

# Tecnologia para Remoção de Água Livre em Tanques de Armazenamento de Diesel/Biodiesel

Patricia B. L. Fregolente<sup>1\*</sup>, Maely P. Martins<sup>1</sup>, Zaida J. Aguila<sup>1</sup>, Leonardo V. Fregolente<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitário Salesiano de São Paulo, UNISAL, Brasil, \*patricia.fregolente@sj.unisal.br

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

*Abstract— The main objective of studying polyacrylamide and poly (acrylamide -co- sodium acrylate) hydrogels is the application of them in removing water content of liquid fuels, like diesel and biodiesel. The presence of water in fuels causes biological growth in storage tanks. This fact could lead to corrosion of metals (especially iron and steel), formation of sludge and slime, thereby causing blockage of fuel filters and fuel lines, which could in turn damage vehicle fuel injection system. Previous studies have shown the effectiveness of polyacrylamide hydrogels materials in removal water content present in diesel and biodiesel samples. The swelling degree of polyacrylamide hydrogel was about 15 (increasing of 15 times its dry weigh). Even with low swelling, compared to new hydrogels, its application for water removal was very effective. Moreover, new hydrogels synthesized with sodium acrylate and acrylamide obtained a swelling degree (weight of the swollen sample to that of the dry sample) of 140, much higher than the previous one. Swelling degree results demonstrated that the presence of acrylate sodium within hydrogels improves water-uptake due to the increase in hydrophilicity.*

*Keywords—Hydrogels, biodiesel, diesel, water content, storage tanks.*

## I. INTRODUÇÃO

Derivado diretamente do petróleo, o óleo diesel é um combustível fóssil, constituído por hidrocarbonetos. Utilizado para o abastecimento de veículos, esse combustível possui a característica de absorver água da atmosfera e dependendo das condições de temperatura, a água pode ser decantada. A presença de água no diesel, ou mesmo no biodiesel de origem vegetal ou animal, pode ser dar de duas formas básicas tais água solúvel, quando a porção de água é capaz de estar solubilizada no diesel e/ou biodiesel dependendo das condições de temperatura e água livre, quando a água não se mistura com o diesel e/ou biodiesel aparecendo fases distintas separando-se e decantando-se. [1, 2, 3]. O diesel nunca estará isento da presença de água livre, pois o mesmo absorve água do próprio ar durante o armazenamento e o transporte. O biodiesel, ainda, apresenta uma cadeia molecular mais propícia a reter água do ambiente. De acordo com Metalsinter (2016), no diesel, a água livre encontra-se em uma fase líquida completamente distinta do óleo. Como a água tem uma densidade maior do que o diesel, com a influência da gravidade ela tende a separar-se formando uma camada inferior, enquanto o diesel ocupa a parte superior.

Os tanques que transportam e armazenam o diesel estão expostos a graves problemas internos. Problemas esses que estão diretamente ligados a presença de água no combustível diesel e/ou biodiesel. A origem da água dentro dos tanque pode ocorrer de várias formas: devido ao ar que entra através

do bocal de respiração dos caminhões tanques, da condensação nas paredes dos tanques ou mesmo devido a água de chuva. Quando o diesel está em etapa de transporte ou até mesmo de armazenamento a água encontrada nele promove corrosão nos tanques e o crescimento de microrganismos que se alimentam do próprio diesel. Esses microrganismos além de utilizarem o diesel como alimento, eles ainda produzem ácidos que atacam as paredes dos tanques, causando a formação da chamada “borra do diesel”, também denominada “sedimento biológico” [3].

Em consequência disso, os tanques acabam perdendo sua real validade, pois todos os agentes que atacam o mesmo, acabam tornando-o impróprio para o uso antes mesmo de sua vida útil chegar ao fim. Os tanques normalmente são construídos de aço-carbono e por esse motivo eles enferrujam com o uso, porém a corrosão relacionada a água com o passar do tempo vai formando camadas de ferrugem, que acabam tomando conta do tanque, logo eles acabam se soltando e se misturando com o diesel, se tornando parte desse combustível e assim prejudicando drasticamente sua qualidade [4]. Atualmente encontramos em postos de combustíveis ao lado da bomba de diesel filtros separadores, que tem como principal objetivo remover a água emulsificada e dissolvida do diesel. Esses separadores ajudam a evitar a problemas dentro dos motores devido a presença de água, porém não a separam totalmente do diesel mas evitam que os danos internos no automóvel não se agravem [2].

Outra solução para redução de quantidade de água, ou até mesmo evitar a deposição de água livre no fundo de tanques, para melhor aproveitamento do diesel, seria o uso de hidrogéis poliméricos adsorventes, que vem sendo pesquisados e estudados de maneira a torná-los completamente eficazes para a solução desse problema [5]. O uso deles seria de extrema importância e necessidade, pois esses hidrogéis possuem capacidades adsorvedoras, que reteriam a água e evitariam que ela se depositasse ou decantasse no fundo dos tanques de armazenamento.

### A. HIDROGÉIS

Quimicamente falando os hidrogéis são estruturas tridimensionais formadas por cadeias poliméricas hidrofílicas, capazes de absorverem grandes quantidades de água sem deformarem sua estrutura. São utilizados principalmente na área médica, porém a utilização do mesmo vem crescendo cada vez mais, como na área de cosméticos, agricultura, purificação de água, entre outros [6, 7]. Sua resistência mecânica e seu grau de inchamento, que são denominados

como suas propriedades físicas, dependem totalmente de sua densidade de reticulação. Já suas propriedades químicas são determinadas pela sua cadeia polimérica, suas cadeias laterais e agentes reticulantes [6].

Como dito anteriormente, o hidrogel possui grande capacidade para absorção de água e a mesma pode ser dividida em duas classes “água ligada” e “água livre”. O que ocorre é que quando um hidrogel absorve água, as primeiras moléculas a se penetrarem na estrutura hidratam os grupos mais hidrofílicos, sendo estas chamadas de “água de ligação primária”. Quando esses grupos hidrofílicos já estão hidratados a rede polimérica do hidrogel incha, expondo os grupos hidrofóbicos que irão interagir com a água, sendo a mesma denominada “água de ligação secundária”. Quando essas duas ligações estão juntas, são chamadas de “água total de ligação”. Após os grupos, hidrofílicos e hidrofóbicos, interagirem com as moléculas de água, a rede absorve mais água devido às forças osmóticas que vão direto a diluição infinita. As ligações cruzadas que ocorrem nessa reação resistem a esse inchamento adicional, levando-a a uma força de reação da rede polimérica. Assim os hidrogéis atingem um equilíbrio de intumescimento [6].

A capacidade de adsorver grandes quantidades de água no interior de redes poliméricas e a capacidade de liberar a água adsorvida voltando à forma original é uma propriedade única dos hidrogéis. Desse modo, a utilização de hidrogéis hidrofílicos como adsorvedores de água de diesel e/ou biodiesel, ou a mistura destes é interessante do ponto de vista científico e industrial. Em sua pesquisa, Nur (2009) sintetizou microgéis de PNIPAAm e PNIPAAm com outros polímeros com diferentes características como polaridade e hidrofiliicidade com o propósito de remover água do biodiesel. A síntese de microgéis foi realizada através de reação de polimerização por emulsão para obter diretamente os microgéis reticulados. A partir de uma amostra de biodiesel contendo 1800 ppm de água, microgéis de homopolímero PNIPAAm reduziram a água presente no biodiesel para uma quantidade menor que 500 ppm de água [8].

Fregolente et al. (2015) em pesquisa prévia obteve resultados satisfatórios quanto à remoção de água livre e solúvel de combustíveis diesel, biodiesel e misturas destes utilizando hidrogéis sintetizados de poliacrilamida [5].

### B. ESPECIFICAÇÕES DOS TANQUES

As especificações dos tanques de combustíveis são muitas e para sua construção seja segura é necessário que seja seguido as normas NBR 13312 “Posto de Serviço – Construção de tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono” se o tanque obtiver parede simples e a NBR 13785 “Posto de Serviço – Construção de um tanque atmosférico de parede dupla, jaquetado”, se o tanque obtiver parede dupla. Os

tanques devem ser construídos atendendo as capacidades nominais de 15.000 L, 30.000L e 60.000L [9].

De acordo com a NBR 16161:2015 - Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis, é apresentado na tabela 1 todas as especificações dos tanques.

TABELA I  
CAPACIDADE E DIMENSÕES DOS TANQUES

Capacidade Nominal (L)	Diâmetro Nominal Interno (mm)	Comprimento Nominal do tanque (mm)	Espessura Nominal do tampo e do costado (mm)	Massa Teórica (kg)
15000	1910	5400	4,76	1600
15000 (1)	1910	5400	4,76	1900
30000	2549	6000	6,35	3200
30000 (2)	2549	6000	6,35	3600
30000 (3)	2549	6000	6,35	4000
60000	2549	12000	6,35	6400
60000 (4)	2549	12000	6,35	6800
60000 (5)	2549	12000	6,35	7200
60000 (6)	2549	12000	6,35	7600

(1) – Dois compartimentos de 7.500 L

(2) – Dois compartimentos de 15.000 L ou de 10.000 L e um de 20.000 L

(3) – Três compartimentos de 10.000 L

(4) – Dois compartimentos de 30.000 L

(5) – Três compartimentos de 20.000 L

(6) – Quatro compartimentos de 15.000 L

As especificações dos tanques são importantes pois nos permite um planejamento de como o material será aportado nos tanques e as dimensões reais que a manta polimérica proposta neste trabalho deve apresentar.

## II. OBJETIVOS

A pesquisa visa estudar uma forma de remover água livre ou mesmo evitar a deposição de água encontrada nos tanques de armazenamento e transporte de óleo diesel através do uso de hidrogéis. É preciso estabelecer uma metodologia de aporte do material nos tanques, retirada e limpeza para posterior utilização. Para isso, este trabalho inicial tem por objetivo a aplicação direta dos hidrogéis para remoção de água de reservatório de combustível através do desenvolvimento de uma manta polimérica contendo estes materiais sintetizados.

## III. METODOLOGIA

### A. MATERIAIS

Para a síntese dos hidrogéis foram empregados monômeros acrilamida (AAM) e acrilato de sódio (AS) tendo como reticulante o metileno-*bis*-acrilamida (MBAAM) e

**Digital Object Identifier:** (to be inserted by LACCEI).

**ISSN, ISBN:** (to be inserted by LACCEI).

catalisador químico o persulfato de sódio (PS). Amostras de diesel S50 (diesel com baixa concentração de enxofre) e biodiesel utilizado comercialmente no Brasil (composto de 90% de ésteres de óleo de soja e 10% de ésteres de gordura animal) foram cedidos pela REPLAN-Petrobrás.

### B. SÍNTESE DE HIDROGÉIS

Os hidrogéis obtidos em pesquisa prévia foram sintetizados por uma Catálise Homogênea. Os hidrogéis de poli(acrilamida) (PAAm) foram obtidos por meio da reação de polimerização química via radical livre do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo agente reticulante N', N-metileno-bis-acrilamida (MBAAm). O catalisador utilizado será N, N, N', N'- tetrametil etilendiamina (TEMED). PS foi utilizado como iniciador da reação de polimerização. Depois de preparada a mistura, N<sub>2</sub> foi borbulhado na solução polimérica durante 20 min [10]. Os hidrogéis foram preparados em formato circular (Figura 1) e após a síntese, o hidrogel obtido foi dividido em tamanhos menores. Estes hidrogéis de poli(acrilamida) (PAAm) ou poli(acrilato de sódio-co-acrilamida) (PAAm-PS) foram desidratados e os hidrogéis secos, com redução significativa de seu tamanho em pequenas partículas, serão utilizados diretamente na remoção de água dos produtos inseridos em uma manta polimérica para remoção e adsorção de água (Figura 2).

Para esta pesquisa foram escolhidos os hidrogéis de PAAm e em um segundo momento o experimento foi realizado com os hidrogéis de PAAm-AS. As quantidades de cada monômero na formulação dos hidrogéis pode ser verificada na Tabela 2.

TABELA II  
FORMULAÇÃO DOS HIDROGÉIS

Materiais	Amostras*		Unidades
	PAAm	PAAm-AS	
Temed	1,0	1,0	mL
PS	0,2	0,2	g
AAm	4,0	2	g
AS	0	2	g
MBAAm	0,06	0,06	g

\*Volume total 50 mL.



Fig. 1 Amostra de hydrogel de PAAm-AS após a síntese.



Fig. 2 Comparativo de amostra de hydrogel de PAAm-AS intumescido e desidratado.

### A. PROTÓTIPO DE TANQUE DE ARMAZENAMENTO

O reservatório ilustrado na figura 3 apresenta capacidade de 12 L e foi empregado para estudar a redução do volume de água em função do tempo em relação ao volume de combustível armazenado.



Fig. 3 – Protótipo escala laboratório de tanque de armazenamento de combustível com água livre decantada.

Pela Figura 3 pode ser observada uma quantidade de 1 L de água decantada livre ao fundo do tanque para 10 L de uma mistura de biodiesel/diesel.

**Digital Object Identifier:** (to be inserted by LACCEI).  
**ISSN, ISBN:** (to be inserted by LACCEI).

## B. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE INTUMESCIMENTO E VOLUME ESPECÍFICO

Como a finalidade específica de absorção de água de uma cadeia polimérica é de extrema importância, as propriedades hidrofílicas dos hidrogéis devem ser investigadas e é a partir de medidas de grau de intumescimento ( $W$ ) que isso é possível. Para que esse cálculo seja feito os hidrogéis serão imersos em água destilada para que o intumescimento aconteça até que o equilíbrio seja alcançado, e através da razão entre a massa do hidrogel intumescido quando o equilíbrio é atingido e a massa do hidrogel seco o grau de intumescimento ( $W$ ) é determinado (Equação 1):

$$W=(M_t-M_0)/M_0 \quad (1)$$

Onde  $M_t$  é massa do hidrogel no tempo  $t$  e  $M_0$  é massa do hidrogel seco.

É necessário conhecer a propriedade do volume específico ( $v$ ) para um hidrogel no seu intumescimento máximo. Desta forma o  $v$  foi obtido dividindo-se o volume máximo ocupado pelo hidrogel no intumescimento e sua massa seca (mL/g).

## IV. RESULTADOS

Primeiramente a manta de hidrogel de PAAm foi preparada segundo a Figura 1. Os hidrogéis secos foram colocados no interior da manta de tecido resistente ao diesel. Foi deixado um grande espaço interno para que os hidrogéis pudessem intumescer sem comprometer suas estruturas.



Fig. 4 – Manta contendo os hidrogéis de Poliacrilamida secos no interior.

De acordo com dados de intumescimento dos hidrogéis de poliacrilamida, que possuíam um volume específico máximo no intumescimento de 50 mL/g, foram necessários 20 g do material no interior da manta para adsorver uma quantidade de 1,0 L de água do fundo dos recipientes de armazenamento.

No momento da colocação da manta com hidrogéis de PAAm no fundo do reservatório a camada de água livre de volume 1L apresentava altura de lâmina de água de 3 cm. Após 18 h foi percebido que o nível de água baixou para 1,5

cm (Figura 6) e que os hidrogéis no interior da manta estavam bastante intumescidos.

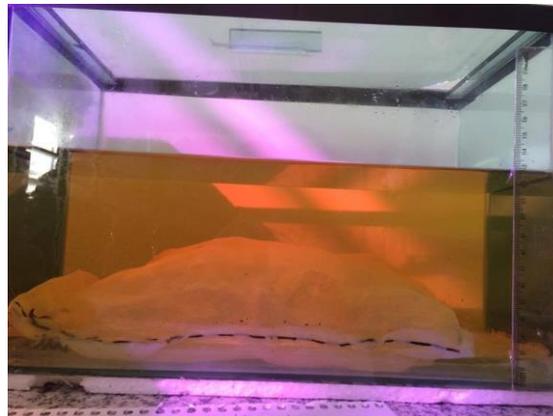


Fig. 6 – Hidrogéis intumescidos após remoção parcial da água livre.

Num segundo momento, o experimento foi realizado com hidrogéis que apresentavam intumescimento muito maior que o primeiro, cerca de 140 vezes sua massa seca  $\pm 6,5$ , ao passo de que o intumescimento do primeiro hidrogel era de  $15 \pm 2,75$  vezes o aumento de sua massa seca.

O volume específico máximo intumescido do segundo hidrogel de PAAm-AS calculado foi de 250 mL/g. Para remoção do mesmo volume de 1L de água livre foram empregadas apenas 4,0 g do material.

A remoção de água foi maior que o primeiro caso, uma vez que a lâmina d'água foi reduzida para 1,5 cm, segundo figura 7, em apenas 5 horas de experimento.

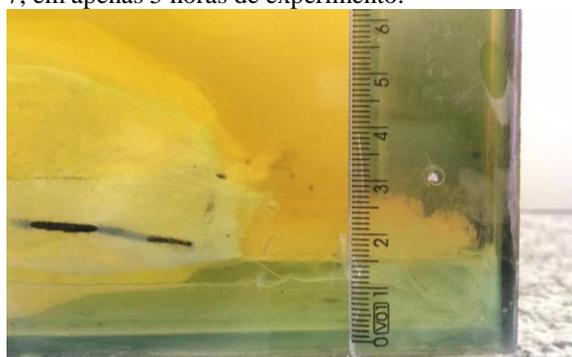


Fig. 7 – Hidrogéis intumescidos após remoção parcial da água livre.

Os materiais foram igualmente removidos, retirados da manta, limpos com etanol e submetidos à desidratação em estufa. Os hidrogéis não perdem suas propriedades de intumescimento após consecutivos empregos nos experimentos.

Através deste experimento foi possível mensurar a quantidade de água livre removida. No primeiro caso com hidrogéis de PAAm, em 18h foram removidos 50% da quantidade de água presente. No segundo caso, utilizando hidrogéis com propriedades de intumescimento melhoradas, pois se tratava de um copolímero de poliacrilamida e poli(acrilamida-co-acrilato de sódio), em 5h, 50% da água

livre foi removida. Foi observado uma lâmina d'água de 0,5 cm após a remoção da manta contendo os hidrogéis completamente intumescidos, restando 170 mL. Neste caso 83% da água decantada foi removida. Não foi possível mensurar neste experimento a água solúvel que também é retida pelos hidrogéis. Como menciona em seu trabalho posterior, Fregolente et al. (2015), comprova que o hidrogel é capaz de remover também água solubilizada, que ainda não foi decantada [5]. Isto pode explicar o fato de que, passado um tempo longo de exposição dos hidrogéis à água decantada, estes intumesceram até seu equilíbrio, mas não removeram 100% da água livre, uma vez que o cálculo da quantidade de hidrogéis foi realizado pela quantidade de água livre decantada, e não pela quantidade de água solúvel já presente nas amostras de combustíveis.

## V. CONCLUSÕES

O experimento com hidrogéis de PAAm demonstrou que estes materiais tem desempenho satisfatório para remoção de água decantada no fundo do reservatório de combustíveis. Novos hidrogéis de PAAm-AS com um intumescimento muito superior mostraram-se mais capazes de adsorver água, em menor tempo e com menos quantidade de material. Este fato agrega uma vantagem econômica ao produto.

O material polimérico está em estudo continuado para compreender suas propriedades mecânicas e físicas e demonstra ser um potencial produto de mercado que irá atender problemas hoje enfrentados com a presença de água no fundo de tanques de armazenamento de combustíveis.

O emprego destes materiais não somente auxilia na remoção de água decantada como na prevenção da deposição de água livre agindo de forma a prevenir a proliferação de microorganismos responsáveis pela corrosão e problemas relacionados aos tanques de armazenamento de combustíveis. Isto evitaria gastos com limpeza constante dos tanques.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao Centro Universitário Salesiano de São Paulo, Campinas pela apoio à pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- [1] P. B. L. FREGOLENTE; M.R.W. MACIEL. Water absorbing material to removal water from biodiesel and diesel. *Procedia Engineering* 42, 1983 – 1988, 2012.
- [2] SILVA, A.V. Separador de água é imprescindível para combustíveis na linha pesada. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br>>. Acesso em: 29 abr. 2016.
- [3] METALSINTER. Água em Diesel. Disponível em :<[http://www.metalsinter.com.br/metalsinter/suportetecnico/AguaemDiesel.pdf](http://http://www.metalsinter.com.br/metalsinter/suportetecnico/AguaemDiesel.pdf)>. Acesso em: 09 set. 2016.
- [4] PETROPURO. A presença de água e a formação da borra do diesel (biomassa microbiana). Disponível em <[http://https://www.brasilpostos.com.br/noticias/noticias-mercado/a-presenca-](http://https://www.brasilpostos.com.br/noticias/noticias-mercado/a-presenca-de-agua-e-a-formacao-da-borra-do-diesel-biomassa-microbiana/)

- de-agua-e-a-formacao-da-borra-do-diesel-biomassa-microbiana/> Acesso em 15 set. 2016.
- [5] P.B.L. FREGOLENTE; M.R.W. MACIEL; L. O. SOUSA. Removal Water Content From Biodiesel And Diesel Fuel Using Adsorbents Hydrogels. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, pp. 895 – 901, 2015.
- [6] A. T. SEEFELDT. Síntese e caracterização de hidrogéis híbridos termo e ph sensíveis, baseados em acrilamida, PMMA e NIPAM. Dissertação (Mestrado) – Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- [7] C.W.Q. BRITO. 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*, pp. 40-45, 2013.
- [8] H. NUR; M. J. SNOWDEN; V. J. CORNELIUS; J. C. MITCHELL; P. J. HARVEY; L. S. BENEÉ. Colloidal microgel in removal of water from biodiesel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335, pp.133 – 137, 2009.
- [9] F. S. SCOFANO. Desenvolvimento de um elo pneumático de 3 graus de liberdade para manipuladores robóticos flexíveis. 2006. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- [10] M.R. MOURA; A.F. RUBIRA; E.C. MUNIZ. Hidrogéis Semi-IPN Baseados em Rede de Alginato-Ca<sup>2+</sup> com PNIPAAm Entrelaçado: Propriedades Hidrofílicas, Morfológicas e Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18, pp. 132-137, 2008.