebulição da água e de combustíveis) para a remoção de água de combustíveis líquidos. Ainda assim, como o material possui potencial de tornar-se um produto comercial, é importante conhecer suas propriedades e compreender suas fragilidades ao lidar com temperaturas de operação extremas.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 16 mostra a microscopia eletrônica de varredura de hidrogéis de pAAm, pAAm-co-AS e pAAm-co-AA, ampliados 2500 vezes, quando intumescidos até

atingirem o equilíbrio em água destilada. A Figura 17 refere-se a esses dois últimos hidrogéis, mas secos, ampliados 10000 vezes.

Figura 16. MEV para Hidrogéis de pAAm, pAAm-co-AS e pAAm-co-AA Intumescidos (2500x)

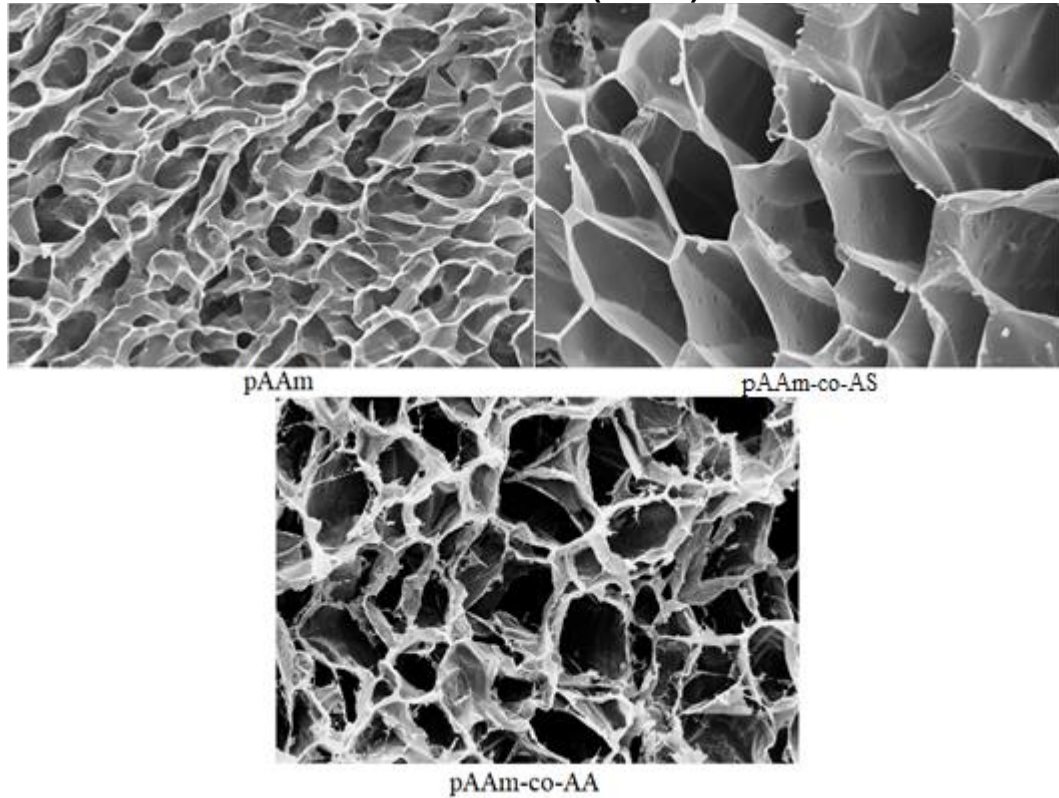
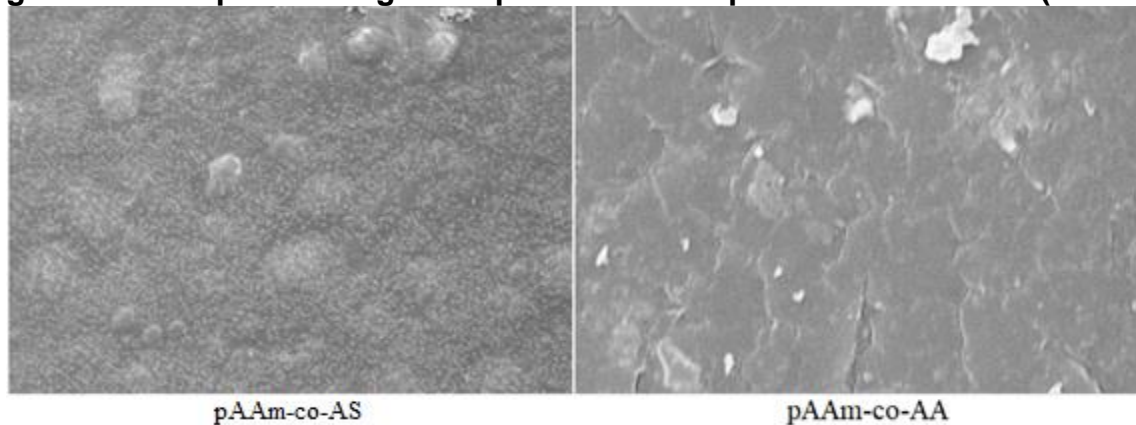


Figura 17. MEV para Hidrogéis de pAAm-co-AS e pAAm-co-AA Secos (10000x)



Comparando-se os hidrogéis secos com os intumescidos, as diferenças são claras: espaços livres, que eram ocupados pela água, existem nos hidrogéis intumescidos, enquanto os secos possuem uma estrutura mais condensada, e poros muito pequenos podem ser vistos somente no hidrogel de pAAm-co-AS. Essa

diferença pode ser relacionada com a consistência dos hidrogéis, pois são rígidos e cristalinos quando secos, e passam a ter um aspecto de gel quando intumescidos.

O tamanho dos espaços livres no interior das estruturas dos hidrogéis quando intumescidos pode ser relacionado com a quantidade de água retida; quanto maior o W_{max} do hidrogel, maiores são os poros. A aparência da estrutura dos hidrogéis também pode ser observada, sendo a de pAAm-co-AS mais regular, enquanto a de AAm é menos regular e a de pAAm-co-AA é muito irregular.

5.4. Remoção de Água de Combustíveis Líquidos

Os resultados da remoção de água de combustíveis líquidos, seguindo a metodologia descrita na seção Materiais e Métodos, são mostrados nessa seção.

5.4.1. Efeito da Formulação

5.4.1.1. Diesel

Os resultados da aplicação dos hidrogéis em meio orgânico para verificar sua capacidade de remover água de diesel são mostrados na Tabela 15, que indica os teores de água das amostras de diesel após 24 horas de contato com os hidrogéis. O teor inicial de água no combustível era de 170 ± 5 ppm e a amostra com o hidrogel de pAAm apresentou um teor final de água de 90 ± 15 ppm.

Tabela 15. Teor de Água em Diesel S10 após 24 horas de contato com Hidrogéis

Hidrogel	Teor de Água (ppm)	Hidrogel	Teor de Água (ppm)
H1	89	H9	94
H2	87	H10	85
H3	101	H11	83
H4	89	H12	82
H5	71	H13	78
H6	68	H14	83
H7	88	H15	81
H8	118	H16	71

Os valores dos teores finais de água foram muito próximos entre si e nenhum efeito estatisticamente significativo foi observado, como mostrado nas Tabelas 16 e 17. Ainda assim, os hidrogéis foram capazes de reduzir

consideravelmente o teor de água, demonstrando sua capacidade de remover água de diesel, sendo os teores de água reduzidos em quantidades desde 30,59% até 59,42%.

Tabela 16. Efeitos no Teor Final de Água em Diesel para Hidrogéis de pAAM-co-AS

Fator	Efeito	Desv. Pad. Erro Puro	t(3)	p	-95% Lim. Con.	+95% Lim. Con.
Média/Interc.	88,9	8,1	11,0	0,00	63,1	114,7
(1) AAm	7,0	22,9	0,3	0,78	-66,0	80,0
(2) AS	-7,0	22,9	-0,3	0,78	-80,0	66,0
1 com 2	-5,0	22,9	-0,2	0,84	-78,0	68,0

Tabela 17. Efeitos no Teor Final de Água em Diesel para Hidrogéis de pAAM-co-AA

Fator	Efeito	Desv. Pad. Erro Puro	t(3)	p	-95% Lim. Con.	+95% Lim. Con.
Média/Interc.	82,1	1,9	44,2	0,00	76,2	88,0
(1) AAm	5,0	5,3	1,0	0,41	-11,7	21,7
(2) AS	7,0	5,3	1,3	0,27	-9,7	23,7
1 com 2	4,0	5,3	0,8	0,50	-12,7	20,7

O uso de hidrogéis para remover água de combustíveis líquidos pode ser particularmente interessante quando comparado a outros métodos comerciais, pois suas matérias-primas, em especial acrilamida, são amplamente utilizados na indústria e possuem reduzido custo, e acredita-se que levaria a menores gastos energéticos. Enquanto outras técnicas necessitam de vácuo ou aquecimento de toda a corrente de combustível para remover água, com o uso dos hidrogéis seria necessário calor somente para remover a água retida por eles, o que também permitiria o reuso do material. Além disso, nenhuma degradação do material ou redução em sua capacidade de remover água de combustíveis foram notadas durante o tempo dos estudos.

5.4.1.2. Biodiesel

Os resultados da aplicação dos hidrogéis do planejamento experimental para a remoção de água do biodiesel doado ao grupo são apresentados na Tabela 18. Nela são apresentados os teores de água nas amostras do combustível, após 24 horas de contato com os hidrogéis. O teor inicial de água no combustível era de 2583

± 6 ppm e a amostra com o hidrogel de pAAm apresentou um teor final de água de 1770 ± 24 ppm.

Tabela 18. Teor de Água em Biodiesel após 24h de contato com Hidrogéis

Hidrogel	Teor de Água (ppm)	Hidrogel	Teor de Água (ppm)
H1	1468	H9	1886
H2	1206	H10	1680
H3	1493	H11	1768
H4	1402	H12	1787
H5	1443	H13	1782
H6	1467	H14	1798
H7	1411	H15	1839
H8	1479	H16	1837

A maior redução foi observada em H2, a formulação que continha a maior proporção de AS/AAm durante a síntese, algo esperado, já que o AS proporciona uma maior afinidade pela água ao hidrogel, e havia suficiente espaço disponível no interior do hidrogel (ou seja, situação em que as forças resistivas à difusão da água são desprezíveis), pois uma quantidade muito pequena de água é retida nesse experimento. Além disso, enquanto o uso de AS elevou as capacidades de remoção de água dos hidrogéis, os resultados com o uso de AA não mostraram uma melhora notável, quando comparados com o hidrogel de pAAm. Os efeitos no teor final de água para os hidrogéis de pAAm-co-AS são mostrados na Tabela 19, e para os de pAAm-co-AA na Tabela 20.

Tabela 19. Efeitos no Teor Final de Água em Biodiesel para Hidrogéis de pAAm-co-AS

Fator	Efeito	Desv. Pad. Erro Puro	t(3)	p	-95% Lim. Con.	+95% Lim. Con.
Média/Interc.	1421,1	10,6	134,0	0,00	1387,4	1454,9
(1) AAm	176,5	30,0	5,9	0,01	81,0	272,0
(2) AS	-110,5	30,0	-3,7	0,03	-206,0	-15,0
1 com 2	85,5	30,0	2,9	0,07	-10,0	181,0

Tabela 20. Efeitos no Teor Final de Água em Biodiesel para Hidrogéis de pAAm-co-AA

Fator	Efeito	Desv. Pad. Erro Puro	t(3)	p	-95% Lim. Con.	+95% Lim. Con.
Média/Interc.	1797,1	10,1	178,5	0,00	1765,1	1829,2
(1) AAm	93,5	28,5	3,3	0,05	2,9	184,1
(2) AA	5,5	28,5	0,2	0,86	-85,1	96,1
1 com 2	112,5	28,5	3,9	0,03	21,9	203,1

O efeito de maiores quantidades de AS resultarem em menor teor final de água (efeito negativo) foi esperado, devido à sua afinidade pela água e já notado no hidrogel H2. O efeito da quantidade de AAm, por outro lado, foi positivo, o que é compreensível considerando-se que um maior uso de um monômero menos higroscópico que AS resultaria em menores reduções (e maiores valores) no teor de água em biodiesel. Considerando-se os efeitos significativos, a Equação 6 foi obtida para o teor final de água em biodiesel.

$$y_i = 1421,1 + 88,25 \cdot AAm - 55,25 \cdot AS \quad (6)$$

Para os hidrogéis contendo AA, todos os efeitos encontrados foram positivos, e o teor de AAm e a interação entre os dois parâmetros foi significativa com 95% de confiança. Equação 7 pode ser obtida considerando esses efeitos, para o teor final de água em biodiesel.

$$y_i = 1797,1 + 46,75 \cdot AAm + 56,25 \cdot AAm \cdot AA \quad (7)$$

Para todos os modelos ajustados, a Tabela 21 mostra a ANOVA.

O valor calculado de F (regressão/residual) é maior que o valor crítico de F ($F_{0,95;3;4}=6,59$) para a Equação 6, significando que o modelo é estatisticamente significativo, mas havendo pouca diferença entre eles (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2010), o modelo não deve ser utilizado para fins preditivos, e sendo empregado apenas no intervalo estudado. Para a Equação 7, o valor do F crítico é maior, e o modelo não pode ser considerado estatisticamente significativo. Já os valores de F (falta de ajuste/erro puro) calculados são menores que o valor crítico de F ($F_{0,95;1;3}=10,13$), e assim sendo, não há evidência de falta de ajuste.

Tabela 21. Tabela ANOVA para os Modelos Ajustados do Teor de Água em Biodiesel

Fonte da Variação	Modelo	Soma Quadrática	GL ⁽¹⁾	Média Quadrática	Índice F
Regressão	Equação 6	50672,75	3	16890,92	7,21 ^(a)
	Equação 7	21428,75	3	7142,92	6,06 ^(a)
Residual	Equação 6	9370,12	4	2342,53	-
	Equação 7	4712,13	4	1178,03	-
Falta de Ajuste	Equação 6	6670,12	1	6670,12	7,41 ^(b)
	Equação 7	2278,13	1	2278,13	2,81 ^(b)
Erro Puro	Equação 6	2700,00	3	900,00	-
	Equação 7	2434,00	3	811,33	-
Total	Equação 6	60042,87	7		
	Equação 7	26140,88	7		

Equação 6, porcentagem da variação explicada: 84,39; porcentagem da variação explicável: 95,50.

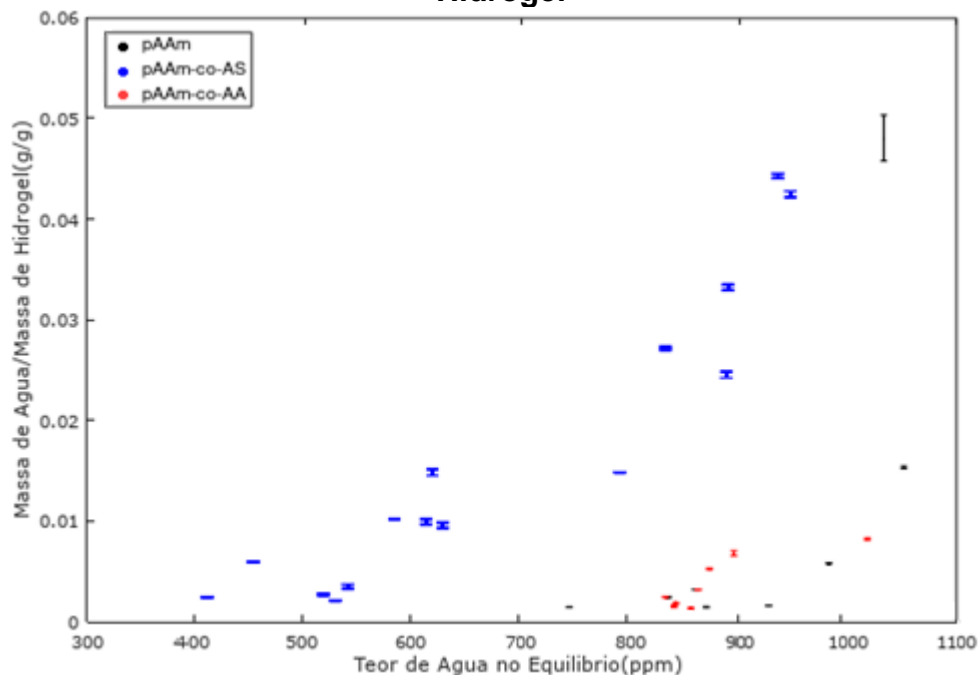
Equação 7, porcentagem da variação explicada: 81,97; porcentagem da variação explicável: 90,69.

(1) GL: graus de liberdade; (a) Índice F (regressão/residual); (b) Índice F (falta de ajuste/erro puro)

5.4.2. Influência da Quantidade de Hidrogel

Para o experimento com o biodiesel sintetizado pelo grupo ($1514 \pm 3\text{ppm}$ de água), variando-se a massa utilizada de hidrogel, a Figura 18 contém os resultados de remoção de água.

Figura 18. Teor de Água no Equilíbrio no Biodiesel vs Massa de Água/Massa de Hidrogel



Os pontos mais à direita no gráfico da Figura 18 referem-se aos frascos com menores massas dos hidrogéis, o que coincide com as menores reduções no teor

de água. Estes são os pontos com a maior retenção de água por massa de hidrogel, compreensível por haver água solubilizada que poderia migrar para o hidrogel, sem haver um excesso de hidrogel.

Nesse gráfico, a influência da composição dos polímeros é especialmente chamativa: para pAAm, uma maior massa de hidrogel é necessária para reduções significantes no teor de água, e, ainda assim, resulta em maiores concentrações de água (menores remoções) do que quando acrilato de sódio é parte da composição.

As composições de pAAm-co-AS já vinham se mostrando as mais promissoras em termos de redução da água solubilizada nos combustíveis, e a utilizada nesse experimento destacou-se das demais: cerca de 0,80 g de hidrogel foi utilizada no ponto de menor teor de água, enquanto que os menores resultados com pAAm-co-AA e pAAm foram obtidos ao empregar 1,35 g e 1,24 g desses hidrogéis, respectivamente. Adicionalmente, foram necessárias massas reduzidas de pAAm-co-AS (cerca de 0,100 g) para o teor final de água assemelhar-se aos melhores resultados dos outros dois hidrogéis, demonstrando sua maior afinidade por água.

As melhores remoções ao utilizar o hidrogel de pAAm-co-AA não são muito diferentes daquelas ao utilizar somente o hidrogel de pAAm, algo que também havia sido observado no experimento utilizando o biodiesel doado, porém, percebeu-se que uma menor massa do hidrogel de pAAm-co-AA foi necessária para que ocorressem maiores reduções no teor de água. Empregar uma massa maior de qualquer um dos hidrogéis não mostrou reduções perceptíveis no teor de água no biodiesel.

O teor mínimo de água no combustível estipulado por algumas normas, de 500ppm, foi atingido ao empregar o hidrogel de pAAm-co-AS, e resultados ainda melhores seriam obtidos em composições menos hidrofílicas de biodiesel. Dessa forma, os resultados mostram que o material é adequado para os usos pretendidos.

6. Conclusão

O propósito desse trabalho foi o desenvolvimento de um material altamente hidrofílico, capaz de remover água de combustíveis líquidos, e os hidrogéis foram adequados para essa função, sendo práticos, capazes de remover água em todas

suas formas, de fácil regeneração e reuso, não corrosivo e de reduzido custo energético.

A caracterização pretendida para os hidrogéis foi desenvolvida com êxito, e experimentos adicionais foram realizados para um melhor entendimento do grau de intumescimento. Foi demonstrado que a afinidade pela água do material não é o único parâmetro a afetar o intumescimento máximo, pois usos de maiores concentrações de um monômero mais hidrofílico durante a síntese não necessariamente resultaram em maiores valores de W_{max} . Enquanto por um lado a capacidade de remoção pode ser elevada com maiores teores de AS durante a síntese, por outro a redução em W_{max} significaria uma maior necessidade em regenerar e secar o polímero. Através de MEV, o tamanho dos poros no interior do material foi relacionado à quantidade de água retida.

As ligações químicas características do material sintetizado foram observadas através de FT-IR e os sinais das ligações $-CH_2-$ confirmaram a ocorrência da polimerização, já que nenhum monômero isolado possui esta ligação, e a ausência de $C=C$ indica que todo o monômero presente na solução reagiu. Além disso, os resultados da estabilidade térmica demonstraram que, sob as condições de processo esperadas, o material não sofrerá degradação térmica.

No tocante ao uso em remoção de água de combustíveis líquidos, os hidrogéis foram eficientes em reduzir o teor de água tanto de diesel quando de biodiesel, mesmo quando estes possuíam reduzidas concentrações, e para ambos os combustíveis os teores legais foram atingidos. Os resultados do grau de intumescimento, com valores chegando a até 238, indicam que o hidrogel não necessitará ser regenerado com frequência, quando de sua aplicação (especialmente nesse caso, em que é empregado para remover água na faixa de ppm). Dessa forma, pretende-se empregá-los no desenvolvimento de processos e equipamentos, e estudos têm sido desenvolvidos pelo grupo nesse sentido. Além da aplicação demonstrada, os hidrogéis podem ser capazes de reduzir o teor de água de outros combustíveis ou meios orgânicos e tal capacidade poderá ser investigada.

Foi depositado um pedido de certificado de adição de patente junto ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), sob o número BR 13 2019 014884

4, referente ao trabalho aqui apresentado. Esse pedido é uma adição à patente de Wolf Maciel e Fregolente (2013).

7. Trabalhos Futuros

Levando-se em conta o potencial já demonstrado dos hidrogéis para remoção de água em combustíveis, pretende-se aplicá-los também em outros meios orgânicos, especificamente em óleos lubrificantes, com o desenvolvimento de filtros para serem aplicados durante o processamento ou uso desses óleos lubrificantes. Tal estudo fará parte do trabalho de doutorado do autor.

Estudos de remoção de água em querosene de aviação tem sido desenvolvidos pelo grupo de pesquisa, assim como avaliações da remoção de água em etanol, o que seria de especial interesse considerando a ocorrência do azeótropo água-etanol, ainda que a afinidade entre eles venha se mostrando um desafio. Dessa forma, pretende-se ampliar a gama de combustíveis em que o material poderia ser aplicado.

Outros monômeros poderão ser estudados a fim do material obter características que seriam necessárias nas aplicações futuramente desenvolvidas e no projeto de equipamentos, e outros ensaios, como de resistência mecânica, aderência em superfícies (relevante para leitos recobertos com hidrogel) e estudo da capacidade de regeneração do hidrogel serão desenvolvidos.

8. Referências Bibliográficas

AHMED, E. M. *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review*, Journal of Advanced Research, 6, p. 105-121, 2015. DOI: j.jare.2013.07.006.

ALVES, T.V.G. *Obtenção e Caracterização de Hidrogéis de Poliacrilamida-cometilcelulose como Sistemas Carreadores de Cloridrato de Propranolol*, Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Instituto de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Pará, Belém (PA), 2011.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, *Resolução ANP nº 30*, de 23.06.2016, 2016, DOU: 24.06.2016

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, *Percentual Obrigatório de Biodiesel passa para 10%*, 2019, Disponível em: <www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10>.

AOUADA, F. A., *Síntese e Caracterização de Hidrogéis de Poliacrilamida e Metilcelulose para Liberação Controlada de Pesticidas*, Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), 2009.

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

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

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, 4th. ed., Bookman, Porto Alegre, 2010.

BEMMELEN, J. M., *Der Hydrogel und das kristallinische Hydrat des Kupferoxydes*, *Zeitschr f Chem und Ind der Kolloide*, 1, p. 213-214, 1907, DOI: 10.1007/BF01830147.

BRASIL, *Lei nº 13263, de 23 de março de 2016*, Brasília, DF, Março 2016. Disponível em: <<https://presrepublica.jusbrasil.com.br/legislacao/317274073/lei-13263-16>>. Acessado em 22 de maio de 2019.

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.

BREUER, G.; EVERS, W. A.; DE VREE, J. H.; KLEINEGRIS, D. M.; MARTENS, D. E.; WIJFFELS, R. H.; LAMERS, P. P, *Journal of Visualized Experiments*, 80. DOI: 10.3791/50628, 2013.

BRITO, C. W. Q.; RODRIGUES, F. H. A.; FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D.; RICARDO, N. M. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; MUNIZ, E. C.; *Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro*, *Química Nova*, 36 (1), 2012, DOI: 10.1590/S0100-40422013000100008.

BRUTTEL, P.; SCHILINK R. *Water Determination by Karl Fischer Titration*, Metrohm Monograph 8.026.5013, Metrohm Ltd., Herisau (Suíça), 2006.

BUCHHOLZ, F. L., *Superabsorbent Polymers: An Idea Whose Time Has Come*, *Journal of Chemical Education*, 73, p. 512-515, 1996, DOI: 10.1021/ed073p512.

DAYAL, U.; MEHTA, S. K.; CHOUDHARY, M. S.; JAIN, R. C. *Synthesis of Acrylic Superabsorbents*, *Journal of Macromolecular Science Part C, Polymer Reviews*, 39, p. 507-525, 1999 DOI: 10.1081/MC-100101426.

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.

DRAPCHO, C. M.; NHUAN, N. P.; WALKER, T.H. *Biofuels Engineering Process Technology*, McGraw-Hill, ISBN 978-0-07-148749-8, 2008.

EN 590, *Automotive Fuels – Diesel – Requirements and Test Methods*, CEN (Comitê Europeu para Normatização), 2009.

EN 14103, *Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl esters content*, CEN (Comitê Europeu para Normatização), 2015.

EN 14105, *Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents*, CEN (Comitê Europeu para Normatização), 2011.

EN 14214, *Automotive fuels - Methyl Esters (FAME) for diesel engines and heating applications - Requirements and test methods*, CEN (Comitê Europeu para Normatização), 2019.

FAN, J. B.; SONG, Y.; WANG, S.; MENG J.; YANG G.; GUO, X.; FENG, L.; JIANG, L. *Directly Coating Hydrogel on Filter Paper for Effective Oil–Water Separation in Highly Acidic, Alkaline, and Salty Environment*. *Advanced Functional Materials*, 25, p. 5368–5375, 2015.

FREGOLENTE, P. B. L.; FREGOLENTE, L. V.; MACIEL, M. R. W. *Water Content in Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, p.1817-1821, 2012a.

FREGOLENTE, P. B. L.; MACIEL, M. R. W. *Water absorbing material to removal water from biodiesel and diesel*. *Procedia Engineering* 42, p. 1983-1988, 2012b.

FREGOLENTE, P. B. L.; WOLF MACIEL, M. R.; OLIVEIRA, L. S.; *Removal of Water Content From Biodiesel and Diesel Fuel Using Hydrogel Adsorbents*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 32, no.4, p.895-901, October-December, 2015.

GIAKOUMIS, E. *Alternative Fuels Research Progress*, Chapter: An insight into biodiesel physico-chemical properties and exhaust emissions based on statistical elaboration of experimental data. International Energy and Environment Foundation, 2013.

GONZÁLEZ-DELGADO, A. D., BARAJAS-SOLANO, A. F., PERALTA-RUIZ, Y. Y. *Microalgae Immobilization Using Hydrogels for Environmental Applications: Study of Transient Photopolymerization*, *Chemical Engineering Transactions*, 47, 2016, DOI: 10.3303/CET1647077.

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

HE, B. B.; THOMPSON, J. C.; ROUTT, D. W.; VAN GERPEN, J. H. *Moisture Absorption in Biodiesel and its Petro-diesel Blends*. *Apl. Eng. Agric.*, 23, p. 71-76, 2007.

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 31 (2), 2013.

LEITÃO, R. C. F.; MOURA, C. P.; SILVA, L. R. D.; RICARDO, N. M. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; MUNIZ, E. C.; FAJARDO, A. R.; RODRIGUES, F. H. A. *Novel Superabsorbent Hydrogel Composite Based on Poly(acrylamide-co-acrylate)/nontronite: Characterization and Swelling Performance*, Química Nova, 38 (3), 2015, DOI: 10.5935/0100-4042.20150008.

LEUNG, W. M.; AXELSON, D. E.; VAN DYKE, J. D. Thermal Degradation of Polyacrilamide and Poly(acrylamide-co-acrylate), Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 25, p. 1825-1846, 1987, DOI: 10.1002/pola.1987.080250711

MAGALHÃES, A. S. G., Síntese e Caracterização de Hidrogéis Superabsorventes à Base de Acrilamida e Acrilato de Sódio, Tese (Doutorado), Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, 2009.

MAURER, J. J.; HARVEY, G. D., Thermal Degradation Characteristics of Poly(acrylamide-co-acrylic acid) and Poly(acrylamide-co-sodium acrylate) Copolymers, Thermochemica Acta, 121, 1987, DOI: 10.1016/0040-6031(87)80180-6.

McCOMB, J. P. *A Metagenomic Analysis of Microbial Contamination in Aviation Fuels*, Thesis, Air Force Institute of Technology, 2009.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. *Thermal Analysis of Polymers. Fundamentals and Applications*. Canada: John Wiley & Sons, 2009.

MENDONÇA, T.G.; URBANO, V. R.; PERES, J. G.; SOUZA, C. F.; *Hidrogel como alternativa no aumento da capacidade de armazenamento de água no solo*, Water Resources and Irrigation Management, 2, 2013.

METALSINTER, *Medição de Contaminação em Combustíveis*. Disponível em: <http://www.metalsinter.com.br/metalsinter/html/Artigo_Richard.htm>. Acessado em 12 de maio de 2018.

MOURA, M. R. *Caracterização de matriz polimérica de hidrogel termosensível sintetizada a partir de alginato- Ca^{2+} e poli(N-isopropil acrilamida), do tipo IPN e semi-IPN*, Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá (PR), 2005.

NUR, H.; SNOWDEN, M. J.; CORNELIUS, V. J.; MITCHELL, J. C.; HARVEY, P. J.; BENÉE, L. S. *Colloidal Microgel in Removal of Water from Biodiesel*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 335, 133-137, 2009.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introduction to Spectroscopy*, Chapter 2, BROOKS/COLE, 4th edition, 2009.

PEPPAS, N. A.; HILT, J. Z.; KHADEMHOSEINI, A.; LANGER, R. *Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology*, *Advanced Materials*, 18, 2006, DOI: 10.1002/adma.200501612.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A., *A Simple Equation for Description of Solute Release II. Fickian and Anomalous from Swellable Devices*. *Journal of Controlled Release*, 5 (1), 37-42, 1987, DOI: 10.1016/0168-3659(87)90035-6..

SCHLEICHER, T.; WERKMEISTER, R.; RUSS, W.; MEYER-PITTRUFF, R. *Microbiological stability of biodiesel–diesel-mixtures*, *Bioresource Technology*, 100 (2), p. 724–730, 2009, DOI: 10.1016/j.biortech.2008.07.029.

SERRA, L.; DOMÉNECH, J.; PEPPAS, N. A., *Drug Transport Mechanisms and Release Kinetics from Molecularly Designed Poly(acrylic acid-g-ethylene glycol) Hydrogels*, *Biomaterials*, 27 (31), 2006, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.06.011.

SHIMOMURA, T.; NAMBA, T., *Preparation and Application of High-Performance Superabsorbent Polymers*, em *Superabsorbent Polymers*, Chapter 9, p. 112-127, 1994, DOI: 10.1021/bk-1994-0573.ch009.

SILVA, F.P. *Síntese e Caracterização de Hidrogéis de poli[(N-isopropilacrilamida)-co-(ácido metacrílico)] e sua Aplicação como Sistemas de Liberação Controlada de Medicamentos*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

SØRESEN, G.; PEDERSEN, D. V.; NØRGAARD, A. K.; SØRENSEN, K. B.; NYGAARD, D. *Microbial Growth Studies in Biodiesel Blends*, Bioresource Technology, p. 5259-5264, 2011.

STATSOFT, Inc. STATISTICA (data analysis software system), version 10.0 (2011).

THAKUR, A.; WANCHOO, R.; SINGH, P. *Hydrogels of Poly(acrylamide-co-acrylic acid): In-vitro Study on Release of Gentamicin Sulfate*, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 25(4), 2011.

TOMAR, R. S.; GUPTA, I.; SINGHAL, R.; NAGPAL A. K. *Synthesis of poly(acrylamide-co-acrylic acid)- based super-absorbent hydrogels by gamma radiation: study of swelling behaviour and network parameters*, Designed Monomers and Polymers, 10 (1), 49-66, 2007, DOI: 10.1163/156855507779763685.

WOLF MACIEL, M. R.; FREGOLENTE, P. B. L. *Processo de Remoção de Água Solúvel e/ou Emulsionada de Combustíveis Líquidos; Material Absorvente a Base de Homopolímero Aperfeiçoado; Processo de Regeneração do Material Absorvente e Dispositivo para Remoção de Água Solúvel e/ou Emulsionada de Combustíveis Líquidos* (patente), BR PI 1105337-2 A2, data de depósito: 20/12/2011, data da publicação: 10/10/2013.

XUE, Z.; WANG, S.; LIN, L.; CHEN, L.; LIU, M.; FENG, L.; JIANG, L. *A Novel Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Hydrogel-Coated Mesh for Oil/Water Separation*, Advanced Materials 23, p. 4270-4273, 2011.