República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1105337-2 A2

* B R P I 1 1 0 5 3 3 7 A 2 *

(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0621691 - 19/12/2006
(22) Data de Depósito: 20/12/2011
(43) Data da Publicação: 15/10/2013
(RPI 2232)

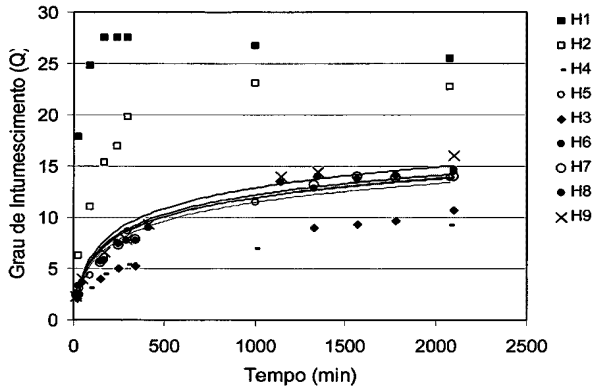
(51) Int.Cl.:
C10G 33/00
B01J 20/26
B01D 39/00
B01D 37/02

(54) Título: PROCESSO DE REMOÇÃO DE ÁGUA SOLÚVEL E/OU EMULSIONADA DE COMBUSTÍVEIS LIQUIDOS; 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

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

(72) Inventor(es): MARIA REGINA WOLF MACIEL, PATRICIA BOGALHOS LUCENTE FREGOLENTE

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO PARA TRANSMITIR DADOS. Uma implementação fornece um transmissor que separa porções seqüenciais de dados em um primeiro conjunto de dados por intervalos de tempo permitindo um modo de economia de energia (1005). O transmissor transmite as porções seqüenciais de dados separadas por respectivos intervalos de tempo tendo comprimentos configurados para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia entre as porções de dados de recepção seqüencialmente transmitidas do primeiro conjunto de dados (1010). O transmissor separa as porções seqüenciais de dados em um segundo conjunto por intervalos de tempo que não são de comprimento suficiente para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia durante os intervalos de tempo (1015). O segundo conjunto de dados é depois transmitido (1020).



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.

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para remoção de água de combustíveis líquidos. Mais especificamente, o processo da presente invenção permite a remoção de água nas suas formas livre, solúvel e emulsionada presente em combustíveis líquidos, tais como hidrocarbonetos derivados de petróleo, biocombustíveis como o biodiesel e misturas de diesel/biodiesel, utilizando materiais absorventes, tal como a Poliacrilamida. A presente invenção também se refere aos dispositivos onde o material absorvente é inserido e ao processo de regeneração do material absorvente para uso contínuo do mesmo material no dito processo de remoção.

Antecedentes da Invenção

Combustíveis podem incorporar água durante sua produção, transporte ou armazenamento. No caso de combustíveis fósseis, grande parcela da água encontrada provém de frações oriundas de torres de destilação, onde é adicionado vapor d'água para retificação do produto. Outra

parcela importante do teor de água tem origem durante o período de armazenamento.

A quantidade de água no biodiesel é um parâmetro que deve ser controlado, uma vez que o Comitê Europeu (EN14214 - *European Committee*) especificou que a quantidade máxima de água presente no biodiesel deve ser inferior a 500 ppm conforme o trabalho de Nur e colaboradores, intitulado "*Colloidal microgel in removal of water from biodiesel*" publicado na Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 335, 133 - 137, em 2009.

Ainda no caso do biodiesel, por ser basicamente constituído por ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, a presença do oxigênio nas moléculas de ésteres faz com que este apresente grande afinidade com água, conforme revelado por He e colaboradores, no trabalho intitulado "*Moisture absorstion in biodiesel and its petro-diesel blends*" publicado no Applied Engineering in Agriculture, 23, 71 - 76 em 2007. Assim, elevadas umidades relativas do ar são suficientes para elevar significativamente o teor de água durante o armazenamento.

Segundo Metalsinter em 2010, no artigo publicado "*Água em Diesel*" Disponível pelo site www.metalsinter.com.br/suportetecnico/AguaemDiesel.pdf a água presente nos combustíveis líquidos pode ser

classificada de três formas: livre, emulsionada e solúvel.

A solubilidade da água é dependente da temperatura e da composição química do combustível. Quanto maior a temperatura, maior a solubilidade de água. Em termos de composição química, em linhas gerais, o aumento da concentração de heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio contribui para a elevação da afinidade do combustível com a água devido ao aumento da polaridade. Também, pelo mesmo motivo, a água possui maior solubilidade em compostos de característica aromática em relação a compostos parafínicos. A presença de água na forma emulsionada está diretamente ligada à existência de agentes emulsificantes, os quais têm a capacidade de estabilizar emulsões, reduzindo a tensão interfacial entre as fases água e óleo. Quando presente em quantias suficientes, uma emulsão de água dentro do diesel terá uma aparência branca se as gotas de água tiverem um diâmetro maior do que 1 mícron. Gotas de um diâmetro entre 0,1 e 1 mícron dão uma aparência azul-esbranquiçada, gotas entre 0,05 e 0,1 mícron dão uma aparência acinzentada e gotas com um diâmetro menor de 0,05 mícron são transparentes. Emulsões com gotas pequenas de água são muito mais difíceis de separar, pois são muito mais estáveis.

Além disso, para que ocorra a formação de uma emulsão,

é necessário que haja transferência de energia mecânica para o combustível, o que geralmente ocorre no processo de mistura em tanques e bombeamento do produto. A temperatura também interfere em processos emulsionados, sendo que o aumento da temperatura favorece a quebra de emulsão. Os compostos tensoativos podem ser oriundos da própria composição de origem do componente utilizado na formulação do combustível ou podem ser incorporados durante o processo de produção e armazenamento do produto. A água livre pode ser entendida como a porção de água dispersa na fase oleosa que, com o passar do tempo, irá se separar através do processo de coalescimento e decantação.

A alta concentração de água nos combustíveis seja ela na forma livre, emulsionada ou solúvel, promove o crescimento de bactérias, o que já caracteriza contaminação do combustível por crescimento microbiano. Isso por sua vez desencadeia uma série de problemas como a formação de borra e corrosão dos tanques de estocagem e entupimentos de filtros de motores automotivos. Além da contaminação dos combustíveis, a presença da água acarreta também problemas na turbidez. A turbidez é particularmente importante para o diesel e misturas diesel/biodiesel. Mesmo não sendo uma especificação definida pela ANP (Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis), a turbidez é considerada um

importante aspecto de qualidade na comercialização do combustível. A escala de turbidez vai de 1 até 6 conforme a norma (ASTM D 4176), sendo que a máxima considerada adequada é 2. Geralmente quando o diesel puro contém mais de 200 mg/kg, a turbidez fica acima deste valor.

Atualmente, as tecnologias mais utilizadas para remoção de água em combustíveis são a percolação em leitos de sal e secagem a altas temperaturas (no caso do biodiesel).

Durante o processo de produção de biodiesel, água é adicionada na etapa de lavagem para retirada das impurezas (resíduos de catalisadores, sabões, etc.) e para remoção dessa água em excesso, são utilizados sais para absorção da água ou, aquecimento a altas temperaturas, processo este que requer grande quantidade energética.

Especificamente em relação à percolação em leitos de sal, muitas vezes os grãos de sal são arrastados com o combustível, sendo esse fenômeno dependente da abertura da tela que segura o leito de sal. Quanto menor a abertura, menor o arraste, porém maior a perda de carga no leito. Em particular para o óleo diesel, isso pode ser considerado um problema já que com o desenvolvimento de novas tecnologias buscando-se uma combustão mais completa, processos de injeção a alta pressão (200 MPa) foram desenvolvidos,

permitindo uma atomização mais fina do combustível. Assim, para que ocorra uma boa selagem de pressão, são utilizadas tolerâncias de distância entre peças bastante reduzidas, da ordem de 2 a 4 μm conforme revelado no trabalho de QUA e colaboradores, intitulado "*Scuffing Transition Diagrams for Heavy Duty Diesel Fuel Injecttor Materials in Ultra Low-Sulfur Fuel-Lubricated Enviromnment*" publicado na Wear, 259, 1031 - 1040 em 2005. Um grão de sal arrastado pode então causar sérios danos neste tipo de processo devido a desgaste ou incrustação.

Além disso, a salmoura gerada no leito de sal não pode ser utilizada no processo de águas ácidas de refinarias devido ao seu alto potencial de corrosão e incrustação em torres de destilação, vasos etc. Esta deve ser então enviada para o processo de efluentes, não permitindo o reuso da água. Adicionalmente, a solução salina pode sobrecarregar o processo de tratamento biológico das refinarias.

A dificuldade de projeto devido à incrustação de sal em válvulas e instrumentos de medição, além da metalurgia de equipamentos utilizados para operações envolvendo sal, já que muitas vezes os projetos são encarecidos, são outras desvantagens relacionadas com a percolação em leitos de sal para a remoção de água de combustíveis.

O problema da turbidez nos combustíveis líquidos ocasionado pela presença de água é possível de ser resolvido pelas tecnologias disponíveis atualmente como percolação em leitos de sal, porém geram inconvenientes, tais como os descritos anteriormente. Filtros coalescedores são eficientes na eliminação da turbidez de combustíveis, porém apenas se a turbidez for decorrente de água emulsionada, quebrando a emulsão e eliminando a água na forma livre por decantação ou centrifugação. Caso a turbidez seja decorrente de água solúvel, equipamentos coalescedores não são eficientes para remoção da água solúvel.

A corrosão de tanques, formação de borra e entupimento de filtros de motores automotivos são todos problemas decorrentes do crescimento microbiano. Em misturas de biodiesel e diesel, o problema de crescimento microbiano e formação de borra são acentuados, uma vez que o biodiesel absorve mais água do que o diesel. A água favorece o crescimento microbiano que por sua vez, atacam as cadeias de ésteres (biodiesel), decompondo o biodiesel formando compostos ácidos, polímeros de cadeia curta e outros compostos que são tipicamente polares. Como o diesel é extremamente apolar, a mistura de ambos compostos de polaridades diferentes propicia a geração de sedimentos que

escapam do meio preferencialmente apolar, formando sedimentos e borra.

Durante o tempo de armazenamento dos combustíveis, água livre pode decantar nos tanques, ou mesmo nos recipientes de transporte de combustíveis e na interface água livre decantada e combustível forma-se uma camada de borra. Isso pode ser evitado, drenando-se a água livre através de purgas nos tanques de armazenamentos ou com materiais que absorvam a água livre decantada no fundo dos recipientes.

Sobre este fato, diversos documentos de patentes apresentam materiais absorvedores de água livre em tanques de armazenamento de combustíveis, tais como a patente alemã DE 10028990 depositada em 16 de junho de 2000; pedido de patente norte-americano US 2011049015, depositado em 30 de junho de 2010; patente norte-americana US 5,252,203, depositada em 25 de setembro de 1992; patente norte-americana US 4,787,949, depositada em 30 de junho de 1986; patente norte-americana US 4,861,469, depositada em 28 de abril de 1988; patente norte-americana US 4,419,236, depositada em 11 de março de 1982 e a patente inglesa GB2286597, depositada em 22 de fevereiro de 1994. No entanto, a água solúvel é removida apenas por percolação em leitos de sal ou secagem a altas temperaturas (aplicável

apenas para biodiesel).

Os documentos de patentes apresentados acima utilizam tecnologias de coalescedores para remoção de água emulsionada e água livre de combustíveis, ou materiais absorventes sintetizados a partir de polímeros hidrofílicos, tais como a poliacrilamida, polivinil álcool, com o intuito de absorver basicamente água livre, ou insolúvel de combustíveis. Nenhum documento do estado da técnica apresenta ou sugere um material absorvedor ou a tecnologia para remoção de água de combustíveis que reduzisse também a quantidade de água solúvel, absorvida naturalmente pelo combustível do ambiente com alta umidade relativa.

Nur e colaboradores reportam no trabalho intitulado "*Colloidal microgel in removal of water from biodiesel*", publicado Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 335, 133 - 137 em 2009, a obtenção de um material absorvente para remoção de água de biodiesel. Neste trabalho é demonstrado como o material foi obtido, no caso um microgel de poli-*n*-isopropril acrilamida e outros copolímeros. A síntese de microgéis foi realizada através de reação de polimerização por emulsão e obtidas partículas da ordem de 200 nm. Neste caso, o material absorvente removeu de forma eficaz a água de amostras de biodiesel,

mas as partículas da ordem de nanômetros trazem desvantagens quando se deseja aplicá-las em processo em larga escala (como recheio de leitos de separação, por exemplo, essas partículas não são adequadas devido a grande perda de carga no leito). Neste contexto, os hidrogéis podem ser sintetizados no tamanho e forma desejados, sempre mantendo suas características de retenção de água.

A patente norte-americana US 4,861,469 depositada em 28 de abril de 1988, em nome de AMERICAN TRANSPORTATION TECHNO e intitulada "*Fuel tank dewatering apparatus*" refere-se a um recipiente cilíndrico que contém um material polimérico absorvente, encontrado no mercado pelo nome de ALCOSORB AB3C, onde o dito material mantém contato direto com a água para a remoção da mesma de combustíveis, tal como gasolina ou diesel. Embora o documento americano relate que o material absorvente intumesce 70 vezes seu tamanho, não há relatos de suas propriedades mecânicas após o inchamento, se o mesmo é capaz de adquirir sua forma original (uma vez que, para que o material apresente um grau de intumescimento muito grande, suas propriedades mecânicas são pobres devido ao baixo grau de reticulação das redes para que o espaço interno do polímero seja capaz de armazenar grandes quantidades de água, entretanto, não sendo capaz de ser regenerado). Adicionalmente, a referida

patente norte-americana US 4,861,469 informa que enquanto o polímero não estiver completamente expandido, seu uso pode ser continuado, caso contrário este deve ser descartado e substituído. Diferente do material absorvente aperfeiçoado na presente invenção, neste caso, um polímero de poliacrilamida reticulada, embora o mesmo não aumente 70 vezes seu tamanho, apresenta boas características de intumescimento e tem como vantagem o fato de absorver água de forma eficiente sem comprometer a estrutura de suas redes, permitindo que o polímero seja reutilizado no processo, através de um processo de regeneração do material de poliacrilamida reticulada - também proposto na presente invenção - para seu uso contínuo.

O trabalho de Nur e colaboradores serviu de base para a pesquisa da presente invenção de remoção de água de combustíveis, porém sintetizando um material absorvente através de outro método de polimerização. Devido à desvantagem já mencionada do tamanho de partícula obtida na polimerização por emulsão, pensou-se para a invenção proposta em um material obtido através da síntese de polimerização via radical livre, em que se obtém a poliacrilamida reticulada no tamanho e na forma desejados. Desta forma, na presente invenção, a síntese de um hidrogel de poliacrilamida origina um material reticulado,

mecanicamente sustentável, capaz de manter suas propriedades físicas e ser reutilizado, e de poder reter grandes quantidades de água em seu interior.

O documento de patente alemão DE 10028990, depositado em 16 de junho de 2000, em nome de Denis Goebel; Gerd Goebel e Hagen Quambusch e intitulado "*Process for removal of water from the bottom of oil storage containers, involves absorption using a crosslinked hydrogel-forming polymer in compact solid form*" refere-se a um método para remoção de água do fundo de recipientes de armazenamento de petróleo. Para isso, utiliza uma membrana de material absorvente depositada no fundo do tanque que compreende um hidrogel reticulado, preferencialmente produzido por polimerização de monômeros olefínicos, por exemplo, ácido acrílico, acrilamida. Todavia, o método proposto no documento alemão tem como foco a remoção de água presente no fundo de tanques de armazenamento, caracterizada como água livre, ou seja, àquela que entra nos tanques de armazenamento proveniente da chuva, por exemplo, e que precipita no fundo do tanque. Enquanto no documento alemão a presença do material absorvente evita que a água livre condensada entre em contato com o combustível, na invenção proposta o material absorvente tem como função remover a água solubilizada no combustível, a qual é responsável por

causar problemas de turbidez, crescimento microbiano, formação de borra, corrosão nos tanques e motores. O dispositivo relatado nesta patente alemã é um tipo de envelope que abriga o material polimérico, e este é inserido ao fundo do tanque para absorção completa da água decantada. No caso dos dispositivos propostos na presente invenção, o material absorvente é disposto de uma forma diferenciada: fica em contato com todo o combustível, seja quando este atravessa o leito recheado ou quando este é acomodado no tanque de armazenamento com agitação, a fim de o material absorvente entrar em contato com toda a água presente e remover, não apenas a água livre, como também a água emulsionada e a água solúvel. No caso de um dos dispositivos propostos na presente invenção que acomoda o material absorvente em cestos suspensos, por exemplo, a água livre é drenada e o material absorvente fica em contato com a água emulsionada e a água solúvel e, desse modo, a saturação do absorvente é retardada. A patente alemã utiliza materiais absorventes sintetizados a partir de polímeros hidrofílicos, englobando neste caso a poliacrilamida. O gel de poliacrilamida é altamente hidrofílico e, no caso da presente invenção, o gel de poliacrilamida foi adaptado a fim de apresentar tanto características mecânicas - adequadas para ser reutilizado

- quanto características de alto poder de absorção de água.

O pedido de patente norte-americano US 2011/0049015, depositado em 30 de junho de 2010, em nome de Donaldson COmpany INC. e intitulado "*Water removal and management system*" refere-se a um processo e método para remover e gerenciar a água em hidrocarbonetos líquidos. Para isso, utiliza um filtro de material super absorvente, tal como os polímeros super absorventes (SAPs), inclusive poliacrilamida. Todavia, o método proposto no referido pedido de patente norte-americano tem como foco a remoção de água livre, que pode ser removida por outros processos físicos como coalescedores, centrífugas ou processos de desidratação à vácuo. A água solúvel não é removida por nenhum desses métodos. Para remoção da água emulsionada e da água solúvel, é importante que o material absorvente permaneça um determinado período em contato com o combustível, como é o caso dos dispositivos propostos pela presente invenção, como o leito recheado, o tanque de armazenamento com agitação e o tanque com cestos suspensos. Em todos estes dispositivos propostos na presente invenção, o material absorvente é removido, regenerado e capaz de ser reutilizado (apresentando além das características de alto poder de absorção de água, uma boa resistência mecânica) em uma unidade que consiste em um ciclo contínuo com o

processo.

A patente norte-americana US 5,252,203 depositada em 25 de setembro de 1992, em nome de Samuel J. Lyda e intitulada "*Device for removing water from fuel tanks*" refere-se a um dispositivo para remoção de uma fase aquosa no fundo de um tanque de combustível de hidrocarbonetos contendo combustíveis envolvendo o uso de partículas poliméricas altamente absorventes, preferencialmente polímeros contendo poliacrilamida. Assim como no documento alemão DE 10028990, o material absorvente utilizado para remover a água livre permanece no fundo dos tanques de armazenamento. Nas estações de armazenamento atuais, os tanques possuem uma purga que remove essa água presente, água esta que forma uma fase separada do combustível, e que pode gerar os problemas já mencionados do estado da técnica. O dispositivo da referida patente norte-americana US 5,252,203 refere-se a um filtro com camadas de material absorvente inserido no fundo do tanque. No caso da presente invenção, os tanques de armazenamento com fundo falso e com cestos suspensos propostos são aplicáveis em tanques de armazenamento, porém o dispositivo que apresenta um leito recheado pode ser empregado em unidade móvel para tornar dentro da especificação um combustível transportado, por exemplo. Em todos estes dispositivos propostos, o material

absorvente é removido, regenerado, e capaz de ser reutilizado (apresentando além das características de alto poder de absorção de água, uma boa resistência mecânica) em uma unidade que consiste em um ciclo contínuo com o processo. Já a referida patente norte-americana US 5,252,203 não relata se o material presente no filtro pode ser reutilizado ou não.

A patente norte-americana US 4,787,949, depositada em 30 de junho de 1986 em nome de Facet Automotive Filter CO e intitulada "*Method of manufacturing highly water absorbent pleated filter laminate*" refere-se a um filtro fino contendo partículas de material super absorvente, tal como poliacrilamida. Todavia, a tecnologia apresentada no documento norte-americano não resolve os problemas que a água emulsionada e a água solúvel podem acarretar nos tanques de armazenamento e motores. O presente documento apresenta as alternativas já conhecidas como filtros coalescedores e centrífugas para a remoção da água insolúvel. O foco do documento norte-americano não está no material absorvente, e sim no filtro e na sua construção com as camadas de material absorvente. O material absorvente é uma resina de ácido poliacrílico. O gel de poliacrilamida aperfeiçoado na presente invenção é adequado para ser reutilizado, enquanto que o documento US4787949-A1

não relata esta possibilidade de reutilização do filtro. Em todos os dispositivos propostos (leito recheado, tanques de armazenamento) da presente invenção é proposta também uma unidade de regeneração do material absorvente. O material absorvente é removido e regenerado, sendo capaz de ser reutilizado, uma vez que apresenta além das características de alto poder de absorção de água, uma boa resistência mecânica, em uma unidade que consiste em um ciclo contínuo com o processo.

A patente norte-americana US 4,419,236, depositada em 11 de março de 1982, em nome de Charles J. Hsu e intitulada "*Water detecting or absorbing device for use in and removal from a tank with a limited opening*" cita a problemática da presença de água livre no fundo dos tanques de estocagem, principalmente dos tanques muito fundos. A dita patente refere-se a um dispositivo que apresenta um material absorvente utilizado para medir a quantidade de água livre presente em camadas dentro do tanque (uma vez que a água livre decanta no fundo dos tanques) ou o dispositivo serve para remover a água depositada no fundo do tanque, posicionando-o de forma a ocupar o fundo do tanque. Assim como nos documentos anteriores, água solúvel novamente não é mencionada nem sugerida, nem é pretendida sua remoção, apenas a camada de água livre. A patente norte-americana US

4,419,236 utiliza um dispositivo no formato de envelopes contendo o dito material para duas finalidades: i) para prever se há água livre condensada sendo decantada (colocando o dispositivo envelope no sentido vertical, e uma vez que a água tende a decantar, ele absorveria a água livre em cada camada de profundidade do tanque, antes desta água decantar) e ii) no caso de existir água livre no fundo do tanque, para que esta água seja removida. A referida patente não relata a possibilidade de haver remoção de água emulsionada e água solúvel. Na presente invenção, o gel de poliacrilamida aperfeiçoado foi sintetizado e sua eficácia na remoção de água solúvel foi comprovada, bem como da emulsionada e da água livre. A patente norte-americana não relata se o material pode ser ou como ser reutilizado, enquanto que o gel de poliacrilamida da presente invenção foi adequado para ser reutilizado.

A patente norte-americana US 4,618,388 depositada em 11 de setembro de 1984, em nome de Central Illinois Manufacturing e intitulada "Water removing filter media and method of making the same" refere-se a um dispositivo contendo um filtro que utiliza polímeros absorventes, em formato granular, para remoção de água de líquidos a serem purificados, tais como hidrocarbonetos. A patente norte-americana US 4,618,388 relata que os grânulos são

preferencialmente altamente absorvedores de água insolúvel, ou seja, água livre. Não há menção ou sugestão sobre a remoção de água solúvel ou água emulsionada. Apenas estudos mais aprofundados de remoção de água poderiam afirmar se o material utilizado pela referida patente norte-americana remove traços de água solúvel e emulsionada. Na presente invenção, o gel de poliacrilamida aperfeiçoado foi sintetizado e sua eficácia na remoção de água solúvel foi comprovada, bem como da emulsionada e da água livre. A patente norte-americana não relata se o material pode ser ou como ser reutilizado. O gel de poliacrilamida da presente invenção foi adequado para ser reutilizado, enquanto que a dita patente norte-americana US 4,618,388 não relata ou sugere esta possibilidade de reutilização do filtro.

O pedido de patente norte-americano US 2009/0026149, depositado em 18 de agosto de 2008, em nome de Freeman e colaboradores e intitulado "*Water-filtering media and filters*" refere-se a um processo para a remoção de contaminantes (por ex.; água), de fluidos, tais como à base de hidrocarbonetos líquidos e à base de álcool fluido, por exemplo, combustível contendo 85% de etanol e 15% gasolina (combustível E-85); útil para remover da água proveniente de mistura de combustíveis como gasolina e diesel. Para

isso, utiliza um filtro cujo material compreende uma dupla valência negativa com grupos de monômero de valência negativa (110N) e grupos de monômero de valência positiva (110P), onde a valência negativa é mais forte do que a valência positiva. O material do filtro é posicionado dentro de um recinto. O material incluído filtro bloqueia o fluxo de fluido em uma quantidade limite de retenção de contaminantes (água e particulados sólidos). Não há menção no dito pedido de patente norte-americano US 2009/0026149 sobre que tipo de água (livre, solúvel ou emulsionada) este material de dupla valência é capaz de remover. No caso do gel de poliacrilamida, este não apresenta dupla valência, ele é altamente higroscópico e seria um meio filtrante apenas para a água, não para os particulados sólidos. No caso do processo de remoção de água proposto pela presente invenção, a remoção de água por gel de poliacrilamida age de forma a prevenir o crescimento microbiano e conseqüentemente, evitar a formação dos particulados sólidos (borra, decomposição dos ésteres no caso do biodiesel, formação de polímeros de cadeia curta e materiais ácidos) decorrentes deste processo anaeróbico. Os dispositivos propostos na presente invenção (leito recheado, tanques de armazenamento) contendo os materiais absorventes baseados em poliacrilamida, têm a finalidade de

estocar os combustíveis a fim de não haver absorção de água pelo combustível e sim pelo hidrogel e, dessa forma, prevenir e evitar que o combustível absorva água e que ocorra os problemas mencionados anteriormente devido à presença de água nos tanques de combustível.

A patente norte-americana US 6,422,396 depositada em 16 de setembro de 1999, em nome de Kaydon Custom Filtration Corporation e intitulada "*Coalescer for hydrocarbons containing surfactant*" refere-se à remoção de água de fluidos hidrocarbonetos, tais como querosene, gasolina, óleo diesel, etc na presença de surfactante. Mais especificamente, refere-se a um dispositivo conhecido como coalescedor, que quebra as emulsões e remove a água, porém em um processo diferente dos materiais absorvedores de água. O interior deste dispositivo é de um material hidrofóbico com afinidade com o material orgânico, ou com os hidrocarbonetos em questão. Este dispositivo quebra a emulsão removendo então a água, antes emulsionada, na forma de água livre. Não há semelhanças com o material polimérico absorvedor de água, por isso, neste caso, o hidrogel de poliacrilamida não se aplica. No entanto, neste caso não há indícios de que este dispositivo remova água solúvel, apenas água livre e emulsionada (de acordo com seu funcionamento). A tecnologia de coalescedores já é

conhecida no estado da técnica como sendo eficaz para remoção da água presente na forma emulsionada. As vantagens da tecnologia proposta pela presente invenção sobre a tecnologia apresentada pela patente norte-americana US 6,422,396-B1 são: a remoção de água solúvel em diesel e biodiesel pelo material polimérico absorvente ocorre, o que não é conseguido pela tecnologia de coalescedores; os dispositivos de tanques de armazenamento evitam de forma preventiva, que o combustível armazenado absorva água, seja ela da umidade do ambiente, seja ela proveniente de água condensada.

A patente inglesa GB 2286597, depositada em nome de Frederick Howard Howlett e intitulada "Device for absorbing water from oil" refere-se a um extrator de água contendo partículas absorventes de água. O extrator é usado para remover a água de combustível de hidrocarboneto ou óleo, instalados na parte inferior de um tanque de combustível ou óleo. Assim como em vários documentos apresentados no estado da técnica, a água que este material absorvente remove é caracterizada como água livre.

Já em relação à obtenção de materiais absorventes, tal como a Poliacrilamida e seus derivados, o trabalho de NUR e colaboradores descreve a síntese de microgéis de poli-N-isopropil acrilamida (PNIPAAm) e PNIPAAm com outros

polímeros com diferentes características (polaridade e hidrofilicidade) para remover água do biodiesel. A síntese de microgéis foi realizada através de reação de polimerização por emulsão. A partir de uma amostra de biodiesel contendo 1800 ppm de água, microgéis de PNIPAAm reduziram a água no biodiesel para 500 ppm de água. Todavia, a síntese de hidrogéis, ao contrário da síntese de microgéis, é significativamente mais fácil e mais rápida de ser realizada. O homopolímero poliacrilamida é mais acessível para ser adquirido, apresenta as características necessárias à redução de água dos combustíveis. O polímero PNIPAAm apresenta algumas características singulares quanto a sua hidrofilicidade em função da temperatura. Ou seja, ele não apresenta uma regularidade na retenção de água quando há alteração de temperaturas o que faz com que este polímero não seja adequado quando se necessita de um material que possa ser empregado em diferentes meios em diferentes temperaturas, ao contrário do gel do homopolímero poliacrilamida aperfeiçoado na presente invenção.

O documento US 2011/0117596, depositado em 20 de março de 2007, em nome de Bo Mattiasson e Fatima Plieva e intitulado "*Composite sorbent material, its preparation and its use*" refere-se a um material adsorvente utilizado na

remoção de poluentes de gases ou líquidos. Um dos exemplos contempla o uso de acrilamida, N-metileno-bis-acrilamida, N, N, N', N'- tetrametil etilenodiamina, dentre outros. Todavia, para a síntese do criogel macroporoso de poliacrilamida não se utiliza água somente como solvente (como é o caso do hidrogel), mas uma mistura a mais de água com metanol, etanol, dioxano, acetona, dimetilformamida, e acetonitrila. A adição de mais solventes orgânicos (tóxicos) à água na síntese é necessária para que ocorra a criogelação (cryogelation) para formação do criogel, o que constitui uma desvantagem sobre a síntese do hidrogel. A temperatura deve ser mantida em uma faixa compreendida entre -10°C a -30°C, o que se destaca uma desvantagem em relação à temperatura para formação do hidrogel (temperatura ambiente, 25 °C). O material apresentado pelo pedido de patente norte-americano US 2011/0117596 pode vir a ser utilizado como removedor de água de combustíveis, uma vez que sua característica principal é a de ser um material sorvente, porém as aplicações mencionadas para este material são removedor de poluentes de gases e líquidos, separação de moléculas ou cultura de células. No entanto, a complexidade da síntese deste material inviabiliza seu uso apenas como absorvedor de água, uma vez que a síntese do hidrogel de material polimérico semelhante (como a

poliacrilamida) é mais fácil de ser realizada e de menor custo.

A patente japonesa JP 60164242, publicado em 27 de agosto de 1985, em nome de Hideyuki Nishizawa e intitulada "Polyacrylamide Gel Film For Electrophoresis" refere-se a um filme em gel de poliacrilamida preparado com acrilamida e N, N'-metileno-bis-acrilamida e, em um dos exemplos, também se utiliza de N, N, N', N'- tetrametil etilenodiamina e persulfato de amônio. Tal processo melhorou a resistência à tração e o armazenamento prolongado do dito polímero. O gel de poliacrilamida, de forma geral, pode ser sintetizado de diversas formas (grânulos, membranas, filmes, pedaços sólidos - gelatinosos). Para o caso do hidrogel de PAAm, ele não é produzido em forma de filme, o que facilita o processo. Além disso, a inserção de nitrogênio para deoxigenação da solução é capaz de fazer a mistura da solução, e não há problemas quanto à formação de bolhas (ou seja, não é necessário um processos sistemático para eliminação de bolha, como é o caso dos filmes (como descreve a patente japonesa) e membranas de PAAm,). Os detalhes do processo de produção de filmes e membranas não é detalhado, mas existe um grande problema para produção de materiais deste tipo no sentido de conseguir um material completamente homogêneo

isento de bolhas e irregularidades. No entanto, para o processo de remoção de água utilizando géis de poliacrilamida, a utilização de um material irregular e com bolhas não acarreta problemas no processo.

Conforme pode ser observado, existe uma variedade de documentos do estado da técnica que utilizam materiais absorventes para a remoção de água de combustíveis, porém com foco na remoção da água livre, especialmente em tanques de combustível, especificando os hidrocarbonetos derivados do petróleo. A maior parte dos equipamentos para auxiliar na remoção da água é projetada para estar em contato direto apenas com a fase aquosa (água livre), geralmente localizada no fundo dos equipamentos, tais como tanques de armazenamento, filtros, etc. O problema da configuração destes equipamentos é que a mesma inviabiliza a remoção da água solúvel e/ou emulsionada, já que esta não precipita/não decanta no fundo dos equipamentos, e, portanto, não resolve o problema da turbidez no combustível, assim como outros problemas já citados, tais como favorecimento de crescimento microbiano, formação de borra, corrosão dos tanques de armazenamento e transporte.

Para o caso especificamente de tanques de armazenamento de bicombustíveis como o biodiesel, de origem vegetal ou animal, não há menção específica em nenhum

documento do estado da técnica para este caso.

O biodiesel é hoje o combustível que mais apresenta o problema de absorção de água. O biodiesel possui característica higroscópica, devido à presença de ligações ésteres e presença de oxigênio na molécula, o que o torna um composto com maior afinidade com a água do que o diesel derivado do petróleo. Ou seja, o biodiesel apresenta maior capacidade de reter água solúvel em sua estrutura que o diesel fóssil e, em condições não controladas ou inapropriadas de armazenamento, faz com que este absorva grandes quantidades de água. A água absorvida pelo ambiente é classificada como água solúvel. No entanto, a solubilidade da água varia com a temperatura. Quanto maior a temperatura, maior a solubilidade da água no combustível. Sendo assim, quando há diminuição da temperatura, a água solúvel no biodiesel se torna água livre, precipitando no fundo dos tanques causando os diversos problemas já mencionados. A quantidade de água máxima permitida no biodiesel, segundo a norma ASTM D6751 é de 0,050 %vol. Porém, durante o tempo longo de estocagem e em condições de altas umidades relativas do ambiente e elevadas temperaturas, o biodiesel absorve a umidade, tornando-o totalmente fora de especificação, tanto para consumo direto como para ser misturado ao diesel para formar a mistura

comercial B5 (5% vol de biodiesel e 95% vol de diesel). Muitos são os relatos dos problemas oriundos do armazenamento de biodiesel, da sua utilização em motores e das misturas realizadas com diesel, conforme documentos do estado da técnica, quando este biocombustível apresenta-se fora de especificação para quantidade de água. Em resumo, a alta quantidade de água no biodiesel pode afetar a qualidade do combustível, a vida útil de equipamentos como tanques, motores e filtros, o armazenamento e transporte de biodiesel puro e na forma de mistura.

Sumário da Invenção

Para solucionar os problemas acima mencionados, a presente invenção propiciará vantagens significativas em relação aos processos para remoção de água de combustíveis líquidos utilizando material polimérico absorvente, possibilitando um aumento do seu desempenho e apresentando uma relação custo/benefício mais favorável.

O processo revelado pela presente invenção permite a remoção de água nas suas formas livre, solúvel e emulsionada presente em combustíveis líquidos, tais como hidrocarbonetos derivados de petróleo, biocombustíveis como o biodiesel e misturas de diesel/biodiesel, utilizando materiais absorventes, tal como a Poliacrilamida.

A presente invenção também se refere aos aparatos onde

o material absorvente é inserido e ao processo de regeneração do material absorvente para uso contínuo do mesmo material no dito processo.

No caso da presente invenção, foi produzido um material polimérico superabsorvente para ser empregado como absorvedor de água de combustíveis líquidos. Materiais superabsorventes são polímeros reticulados, flexíveis e porosos. Além disso, sua estrutura polimérica é constituída por grupos iônicos que facilita a absorção de líquidos aquosos conforme descrito no estado da técnica. Pode-se dizer que sua conformação tridimensional se aproxima de um novelo de linhas com longos fios distribuídos aleatoriamente. Quando imerso em meio aquoso este tipo de conformação permite que as cadeias poliméricas sejam expandidas consideravelmente, resultando em um alto grau de intumescimento. Assim, para ser superabsorvente de água é necessário que o material apresente estrutura contendo grupos iônicos, alta flexibilidade e porosidade.

O material absorvente da presente invenção foi sintetizado a partir do homopolímero Poliacrilamida (PAAm), por este apresentar características desejadas para o fim tais como hidrofilicidade, alto grau de intumescimento (capacidade de reter água em suas redes tridimensionais), boas propriedades físicas/mecânicas, simplicidade na

síntese além de não reagir e não ser solúvel nos combustíveis. São encontradas no estado da técnica diversas aplicações para o polímero PAAm e o gel formado desse polímero, como por exemplo, lentes de contato, gel absorvedor para fraldas, material liberador de água em solos secos, etc.

A síntese do hidrogel de PAAm já é conhecida do estado da técnica, porém para cada caso de seu uso, a síntese deve ocorrer de forma a produzir um hidrogel com as características desejáveis. Por exemplo, se o objetivo é obter um hidrogel de poliacrilamida para ser utilizado como liberador de água em solo seco, este material não pretende ser reaproveitado, e, por conseguinte, não necessita apresentar boas propriedades mecânicas, ele apenas precisa ser um hidrogel que possua um grau de intumescimento muito alto, para conseguir reter em suas redes o máximo de água para ser liberada.

Na presente invenção, o material absorvente, no caso o hidrogel de PAAm, tem a intenção de ser reutilizado, por isso necessita apresentar boas propriedades mecânicas além de um alto grau de intumescimento. Para se conseguir um hidrogel com essas características, é necessário realizar um amplo estudo a fim de desenvolver um material ideal para o caso específico de remoção de água de combustíveis, apto

a ser reutilizado.

Breve Descrição das Figuras

A estrutura e operação da presente invenção, juntamente com vantagens adicionais da mesma podem ser mais bem entendidas mediante referência aos desenhos em anexo e a seguinte descrição:

A Figura 1 mostra um gráfico que apresenta o acompanhamento do grau de intumescimento dos hidrogéis (H1 ao H9). Mais especificamente, o grau de intumescimento dos diferentes hidrogéis em função do tempo. Temperatura de 25°C;

A Figura 2 apresenta um gráfico mostrando o efeito da quantidade de hidrogel (mg de hidrogel/mL de biodiesel) na redução de água do biodiesel em função do tempo;

A Figura 3 apresenta um gráfico mostrando o efeito da temperatura na redução de água do biodiesel em função do tempo.

A Figura 4 apresenta um gráfico mostrando a redução na quantidade de água em função do tempo para amostras B100 e B60 a 50°C;

A Figura 5 apresenta um gráfico mostrando a Redução na quantidade de água em função do tempo para amostras B100, B60, B40, B20 e B0 a 30°C;

A Figura 6 apresenta um gráfico mostrando a Redução na

quantidade de água em função do tempo para amostras de Diesel S50 puro.

A Figura 7 apresenta um desenho esquemático ilustrando uma modalidade do dispositivo móvel de Leito Recheado para remoção de água de combustíveis conforme a presente invenção, contendo todos os outros equipamentos que compõe o processo de remoção de água utilizando Leito Recheado, onde Leito Recheado (1); Tela filtro de separação (2); Partículas de hidrogel de PAAm (3); Reservatório de combustível sem contaminantes por água (4); Reservatório de combustível saturado com água (5); Reservatório de álcool (6); Processo de separação álcool/combustível hidrocarboneto (7); Reservatório de combustível recuperado do processo de separação 7 (8); Aquecedor (9); e Compressor de ar (10); mostrando ainda as etapas de remoção de água de combustíveis saturados (Etapa 1); e de regeneração do hidrogel para reutilização (Etapa 2);

A Figura 8 apresenta um desenho esquemático ilustrando outra modalidade de dispositivo da presente invenção, apresentando um tanque de armazenamento para remoção de água de combustíveis, contendo todos os outros equipamentos que compõe o processo de remoção de água utilizando tanque de armazenamento: Tanque de armazenamento de combustível (hidrocarboneto) com agitação (1); Tela filtro de separação

(tela com abertura compatível com o tamanho de partículas de hidrogel secas e intumescidas) (2); Partículas de hidrogel PAAm em contato direto com combustível armazenado (3); Unidade de regeneração de hidrogéis (recipiente à vácuo) (4); Reservatório de Álcool (5); Reservatório de combustível (6); Reservatório de Álcool/combustível (7); Processo de separação álcool e combustível (8); Aquecedor (9); Compressor de ar quente (10); Filtro de separação (tela com abertura compatível com o tamanho de partículas de hidrogel secas) (11); onde o material absorvente está localizado na base do dito tanque;

A Figura 9 apresenta um desenho esquemático ilustrando outra modalidade de dispositivo da presente invenção, apresentando cestos suspensos para remoção de água de combustíveis em tanques de armazenamento, sendo que os cestos estão localizados no teto dos ditos tanques, onde os equipamentos que compõe o processo de remoção de água utilizando cestos compreende: Tanque de armazenamento (com agitação)(1); Cestos feitos de tela de separação para apriosionamento dos hidrogéis (2); partículas de hidrogéis (3); teto do tanque adaptado com conectores para retirada dos hidrogéis, por meio de bomba a vácuo (4); Purga de água livre (5); Unidade móvel de recolhimento dos hidrogéis para unidade de regeneração (caminhão de transporte com carga à

vácuo) (6); Reservatório de hidrogéis intumescidos e combustível recolhidos dos cestos dos tanques de armazenamento (7); Reservatório de hidrogéis secos e combustível a serem devolvido nos cestos dos tanques de armazenamento (8); Unidade de regeneração de hidrogéis (à vácuo)(9); Reservatório de Álcool (10); Reservatório de combustível (11); Reservatório de Álcool/combustível (12); Processo de separação álcool e combustível (13); Aquecedor (14); Compressor de ar quente (15); Filtro de separação (tela com abertura compatível com o tamanho de partículas de hidrogel secas)(16); e

O anexo 1 mostra uma fotografia dos Hidrogéis de PAAm (H8 e H9) conforme a presente invenção, após triturados e desidratados.

Descrição Detalhada da Invenção

Embora a presente invenção possa ser suscetível a diferentes modalidades, é mostrada nos desenhos e na seguinte discussão detalhada, uma modalidade preferida com o entendimento de que a presente modalidade deve ser considerada uma exemplificação dos princípios da invenção e não pretende limitar a presente invenção ao que foi ilustrado e descrito aqui.

A presente invenção refere-se a um processo, o qual permite a remoção de água nas suas formas livre, solúvel e

emulsionada presente em combustíveis líquidos, tais como hidrocarbonetos derivados de petróleo, biocombustíveis como o biodiesel e misturas de diesel/biodiesel, utilizando materiais absorventes, tal como a Poliacrilamida.

É um objeto da presente invenção proporcionar um material absorvente a base de polímero compreendendo:

a. Monômero acrilamida (AAm);

b. Agente reticulante metileno-bis-acrilamida (MBAAm);

c. Catalisador *N,N,N,N'*- tetrametiletilenodiamina; e

d. Iniciador químico Persulfato de sódio.

O que torna o material absorvente da presente invenção obtido a partir dos compostos acima específico para a utilização de remoção de água de combustíveis e de ser regenerado são as concentrações de cada componente, que propicia um maior ou menor grau de intumescimento ou característica mecânica adequada ou não, para este caso. Por exemplo, o MBAAm promove a reticulação do hidrogel. Se este é adicionado em excesso, o material se torna muito duro e por isso frágil, quebradiço. Se este é adicionado em poucas quantidades, o material se torna pouco reticulado com elevado grau de intumescimento e nenhuma propriedade mecânica, ou seja, um material que não pode ser manuseado devido a seu aspecto mole/gelatinoso. Isso significa que

deve haver um consenso e um amplo estudo para se identificar qual a concentração ideal de cada componente para cada caso (utilização) específico. Ou seja, a poliacrilamida reticulada convencional é produzida com os componentes mencionados, porém, as quantidades e concentrações de cada um variam para cada finalidade em especial que o material obtido for empregado (seja como material liberador de água em solos, seja como lentes de contato, seja como absorvedores em fraldas, ou meio de cultura de células).

Os materiais poliméricos absorventes da presente invenção possuem capacidade de regeneração, ou seja, podem ser reutilizados diversas vezes no processo de remoção de água. O material sintetizado não necessita ser descartado quando alcançado o intumescimento de equilíbrio, pois suas cadeias poliméricas se mantêm, o que possibilita a sua reutilização. Em outros casos, o mesmo material pode ser sintetizado de forma a apresentar um grau de intumescimento elevado (> 50), porém o material se torna gelatinoso e suas cadeias perdem a capacidade de se manterem como da forma inicial. Neste caso, há quebra das cadeias, o que não ocorre no material de poliacrilamida proposto pela presente invenção.

O material absorvente da presente invenção pode

apresentar uma composição polimérica que compreenda de 2 a 5% em massa de monômero acrilamida, 2 a 4% em massa de agente reticulante MBAAm (em relação à massa de monômero), sendo que o material mais adequado encontrado apresentou a composição polimérica de 3,5% (massa) de AAm e 3,25% (massa) de MBAAm (em relação à massa de monômero).

Especificamente, o material absorvente aperfeiçoado da presente invenção é direcionado para a remoção de água de combustíveis líquidos derivados do petróleo, tais como hidrocarbonetos (diesel, gasolina, querosene de aviação, etc.) e/ou biocombustíveis, como biodiesel e misturas de diesel e biodiesel.

Especificamente, o material absorvente aperfeiçoado da presente invenção é direcionado a remover água de combustíveis, seja esta presente na forma livre, emulsionada e solúvel. Isto é, o hidrogel remove significativamente quantidades de água abaixo da curva de equilíbrio de saturação máxima de água das amostras a uma dada temperatura. Abaixo da curva de equilíbrio de saturação, há apenas presença de água solúvel na amostra de combustível (ver figura 6)

Um material absorvente para atuar como removedor de água de combustíveis, segundo o estado da técnica, deve apresentar algumas características, tais como:

- alta hidrofilicidade: ser um material composto de polímeros hidrofílicos, tais como a poliacrilamida, ácido acrílicos, álcool polivinílico.

- apresentar alto grau de intumescimento, ou seja, elevada capacidade de retenção de água em suas redes reticuladas. Não há no estado da técnica um valor mínimo de grau de intumescimento que o material absorvente deve apresentar para ser considerado absorvente ou superabsorvente, conforme revelado por Guilherme em sua Tese de Doutorado do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, intitulado "*Desenvolvimento de hidrogéis superabsorventes para uso eficiente de água*" em 2006 e incorporado aqui por referência em sua totalidade.

- não interagir física ou quimicamente com o combustível para não haver contaminações;

- absorver apenas água e não absorver outros componentes inerentes ao combustível;

- resistência mecânica para ser reutilizado (caso seja desejado).

O material absorvente da presente invenção, desenvolvido segundo as concentrações estudadas para cada componente (monômero, agente reticulante, etc.), tal como a poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, proporciona as

seguintes vantagens:

- adequado grau de intumescimento (Q em torno de 15);
- boa resistência mecânica a fim de ser removido do processo sem ser danificado, ser regenerado e, portanto reutilizado, sem perdas das propriedades de absorção de água;
- O monômero acrilamida é facilmente adquirido e sua síntese é de fácil preparo;
- O polímero não possui características específicas como alteração de suas propriedades com alterações na temperatura e pH do meio, o que o torna um material adequado a ser empregado em diversas condições de temperatura de processo, ou seja, é desejável que as características do material sejam previsíveis mesmo em diferentes condições de processo;
- O processo de síntese do material não necessita de controle avançado de temperatura, ou pressão;
- A poliacrilamida reticulada apresenta interação apenas com moléculas de água, não reagindo com o combustível;

A presente invenção estende-se à elaboração de materiais absorventes a base de homopolímeros e que são adequados à remoção de água solúvel e/ou emulsionada de

combustíveis líquidos. Tal adequação requer que o material apresente as seguintes características:

- resistência mecânica adequada (material gelatinoso com consistência firme);
- grau de intumescimento compreendido entre 13 e 15;
- densidade de reticulação compreendida entre 2 a 4% da massa de monômero;
- massa de monômero compreendida entre 2 a 5% da massa total.

Uma forma de processo de obtenção do referido material absorvente a base de homopolímeros da presente invenção, contendo ao menos um monômero, tal como a Poliacrilamida, pode ser dada pelas etapas listadas de (a) a (g), sendo que:

- Os hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) foram obtidos por meio da polimerização química do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo N',N-metileno-bis-acrilamida (MBAAm).
- A concentração de TEMED, catalisador da reação, foi mantida constante em 3,21 mmol L-1.
- Persulfato de sódio (3,38 mmol L-1) foi utilizado como iniciador da reação de polimerização via radical livre.

(a) Adicionar, em um recipiente, primeiramente a massa (g) de iniciador persulfato de potássio, após a massa (g)

de MBAAm (2 a 3 % da massa de AAm) e então a massa (g) de AAm (2 a 4% em massa).

(b) adicionar água no volume total de 45,5 mL;

(c) Inserir N_2 à mistura fazendo com que esta seja misturada e desoxigenada, promovendo a agitação do meio (a agitação ocorre com a inserção de N_2 na mistura aquosa de AAm, MBAAm e Persulfato de Sódio);

(d) Após 5 min de agitação por borbulhamento de N_2, adicionar, por fim, 0,5 mL de TEMED (3,21 mmol L^{-1}) ao meio reacional para completar 50 mL totais, sem interromper o borbulhamento por N_2.

(e) No tempo de 4 a 5 minutos, é observado um aumento da viscosidade e a formação completa do gel de polímero (o tempo de 4 a 5 min de formação do gel está reduzido, o que indica uma vantagem, pois na literatura se observa formação de géis em tempos de 10 a 20 min).

(f) remoção do gel, após sua formação no recipiente; e

(g) divisão do gel (onde o gel formado é cortado utilizando um material cortante, por exemplo) em partes menores (podendo ser em diferentes formatos, tais como, partes quadradas, triangulares, etc.), para então passar pelo processo de secagem (por exemplo, por desidratação em estufa).

Toda a reação ocorre em temperatura ambiente (25°C).

As partículas secas (com maior redução do volume inicial) são empregadas diretamente na remoção de água de combustíveis. Há diversas formas de utilizar o hidrogel diretamente no combustível: a) inserindo uma quantidade em recipiente contendo a amostra de combustível e promovendo leve agitação para que as partículas entrem em contato com o combustível contendo água. Nota: sem agitação, as partículas são depositadas ao fundo do recipiente; b) inseridas em um leito e promovendo a passagem do combustível através das partículas de hidrogel.

O hidrogel permite obter ao final do processo, partículas maiores, dependendo da necessidade (a partir de 0,3 mm até o tamanho do recipiente que este foi preparado).

O processo de obtenção do material absorvente usado na remoção de água de combustíveis líquidos proposto na presente invenção proporciona as seguintes vantagens:

- Não há necessidade de prevenir a formação de bolhas durante a inserção de N_2 no meio reacional e formação do hidrogel;
- A agitação proveniente da inserção (borbulhamento) de N_2 no meio reacional promove a agitação dos reagentes;
- Após a inserção de N_2 no meio reacional e adição do catalisador TEMED a formação do hidrogel se dá de 4 a 5 minutos.

- Uma vez formado o hidrogel, este é dividido e desidratado em estufa. Após seco, está pronto para ser utilizado na remoção de água de combustíveis.

Em um terceiro aspecto, a presente invenção provê processos e dispositivos de remoção de água solúvel e/ou emulsionada de combustíveis líquidos baseados no uso de materiais absorventes a base de homopolímeros, sendo que o dito material apresenta propriedades físicas/ características bem definidas:

- resistência mecânica adequada (material gelatinoso com consistência firme);

- grau de intumescimento compreendido entre 13 e 15;

- densidade de reticulação compreendida entre 2 a 4% da massa de monômero;

- massa de monômero compreendida entre 2 a 5% da massa total.

É, portanto, objeto adicional da presente invenção um dispositivo para remoção de água solúvel e/ou emulsionada de combustíveis líquidos compreendendo um material absorvente a base de homopolímeros.

Uma vez que há inúmeros problemas com tanques de combustível decorrentes da presença de água no fundo dos tanques (corrosão, formação de borra, crescimento de microorganismos, etc.), utilizar hidrogéis dentro de

tanques é uma forma de evitar estes problemas.

Os dispositivos propostos na presente invenção - descritos nas Figuras 7, 8 e 9 - apresentam como vantagem o fato de que, uma vez os materiais absorventes inseridos em tanques de armazenamento de combustíveis (como descrito na Figura 8, por exemplo), tais materiais previnem a absorção de água do combustível, evitando os problemas decorrentes que a presença de água ocasiona. Além dos tanques de armazenamento, o dispositivo móvel de leito recheado (tal como descrito na Figura 7, por exemplo) com hidrogéis propõe a remoção periódica de água de combustíveis armazenados e de combustíveis transportados, que podem ter absorvido água durante o transporte e armazenagem. Desta forma, estes dispositivos têm como objetivo prevenir a absorção de água pelos combustíveis, evitando os problemas decorrentes que a presença de água ocasiona (crescimento microbiano, formação de borra, resíduos sólidos, etc).

Adicionalmente, a presente invenção prove um método de remoção de água solúvel e/ou emulsionada de combustíveis líquidos compreendendo a etapa de "confinar o combustível a ser desidratado" com um material absorvente a base de homopolímeros, tal como a Poliacrilamida, onde a dita Poliacrilamida compreenda:

- Massa do monômero acrilamida (AAm) compreendida entre 2

a 5%, preferencialmente 3,5%;

- Massa de agente reticulante metileno-bis-acrilamida (MBAAm) compreendida entre 2 a 4%, preferencialmente 3,25%, em relação à massa de monômero;
- Catalisador *N, N, N', N'*- tetrametiletilenodiamina; e
- Iniciador químico Persulfato de sódio.

O método de remoção de água de combustíveis líquidos compreende as seguintes etapas:

- manter o combustível em contato direto por meio de agitação branda do combustível no dispositivo utilizado (seja este um tanque de armazenamento ou um leito recheado ou um cesto) com as partículas de um material absorvente a base de homopolímeros, tal como poliacrilamida reticulada;

- limpeza do hidrogel com álcool e posterior aquecimento para secagem (desidratação) do material. Essa etapa é importante, pois prepara o material secante para outro ciclo de utilização. Após ser utilizado, o hidrogel está impregnado com combustível e absorveu água. O álcool limpa o hidrogel, carregando consigo o combustível (por isso há a etapa de recuperação do álcool) e o aquecimento, que pode ser realizado com compressor de ar quente, é etapa para secar novamente o hidrogel, evaporando a água absorvida;

- recuperar o álcool misturado ao combustível e recuperação do combustível. Essa etapa pode ser realizada por processo de separação como uma destilação à vácuo, onde seriam recuperados simultaneamente o álcool utilizado na limpeza do hidrogel e o combustível misturado ao álcool,

- reutilizar o material absorvente no processo para outros ciclos de remoção de água de combustíveis.

Desta forma, a presente invenção também se refere a um método de regeneração do material absorvente para uso continuo do mesmo material no dito processo.

O processo de regeneração do material absorvente para uso contínuo do mesmo material no dito processo conforme a presente invenção compreende as seguintes etapas:

(a) Adicionar álcool para limpeza dos hidrogéis;

(b) remoção do combustível acumulado nas partículas de hidrogel (o álcool adicionado solubiliza o combustível, e as partículas de hidrogel, antes impregnadas de combustível, são limpas para outro ciclo de utilização);

(c) Bombear a mistura de álcool e combustível ao processo de separação, como destilação à vácuo, (destilação flash, utilização de um rotaevaporador)

(d) Recuperar e armazenar o álcool, assim como o combustível recuperado;

(e) Injetar ar quente, após a lavagem dos hidrogéis

com álcool, ao processo para evaporação do álcool remanescente e secagem dos hidrogéis;

(f) Remover o vapor de álcool do tanque para atmosfera ou ambiente seguro;

(g) Secar os hidrogéis (por exemplo, através de aquecimento em estufa para serem desidratados), e

(h) Reutilizar os hidrogéis no processo.

Especificamente, o processo proposto na presente invenção é direcionado para a remoção da água livre, emulsionada e solúvel presente nos combustíveis líquidos. Mais especificamente, o processo da presente invenção utiliza materiais absorventes a base de homopolímero, preferencialmente a Poliacrilamida. No entanto, hidrogéis de polímeros de outros monômeros de características hidrofílicas podem ser utilizados, tais como selecionado do grupo compreendidos por ácido acrílico, ácido poliacrílico, *n*-isopropil acrilamida, álcool polinivílico, e seus copolímeros.

O processo proposto na presente invenção proporciona as seguintes vantagens:

- O polímero de PAAm foi escolhido por ser altamente hidrofílico e possuir estrutura polimérica capaz de gerar um produto que pode ser reutilizado, uma vez que as características mecânicas de suas cadeias poliméricas

permitem absorver água do meio sem que suas redes tridimensionais percam a propriedade de elasticidade e firmeza;

- o material escolhido (PAAm) para o processo de remoção de água de combustível da presente invenção, não sofre alterações de suas propriedades ao entrar em contato com diferenças de temperatura e pH;

- O hidrogel de PAAm é completamente regenerado, não sendo descartado após saturação com água. Este por sua vez, é reutilizado diversas vezes no mesmo processo;

- Ao contrário dos trabalhos já revelados no estado da técnica para remoção de água livre de combustíveis, o hidrogel de PAAm da presente invenção absorve tanto a água livre, como elimina a turbidez do combustível (diesel e biodiesel) originada pela presença de água emulsionada e também reduz a água solúvel do combustível;

- Em comparação com o processo de absorção de água em leitos de sal, no processo da presente invenção, não há formação de salmoura e, por conseguinte, o resíduo pode ser tratado em unidades normais de tratamento de resíduos e efluentes industriais (ETE). No caso da salmoura gerada pelo processo de absorção de água em leitos de sal, esta água não pode ser reaproveitada em outros processos industriais (como água de refrigeração, por exemplo), pois

é altamente corrosiva, e também não deve ser tratada juntamente com os resíduos para tratamento de efluentes industriais, pois afeta diretamente no processo biológico. Portanto, a água residual obtida do processo da presente invenção de absorção de água de combustíveis por hidrogéis é ambientalmente aceitável, pois pode ser tratada adequadamente;

- Uma vez inseridos em tanques de armazenamento de combustíveis, os hidrogéis da presente invenção previnem a absorção de água do combustível, evitando os problemas decorrentes que a presença de água ocasiona;

- Durante a distribuição do combustível, este pode ser tratado com o material absorvente da presente invenção antes de ser novamente armazenado nos postos de combustíveis;

- O tratamento do combustível armazenado pode ser realizado periodicamente, utilizando dispositivo proposto pela presente invenção.

Modalidade Preferencial da Presente invenção

É expressamente previsto que todas as combinações dos elementos que desempenham a mesma função substancialmente da mesma forma, para alcançar os mesmos resultados, estão dentro do escopo da invenção. Substituições de elementos de uma modalidade descrita por outra são também totalmente

pretendidas e contempladas. As modalidades aqui descritas são de exemplificar as inúmeras maneiras de melhor realizar a invenção, sem o intuito de limitá-la.

Material absorvente a base de homopolímeros

O material absorvente aperfeiçoado usado na presente invenção possui propriedades físicas adequadas para uso na remoção de água de combustíveis líquidos. O material absorvente proposto compreende ao menos um polímero a base de poliacrilamida, sendo que o dito material apresenta características bem definidas:

- resistência mecânica adequada (material gelatinoso com consistência firme);

- grau de intumescimento compreendido entre 13 e 15;

- densidade de reticulação compreendida entre 2 a 4% da massa de monômero; e

- massa de monômero compreendida entre 2 a 5% da massa total.

A Poliacrilamida (PAAm) é um material absorvente que apresenta características importantes na remoção de água pelo fato de apresentar alta hidrofilicidade e boa resistência mecânica. Porém, as formulações que obtiveram maior eficiência da remoção de água solúvel e/ou emulsionada de combustíveis líquidos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições de monômeros e agente reticulante na síntese do hidrogel.

	AAm (%)*	MBAAm (%)**
Faixa observada ***	2 - 8	1 - 4
Hidrogéis adequados	2 - 5	2 - 4
Hidrogel ótimo	3,5	3,25

* porcentagem mássica em relação à massa total de água.

** porcentagem de MBAAm em relação à quantidade mássica de AAm.

*** com referência à faixa de reagentes encontrada no estado da técnica.

Caracterização do material absorvente

As propriedades hidrofílicas dos materiais absorventes foram investigadas a partir de medidas de grau de intumescimento. O grau de intumescimento (Q) é definido como a razão entre a massa do hidrogel intumescido, em equilíbrio, e a massa do hidrogel seco.

Processo de obtenção de Poliacrilamida da presente invenção para uso do dito material absorvente na remoção de água de combustíveis líquidos

Os hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) foram obtidos por meio da polimerização química via radical livre do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo agente reticulante N', N-metileno-bis-acrilamida (MBAAm). O

catalisador utilizado foi o N,N,N',N'-tetrametil etilenodiamina (TEMED). Persulfato de sódio foi utilizado como iniciador da reação de polimerização. Depois de preparada a mistura, foi borbulhado N_2 na solução polimérica durante 10 min, conforme protocolo utilizado por Aouada e colaboradores, em 2008, em seu trabalho intitulado Caracterização de Hidrogéis Condutores Constituídos por PAAm e PEDOT/PSS por meio de Planejamento Fatorial publicado pela revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, p. 126-131 e incorporado aqui por referência em sua totalidade.

Os hidrogéis foram preparados em formato cilíndrico e após a síntese, o hidrogel obtido foi triturado em tamanhos menores. Estes micro-hidrogéis por sua vez foram desidratados e os micro-hidrogéis secos de PAAm, com redução significativa de seu tamanho em pequenas partículas, foram utilizados diretamente na absorção de água dos produtos.

Para a escolha da formulação de hidrogel de PAAm mais adequada na remoção de água das amostras de combustíveis (inicialmente biodiesel e diesel), um planejamento experimental 2^2 foi utilizado, onde diversos hidrogéis foram produzidos com proporções de monômero AAm e agente reticulante MBAAm diferentes. Para o objetivo da presente

invenção, o hidrogel ideal necessita apresentar algumas características, como alto grau de intumescimento somado a uma boa resistência mecânica. A tabela 2 apresenta os diferentes tipos de hidrogéis produzidos e apresenta o acompanhamento do grau de intumescimento dos hidrogéis (H1 ao H9).

Tabela 2 - Tipos de hidrogel de PAAm sintetizados.

Hidrogel	AAm %	MBAAm %	Q	Característica física
H1	2	1	25,0	Resistência mecânica nula
H2	2	4	22,0	Resistência mecânica nula
H3	8	1	10,7	Resistente,porém,quebradiço
H4	8	4	9,16	Não resistente, quebradiço
H5	5	2,5	13,8	Resistente mecanicamente
H6	5	2,5	15,4	Resistente mecanicamente
H7	5	2,5	14,0	Resistente mecanicamente
H8	3,5	3,25	13,7	Resistente mecanicamente
H9	4	3,25	14,5	Resistente mecanicamente

Através da Figura 1 observa-se que os hidrogéis que apresentaram os maiores graus de intumescimento foram os H1 e H2. Estes hidrogéis apresentam pouca densidade de reticulação uma vez que as concentrações de monômero AAm são as menores. No entanto, esses hidrogéis não apresentam nenhuma resistência mecânica, ou seja, não são adequados

para a finalidade de remoção de água nos combustíveis, uma vez que estes devem apresentar capacidade de serem regenerados para reutilização. Os hidrogéis com maiores densidades de reticulação (H3 e H4) também não demonstraram resistência mecânica adequada, pois se apresentaram muito quebradiços. Além disso, devido à alta concentração de AAm nos hidrogéis H3 e H4, formando redes poliméricas densas e compactadas, os espaços internos entre as cadeias poliméricas para retenção de água são reduzidos, apresentando assim menores graus de intumescimento.

Os hidrogéis H5, H6 e H7 fazem parte dos pontos centrais do planejamento experimental e, portanto são estruturalmente iguais com características semelhantes. Estes apresentaram boas propriedades mecânicas (não gelatinosos nem quebradiços) e grau de intumescimento suficientemente elevado (em torno de 14). A partir desse primeiro planejamento, foram produzidos dois hidrogéis intermediários, H8 e H9, que apresentaram intumescimento elevado (Q igual a 14) e boas propriedades mecânicas que possibilitam o seu reuso. Estes foram os escolhidos para os testes de remoção de água de combustíveis. Após a síntese dos hidrogéis H8 e H9, estes foram triturados e desidratados. O anexo 1 ilustra as partículas de H8 e H9 após este processo, estando assim prontos para o uso direto

na remoção de água nos combustíveis, biodiesel e misturas biodiesel e diesel.

O tamanho das partículas de hidrogel no estágio observado no anexo 1 foi determinado por peneiras ABNT com várias aberturas e a distribuição da granulometria foi a seguinte:

1,0 mm < 29,95%

0,71 mm < 28,18% < 1,0 mm

0,60 mm < 6,54 % < 0,71 mm

0,30 mm < 18,93% < 0,60 mm

0,212 mm < 9,53% < 0,30 mm

6,58% < 0,212 mm

Uso de material absorvente da presente invenção na remoção de água de combustíveis líquidos

Para os estudos a seguir sobre remoção de água das amostras de combustíveis, foram utilizadas as partículas de Poliacrilamida aperfeiçoadas que apresentaram tamanhos de partículas entre 0,71 e 0,212 mm.

Hidrogéis de PAAm desidratados foram adicionados, inicialmente, às amostras de biodiesel e diesel/biodiesel e agitados vigorosamente. O tempo de agitação, quantidade de hidrogéis (mg/mL), temperaturas das amostras foram estudados e a resposta relacionada com a eficiência de remoção de água dos combustíveis. Para recuperação dos

hidrogéis, esses foram filtrados do meio orgânico, re-dispersos em água e as partículas de hidrogel novamente desidratadas, conforme procedimento seguinte:

Uma vez estabelecido os tipos de hidrogel a serem empregados na pesquisa, estes foram, primeiramente, utilizados para remoção de água de amostras de biodiesel de soja saturado (B100).

Foram estipulados 3 (três) concentrações de hidrogel, 8, 10 e 20 mg/mL em 3 diferentes misturadores contendo os hidrogéis e biodiesel saturado, na temperatura de 30°C.

A Figura 2 mostra o efeito da quantidade de hidrogel (mg de hidrogel/mL de biodiesel) na redução de água do biodiesel em função do tempo. Observando a Figura 2 nota-se que o misturador que continha a concentração de 10 mg/mL de hidrogel teve sua quantidade de água diminuída rapidamente de 2200 ppm de água para 800 ppm em apenas 3 horas. O misturador que continha 20 mg/mL de hidrogel apresentou um rápido decréscimo na quantidade de água, e o misturador com 8 mg/mL apresentou uma redução na água mais lenta e menos eficiente que os demais. Desse modo, para os experimentos seguintes, a concentração de hidrogel foi fixada em 10 mg/mL.

Este primeiro experimento já demonstra que o hidrogel é totalmente adequado para remoção de quantidade pequenas

de água, da ordem de ppm de água, de um meio orgânico como o biodiesel.

Para observar a influência da temperatura na remoção de água de combustíveis utilizando os hidrogéis de PAAm, variou-se a temperatura das amostras de biodiesel puro saturado (B100) e de mistura de biodiesel e diesel saturada na proporção B60.

A Figura 3 apresenta um gráfico mostrando o efeito da temperatura na redução de água do biodiesel em função do tempo, onde ilustra o primeiro caso de redução de água de B100 em temperaturas diferentes de 30 e 50 °C (temperaturas do meio controladas por banho termostático).

Observa-se que nas primeiras 3 horas, houve redução significativa da quantidade de água nas amostras de B100 saturadas nas duas temperaturas. Porém, considerando-se o erro experimental, o decréscimo da quantidade de água foi considerado similar para ambos os misturadores contendo B100 mesmo em diferentes temperaturas.

Estes resultados provam que, a capacidade de absorção e retenção de água por parte dos hidrogéis de PAAm independe da temperatura do meio. Dessa forma, os hidrogéis podem ser utilizados de forma mais geral, sem necessitar controle rigoroso de temperatura, facilitando a operação de remoção de água.

A Figura 4 apresenta um gráfico mostrando a redução na quantidade de água em função do tempo para amostras B100 e B60 a 50°C, onde ilustra a redução da quantidade de água de amostras B100 e B60 a 50 °C em função do tempo. Através Figura 5 pode-se observar que, após 21 horas de exposição do hidrogel à amostra saturada de B100 na temperatura de 50°C, houve redução na quantidade de água de 2520 ppm iniciais para 480 ppm, abaixo da especificação exigida de 500 ppm.

Este resultado revela a importância e adequação do hidrogel na remoção de água de biodiesel, pois provou ser possível a redução de água de uma amostra altamente saturada com água (2500 ppm) para uma quantidade aceitável (480 ppm), abaixo do valor exigido para amostras de biodiesel (500 ppm).

A redução de água de amostra B60 foi averiguada na mesma condição que para a amostra de biodiesel puro (Figura 4). A amostra B60 saturada com quantidade inicial de água de 1225 ppm foi submetida a tratamento com o hidrogel e observou-se redução na água da amostra para 300 ppm de água em apenas 1 hora, mantendo-se praticamente constante durante o tempo do experimento.

Ao final de 24 horas, a amostra B100 apresentou uma redução de 80% de água e a amostra B60 apresentou redução

de 76% de água após tratamento com hidrogel. Isto mostra que a redução de água quando se utiliza o hidrogel é eficiente, mesmo em misturas biodiesel/diesel.

As concentrações iniciais de água em amostras saturadas de biodiesel puro e misturas biodiesel-diesel variam, pois, devido ao diesel apresentar menor higroscopicidade que o biodiesel, este confere à mistura menor capacidade de absorção de água conforme maior a sua adição na mistura.

Sendo assim, através da Figura 5 observa-se que a capacidade de absorção de água por parte do hidrogel de misturas B20 e B40 é diminuída, uma vez que estas misturas já apresentam quantidades iniciais de água bastante reduzidas (540 e 740 ppm, respectivamente).

No entanto, mesmo partindo-se de misturas com pouca quantidade inicial de água, após 3 horas observou-se uma redução considerável na água presente na amostra B20 de 58% e uma redução de 56% na amostra B40. Houve uma redução de 60% na água presente na amostra B100.

A figura 6 ilustra a redução significativa de água de amostras de Diesel S50 puro, em temperatura de 30°C. Através da Figura 6 pode-se notar que a amostra de Diesel foi saturada além da sua capacidade de absorção, na temperatura de 30°C, ou seja, a amostra continha, além de

água solúvel, presença de água livre ou emulsionada. Através deste resultado pode-se provar que houve redução da quantidade de água livre e de água solúvel, uma vez que a quantidade máxima de saturação de água para o Diesel puro, a 30°C é de 140 ppm, e a redução foi além disso, para 82 ppm de água.

Determinação de água pelo método Karl Fischer

O teor de água no combustível foi determinado por titulação volumétrica de água pelo método de Karl Fischer, segundo a norma ASTM 6304-7, o qual é adequado para determinação do teor de água em frações de hidrocarbonetos na faixa de 10 a 25000 mg/kg. Foi utilizado um equipamento Mettler Toledo DL31, do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Determinação de tamanho de partícula dos hidrogéis

Para determinação da granulometria das partículas desidratadas e trituradas de hidrogel foi utilizado um conjunto de peneiras ABNT com aberturas de malhas correspondendo a 1,0, 0,71, 0,60, 0,30 e 0,212 mm.

Determinação da turbidez

O ensaio de turbidez foi realizado segundo o método ASTM D 4176. A amostra é colocada em um frasco transparente de 1 L, com diâmetro de 10 cm (+ ou - 1cm) e é

posteriormente levada à temperatura de referência (no Brasil usualmente utiliza-se 20°C ou 25°C, dependendo do mês). Então, posiciona-se o frasco contendo a amostra frente a barras impressas padronizadas. Assim, por comparação com padrões definidos, é atribuída uma nota ao produto que pode variar de 1 a 6, sendo maior a nota quanto mais turva estiver a amostra.

A quantidade elevada de água no biodiesel, além de apresentar os problemas já mencionados, provoca turbidez no combustível, ocasionando um grande problema tanto para quem produz como para quem distribui este combustível.

A turbidez é decorrente da água insolúvel (livre) suspensa em microgotículas apenas removidas após centrifugação da amostra. Como o biodiesel é altamente higroscópico, altas umidades relativas do ar podem elevar a quantidade de água da amostra e assim causar turbidez.

Uma vez que os hidrogéis demonstraram-se eficazes na redução da quantidade de água de amostras de B100, foi medido o valor da turbidez dessa amostra saturada a 20 °C, antes e depois do tratamento com hidrogel.

Inicialmente, a 20 °C a amostra de B100 apresentou valor de turbidez igual a 6 (Haze igual a 6). Após 3 minutos da adição de hidrogel na amostra, o biodiesel tornou-se completamente límpido, apresentando turbidez

mínima, ou seja, valor de Haze igual a 1.

Os experimentos reforçam a eficácia do hidrogel de poliacrilamida da presente invenção na remoção de água das amostras estudadas, bem como na redução na turbidez de amostras de biodiesel.

Os testes com o hidrogel de PAAm altamente absorvente da presente invenção, como removedor de água de amostras de combustíveis líquidos altamente saturadas mostraram satisfatórios.

Os hidrogéis da presente invenção podem ser reutilizados, o que favorece ainda mais o interesse comercial nesse tipo de material absorvente.

Os hidrogéis da presente invenção apresentam facilidade na síntese, e o polímero empregado nesse caso, além de apresentar as características necessárias para o uso (como alto grau de intumescimento e boa resistência mecânica), não altera suas características com diferenças de temperatura do meio, o que viabiliza sua utilização em diversos meios. Os testes com combustíveis biodiesel, diesel e misturas biodiesel/diesel mostraram-se muito satisfatórios, tendo em vista os problemas que estes combustíveis apresentam quando saturados com água e como a remoção e/ou diminuição da água desses combustíveis por hidrogéis absorventes conforme a presente invenção

atendendo as necessidades para produção, estocagem e comercialização adequada desses combustíveis.

Processo para a remoção de água de combustíveis líquidos utilizando material absorvente conforme a presente invenção

O processo proposto para remoção de combustíveis líquidos, objeto da presente invenção, trata-se de um conjunto de equipamentos baseado na tecnologia de remoção de água de combustíveis líquidos utilizando material absorvente, onde o processo possui as seguintes etapas principais: absorção de água pelo hidrogel; regeneração do hidrogel; reutilização do hidrogel no mesmo processo.

Anteriormente ao processo propriamente dito de remoção de água da presente invenção, tem-se a síntese do material absorvente, de modo que este seja apto a absorver água de combustíveis e ser um material viável comercialmente, podendo ser reutilizado no processo.

Após a obtenção do material com capacidade de absorção e fisicamente capaz de ser utilizado diversas vezes, este é empregado no processo, podendo estar presente tanto como recheio de leito para remoção de água, quanto disposto em tanques de armazenamento para a mesma finalidade.

Integrado ao processo de absorção de água, é proposto na presente invenção um processo de regeneração do dito material, a fim de ser possível sua utilização contínua nos

processos sugeridos.

O material absorvente da presente invenção utilizado na remoção de água de combustíveis líquidos é preferencialmente Poliacrilamida com partículas que podem variar de 0,3mm de diâmetro a partículas maiores com 3 cm de diâmetro. Outros materiais absorventes podem ser utilizados, desde que apresentem características hidrofílicas e apresentem estrutura mecânica adequada para reutilização.

O material necessita ser hidrofílico, como os ácidos acrílicos e poliacrílicos, alcoóis polivinílicos, polímeros com agrupamentos amina como polietilenoimina. O material sintetizado deve apresentar aspecto gelatinoso, porém consistente (firmeza). Quanto menos consistente for o material, maior é a capacidade de retenção de água (maior seu grau de intumescimento), porém devido a isso, suas redes são menos reticuladas e a possibilidade de descarte do material, durante o processo de absorção de água, é maior.

Em síntese, as 3 variáveis que caracterizam o processo descrito são: absorção de água (livre, emulsionada e solúvel) de combustíveis líquidos, regeneração do material absorvente e reutilização do material no processo.

O que melhor diferencia o processo da presente

invenção dos demais baseados em remoção de água de combustíveis é a redução significativa de água solúvel e de remoção de água de biocombustíveis, processo esse não encontrado no estado da técnica.

Nesse caso o processo de absorção de água de combustíveis líquidos da presente invenção, incluindo biocombustível como o biodiesel, é de extrema importância para os produtores, distribuidores e consumidores desses combustíveis.

Atualmente é recomendado pela ANP não armazenar o biodiesel por mais que 1 (um) mês, para prevenir ou evitar os problemas que a retenção de água pelo biodiesel promove. No entanto, os equipamentos sugeridos na presente invenção apresentam uma alternativa tecnológica para os tanques de armazenamento comuns, sendo que estes podem armazenar combustíveis por mais tempo, uma vez que os materiais absorvedores de água evitam a ocorrência dos problemas gerados pela presença da água no combustível.

O processo de regeneração do material absorvente conforme a presente invenção foi projetado a fim de ser um processo integrado ao processo de absorção de água de combustíveis por material absorvente e poder estar conectado a diversas unidades de tanques de armazenamento.

EXEMPLOS

Os processos da presente invenção apresentados para remoção de água por hidrogéis de PAAm podem ser empregados para remoção de água em combustíveis líquidos de hidrocarbonetos derivados de petróleo e biodiesel. Os exemplos de processos apresentados a seguir compreendem os hidrogéis em partículas, pois há a vantagem de maior área de contato para remoção de água e posteriormente, maior facilidade e rapidez na regeneração das partículas. As telas de separação presentes nas três modalidades de processos são compatíveis com o tamanho das partículas de hidrogel secas, sem riscos de contaminação do combustível pelo material polimérico.

Exemplo 1

Modalidade móvel de leito recheado para remoção de água de combustíveis.

O processo da presente invenção proposto no Exemplo 1 e ilustrado na Figura 7 trata-se de um conjunto de equipamentos baseado na tecnologia de remoção de água por hidrogéis, onde um Leite Recheado com partículas de hidrogéis absorvedores de água é utilizado para a remoção de água combustíveis líquidos.

O processo possui os seguintes equipamentos: Leito Recheado (1); Tela filtro de separação (2); Partículas de hidrogel de PAAm (3); Reservatório de combustível sem

contaminantes por água (4); Reservatório de combustível saturado com água (5); Reservatório de álcool (6); Processo de separação álcool/combustível hidrocarboneto (7); Reservatório de combustível recuperado do processo de separação 7 (8); Aquecedor (9); e Compressor de ar (10).

A Figura 7 apresenta ainda as etapas de remoção de água de combustíveis saturados (Etapa 1); e de regeneração do hidrogel para reutilização (Etapa 2).

Na Etapa 1, o combustível saturado (do reservatório 5) é alimentado no leito e percola por entre as partículas de hidrogel e o combustível seco é armazenado no reservatório 4.

Na Etapa 2, o álcool é adicionado no leito para limpar as partículas de hidrogel e auxiliar na desidratação das mesmas e a mistura de álcool e combustível é encaminhada para o processo de separação 7. O álcool recuperado é armazenado no reservatório 6 e o combustível recuperado é armazenado no reservatório 8. O álcool remanescente no interior do leito é purgado. Ar quente é injetado no leito para evaporação do álcool remanescente e completa secagem dos hidrogéis. Concluída a Etapa 2, Retorna a Etapa 1.

Essa modalidade do processo da presente invenção tem a vantagem de poder ser compacto e móvel, no caso de volumes de combustível referente ao armazenado em postos de

combustíveis, ou ser um processo capaz de processar volumes maiores de combustíveis em postos de distribuição. Como o leito é recheado com material absorvente da presente invenção, este processo pode ser utilizado para tratar o combustível que pode ter absorvido água durante o seu transporte, ou mesmo ser usado para remover água periodicamente de combustíveis em seus locais de armazenamento, como postos de combustíveis, por exemplo.

Exemplo 2

Tanque de armazenamento para remoção de água de combustíveis, onde o material absorvente utilizado encontra-se na base do tanque.

O processo da presente invenção proposto na modalidade do exemplo 2 e ilustrado na Figura 8 trata-se de um conjunto de equipamentos baseado na tecnologia de remoção de água de combustíveis, onde um tanque de armazenamento configurado para conter partículas de material absorvente (hidrogéis) é utilizado para armazenar ao mesmo tempo que previne a absorção de água de combustíveis líquidos, sendo que o material absorvente utilizado está localizado na base do dito tanque.

O processo possui os seguintes equipamentos: Tanque de armazenamento de combustível (hidrocarboneto) com agitação (1); Tela filtro de separação (tela com abertura compatível

com o tamanho de partículas de hidrogel secas e intumescidas) (2); Partículas de hidrogel PAAm em contato direto com combustível armazenado (3); Unidade de regeneração de hidrogéis (recipiente à vácuo) (4); Reservatório de Álcool (5); Reservatório de combustível (6); Reservatório de Álcool/combustível (7); Processo de separação álcool e combustível (8); Aquecedor (9); Compressor de ar quente (10); Filtro de separação (tela com abertura compatível com o tamanho de partículas de hidrogel secas) (11); onde o material absorvente está localizado na base do dito tanque.

As etapas envolvidas no processo da presente invenção proposto pela modalidade do exemplo 2 compreendem:

(a) manter o combustível em contato direto por meio de agitação do tanque com as partículas de hidrogel de PAAm;

(b) Bombeamento (à vácuo) de combustível e hidrogéis pela parte inferior do tanque para a unidade de regeneração (à vácuo);

(c) Os hidrogéis são decantados e após, o combustível é removido pela parte superior do tanque direto para o tanque 1 de armazenamento;

(d) o álcool é adicionado do tanque 5 para lavar as partículas de hidrogel;

(e) a mistura de álcool e combustível passa pelo filtro 11 e é armazenado no reservatório 7;

(f) a mistura de álcool e combustível é bombeada ao processo de separação 8 (torre de destilação à vácuo);

(g) o álcool recuperado é armazenado no tanque 5;

(h) o combustível recuperado é armazenado no tanque 6;

(i) Ar quente é injetado no tanque 4 após a remoção da mistura álcool/combustível para evaporação do álcool remanescente e secagem dos hidrogéis;

(j) O vapor de álcool é removido do tanque para atmosfera ou ambiente seguro;

(k) Após passagem de ar quente no tanque 4, o combustível do reservatório 6 é inserido no tanque 4 para incorporar os hidrogéis secos e serem então bombeados diretamente ao tanque 1.

Neste processo, diversos tanques de armazenamento de combustíveis podem estar conectados a uma única central de regeneração de hidrogéis, que constituída pelos equipamentos 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11.

Neste processo, conforme mostrado pela Figura 9, o hidrogel da invenção presente no fundo do tanque tem a função de remover a água insolúvel em forma de gotas, água emulsionada e a água solúvel no combustível, devido à

agitação constante do líquido dentro do tanque e o constante contato entre o combustível e o hidrogel.

Neste processo, diversas unidades de tanques de armazenamento podem ser conectadas a uma única central de regeneração de material absorvente.

Exemplo 3

Cestos suspensos para remoção de água de combustíveis em tanques de armazenamento.

O processo da presente invenção proposto na modalidade do exemplo 3 e ilustrado na Figura 9 trata-se de um conjunto de equipamentos baseado na tecnologia de remoção de água de combustíveis, onde cestos suspensos são utilizados para conter hidrogéis responsáveis pela remoção de água de combustíveis dentro dos tanques de armazenamento, sendo que os cestos estão localizados no teto dos ditos tanques.

O processo da Figura 9 possui os seguintes equipamentos: Tanque de armazenamento (com agitação) (1); Cestos feitos de tela de separação para apriosionamento dos hidrogéis (2); partículas de hidrogéis (3); teto do tanque adaptado com conectores para retirada dos hidrogéis, por meio de bomba a vácuo (4); Purga de água livre (5); Unidade móvel de recolhimento dos hidrogéis para unidade de regeneração (caminhão de transporte com carga à vácuo) (6);

Reservatório de hidrogéis intumescidos e combustível recolhidos dos cestos dos tanques de armazenamento (7); Reservatório de hidrogéis secos e combustível a serem devolvido nos cestos dos tanques de armazenamento (8); Unidade de regeneração de hidrogéis (à vácuo)(9); Reservatório de Álcool (10); Reservatório de combustível (11); Reservatório de Álcool/combustível (12); Processo de separação álcool e combustível (13); Aquecedor (14); Compressor de ar quente (15); Filtro de separação (tela com abertura compatível com o tamanho de partículas de hidrogel secas)(16).

As etapas envolvidas no processo proposto pela presente invenção compreendem:

(a) manter o combustível em contato direto por meio de agitação do tanque com as partículas de hidrogel de PAAm presentes nos cestos suspensos;

(b) Remoção dos hidrogéis dos cestos por meio de sucção à vácuo realizada pela unidade móvel (caminhão com carga à vácuo). Hidrogéis e combustível (o mínimo removido juntamente com a saída dos hidrogéis dos cestos) são carregados para a carga do caminhão;

(c) Unidade móvel encaminha os hidrogéis coletados de todos os tanques para um reservatório de hidrogéis e combustível (o mínimo removido juntamente com a saída dos

hidrogéis dos cestos);

(d) Bombeamento (à vácuo) de combustível e hidrogéis para a unidade de regeneração (à vácuo) 9;

(e) Os hidrogéis são decantados e após, o combustível é removido pela parte superior do tanque direto para o tanque 11 de armazenamento;

(f) o álcool do reservatório 10 é adicionado ao tanque 9 para lavar as partículas de hidrogel;

(g) a mistura de álcool e combustível passa pelo filtro 16 e é armazenado no reservatório 12;

(h) a mistura de álcool e combustível é bombeada ao processo de separação 13 (torre de destilação à vácuo);

(i) o álcool recuperado é armazenado no tanque 10;

(j) o combustível recuperado é armazenado no tanque 11;

(k) Ar quente é injetado no tanque 9 contendo apenas hidrogéis após a remoção da mistura álcool/combustível para evaporação do álcool remanescente e secagem dos hidrogéis;

(l) O vapor de álcool é removido do tanque para atmosfera ou ambiente seguro;

(m) Após passagem de ar quente no tanque 9, o combustível do reservatório 11 é inserido no tanque 9 para incorporar os hidrogéis secos e serem então bombeados diretamente ao tanque 8;

(n) A unidade móvel 6 recolhe os hidrogéis regenerados e secos, juntamento com o combustível presente e;

(o) encaminha-os aos cestos suspensos nos tanques de armazenamento.

Este processo de remoção de água por hidrogéis presentes internamente nos tanques de combustível em cestos suspensos por conectores no teto do tanque tem a vantagem de as partículas estarem em contato direto com o combustível, porém sem estarem em contato direto com a água livre que decanta ao fundo do tanque.

Isso faz com que a água livre seja purgada do tanque sem que seja absorvida pelos hidrogéis, fazendo com que estes possam estar em contato com o líquido armazenado por mais tempo, sem necessitar de constante regeneração, o hidrogel absorve a água solúvel e a água emulsionada que se apresentam em menores quantidades que a água livre no combustivel, e portanto, o hidrogel não satura com facilidade.

A adaptação de cestos no teto do tanque pode ser realizada em diversos tanques de estocagem, e a unidade móvel de recolhimento de hidrogéis faz a remoção destes em um único período e encaminha todo o material recolhido para uma única unidade de regeneração de hidrogéis.

Portanto, conforme acima exposto, o que melhor diferencia a solução proposta pela presente invenção para a remoção de água de combustíveis líquidos é o fato de os materiais poliméricos (hidrogéis) serem totalmente reutilizáveis e atuarem como removedores de água (livre, emulsionada e solúvel) de combustíveis (fósseis e biocombustíveis) a fim de evitar o crescimento microbiano e os problemas oriundos, tais como turbidez, formação de borra, entupimento de filtros, corrosão de tanques de armazenamento, prejudicando tanto os produtores e distribuidores quanto os consumidores de combustíveis.

Assim, embora tenham sido mostradas apenas algumas modalidades da presente invenção, será entendido que várias omissões, substituições e alterações no processo para remoção de água de combustíveis líquidos utilizando material polimérico absorvente conforme a presente invenção, podem ser feitas por um técnico versado no assunto, sem se afastar do espírito e escopo da presente invenção.

É expressamente previsto que todas as combinações dos elementos que desempenham a mesma função substancialmente da mesma forma, para alcançar os mesmos resultados, estão dentro do escopo da invenção. Substituições de elementos de uma modalidade descrita por outra são também totalmente

pretendidas e contempladas.

Também é preciso entender que os desenhos não estão necessariamente em escala, mas que eles são apenas de natureza conceitual. A intenção é, portanto, ser limitada, tal como indicado pelo escopo das reivindicações anexas.

REINVIDICAÇÕES

1. Material absorvente a base de homopolímero aperfeiçoado para uso na remoção de água de combustíveis líquidos **caracterizado pelo** fato da composição homopolimérica compreender de 2 a 5% em massa de monômero acrilamida (AAm); e de 2 a 4% em massa de agente reticulante metileno-bis-acrilamida (MBAAm) (em relação à massa de monômero).

2. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que preferencialmente a composição homopolimérica apresenta cerca de 3,5% (massa) de AAm e cerca de 3,25% (massa) de MBAAm (em relação à massa de monômero).

3. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que os referidos combustíveis líquidos são quaisquer combustíveis selecionados do grupo que compreende hidrocarbonetos derivados do petróleo; biocombustíveis; e misturas de diesel com biodiesel.

4. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo** fato de que os hidrocarbonetos derivados do petróleo são selecionados do grupo compreendido por diesel; gasolina; e querosene de aviação.

5. Material absorvente, de acordo com as reivindicações 3 e 4, **caracterizado por** o hidrocarboneto derivado de petróleo ser preferencialmente diesel.

6. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** o biocombustível ser preferencialmente biodiesel.

7. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o referido material absorvente aperfeiçoado é direcionado a remover água de combustíveis líquidos, seja ela presente na forma livre, emulsionada e solúvel.

8. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que apresenta grau de intumescimento (Q) variante em torno de 13 e 15.

9. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que apresenta resistência mecânica adequada, tal como um material gelatinoso de consistência firme.

10. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que apresenta densidade de reticulação compreendida entre 2 a 4% da massa de monômero.

11. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que apresenta

massa de monômero compreendida entre 2 a 5% da massa total.

12. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que ser preferencialmente hidrogéis de poliacrilaminada reticulada aperfeiçoada.

13. Material absorvente, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado pelo** fato de que o material absorvente também pode ser hidrogéis de polímeros de outros monômeros de características hidrofílicas selecionado do grupo compreendidos por ácido acrílico, ácido poliacrílico, *n*-isopropil acrilamida, álcool polinivílico, e seus copolímeros.

14. Uso do material absorvente, conforme definido pelas reivindicações 1 a 13, **caracterizado pelo** fato de ser para a remoção de água.

15. Uso do material absorvente, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado pelo** fato de ser preferencialmente para a remoção de água de combustíveis líquidos, seja ela presente na forma livre, emulsionada e solúvel.

16. Uso do material absorvente, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado pelo** fato de o material absorvente ser particulado.

17. Uso do material absorvente, de acordo com a

reivindicação 16, **caracterizado pelo** fato de o material absorvente particulado é preferencialmente poliacrilamida com tamanho de partícula compreendido entre cerca de 0,3 mm e 3,0 cm de diâmetro.

18. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos **caracterizado pelo** fato de que compreende um material absorvente a base de homopolímeros conforme definido pelas reivindicações 1 a 13.

19. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado pelo** fato de que é preferencialmente um tanque de armazenamento ou um Leito Recheado ou um cesto suspenso recheado com o dito material absorvente.

20. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado pelo** fato de que é utilizado dentro de tanques de armazenamento de combustível decorrentes da presença de água no fundo dos ditos tanques.

21. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado pelo** fato de que o referido dispositivo móvel de Leito Recheado com material absorvente propõe a remoção periódica de água de combustíveis armazenados e de combustíveis transportados, que podem ter absorvido água durante o

transporte e armazenagem.

22. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com as reivindicações 19 e 21, **caracterizado pelo** fato de que o referido dispositivo móvel de Leito Recheado com material absorvente compreende, pelo menos, um leito recheado (1 - Figura 7); uma tela filtro de separação (2 - Figura 7); um reservatório de combustível sem contaminantes por água (4 - Figura 7); um reservatório de combustível saturado com água (5 - Figura 7); um reservatório de álcool (6 - Figura 7); meios para separar álcool/combustível hidrocarboneto (7 - Figura 7); um reservatório de combustível recuperado dos meios de separação 7 (8 - Figura 7); um aquecedor (9 - Figura 7); e um compressor de ar (10 - Figura 7).

23. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado pelo** fato de que o referido tanque de armazenamento com material absorvente propõe a remoção de água de combustíveis armazenados e a prevenção de absorção de água pelos ditos combustíveis armazenados, que podem incorporar água durante a armazenagem devido às altas umidades relativas do ambiente e devido à entrada de água de chuvas nos tanques de estocagem.

24. Dispositivo para remoção de água de combustíveis

líquidos, de acordo com as reivindicações 19 e 23, **caracterizado pelo** fato de que o referido tanque de armazenamento com material absorvente compreende, pelo menos, um tanque de armazenamento de combustível com agitação (1 - Figura 8); uma tela filtro de separação (2 - Figura 8); uma unidade de regeneração de material absorvente (4 - Figura 8); um reservatório de álcool (5 - Figura 8); um reservatório de combustível (6 - Figura 8); um reservatório de álcool/combustível (7 - Figura 8); meios para separar álcool e combustível (8 - Figura 8); um aquecedor (9 - Figura 8); um compressor de ar quente (10 - Figura 8); e um filtro de separação (11 - Figura 8).

25. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado pelo** fato de que as partículas de material absorvente estão em contato direto com combustível armazenado (3 - Figura 8) e localizadas na base do dito tanque.

26. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado pelo** fato de que a tela filtro de separação compreende uma abertura compatível com o tamanho de partículas de material absorvente secas e intumescidas.

27. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado**

pelo fato de que a unidade de regeneração de material absorvente compreende, preferencialmente, um recipiente à vácuo, sem frestas.

28. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 24 e 27, **caracterizado pelo** fato de que a unidade de regeneração é construída, preferencialmente, por um material selecionado do grupo que compreende material metálico, tal como inox; e vidro temperado.

29. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado pelo** fato de que o filtro de separação compreende uma tela com abertura compatível com o tamanho de partículas de material absorvente secas.

30. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado pelo** fato de que o referido cesto suspenso recheado com partículas de material absorvente propõe a remoção de água de combustíveis armazenados e a prevenção de absorção de água pelos ditos combustíveis armazenados, que podem incorporar água durante a armazenagem devido às altas umidades relativas do ambiente e devido à entrada de água de chuvas nos tanques de estocagem.

31. Dispositivo para remoção de água de combustíveis

líquidos, de acordo com as reivindicações 19 e 30, **caracterizado pelo** fato de que o referido cesto suspenso recheado com material absorvente compreende, pelo menos, um tanque de armazenamento (1 - Figura 9); cestos feitos de tela de separação (2 - Figura 9); teto do tanque adaptado com conectores para retirada do material absorvente (4 - Figura 9); purga de água livre (5 - Figura 9); unidade móvel de recolhimento do material absorvente para a unidade de regeneração (6 - Figura 9); reservatório de material absorvente intumescido e combustível recolhidos dos cestos dos tanques de armazenamento (7 - Figura 9); reservatório de material absorvente seco e combustível a serem devolvidos nos cestos dos tanques de armazenamento (8 - Figura 9); unidade de regeneração de material aborvente (à vácuo)(9 - Figura 9); reservatório de álcool (10 - Figura 9); reservatório de combustível (11 - Figura 9); reservatório de álcool/combustível (12 - Figura 9); meios para separar álcool e combustível (13 - Figura 9); aquecedor (14 - Figura 9); compressor de ar quente (15 - Figura 9); e filtro de separação (16 - Figura 9).

32. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado pelo** fato de que os cestos suspensos estão localizados preferencialmente no teto dos tanques de armazenamento.

33. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com as reivindicações 31 e 32, **caracterizado pelo** fato de que o tanque de armazenamento compreende um sistema de agitação.

34. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com as reivindicações 31 e 32, **caracterizado pelo** fato de que a tela de separação dos cestos suspensos está configurada para aprisionar as partículas de material absorvente.

35. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com as reivindicações 31 e 32, **caracterizado pelo** fato de que a retirada do material absorvente é realizada, preferencialmente, por meio de uma bomba a vácuo.

36. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com as reivindicações 31 e 32, **caracterizado pelo** fato de que a unidade móvel de recolhimento do material absorvente para a unidade de regeneração compreende, preferencialmente, um caminhão de transporte com carga à vácuo.

37. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com as reivindicações 31 e 32, **caracterizado pelo** fato de que o filtro de separação compreende uma tela com abertura compatível com o tamanho

de partículas de material absorvente secas.

38. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, conforme definido pelas reivindicações 17 a 36, **caracterizado pelo** fato de que o referido material absorvente é preferencialmente poliacrilamida reticulada com tamanho de partícula compreendido entre cerca de 0,3 mm e 3,0 cm de diâmetro.

39. Dispositivo para remoção de água de combustíveis líquidos, conforme definido pelas reivindicações 18 a 38, **caracterizado pelo** fato de que o referido material absorvente é preferencialmente poliacrilamida reticulada com tamanho de partícula compreendido entre cerca de 0,3 mm e 3,0 cm de diâmetro.

40. Uso do dispositivo, conforme definido pelas reivindicações 18 a 39, caracterizado pelo fato de que é para confinar o combustível a ser desidratado e permitir o contato direto entre o dito combustível e o material absorvente.

41. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos **caracterizado por** proporcionar o contato direto do combustível a ser desidratado com um material absorvente a base de homopolímeros conforme definido pelas reivindicações 1 a 13.

42. Processo de remoção de água de combustíveis

líquidos, de acordo com a reivindicação 41, **caracterizado pelo** fato de que compreende as seguintes etapas:

(a) manter o combustível em contato direto, por meio de agitação branda do combustível no dispositivo utilizado, com as partículas de material absorvente, preferencialmente partículas de Poliacrilamida reticulada;

(b) lavar o material com álcool e aquecimento para secagem do mesmo;

(c) recuperar o álcool misturado ao combustível e recuperação do combustível; e

(d) reutilizar o material absorvente no processo para outros ciclos de remoção de água de combustíveis.

43. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado pelo** fato de o dispositivo utilizado compreende, preferencialmente, um tanque de armazenamento ou um Leito Recheado ou um cesto suspenso recheado com o dito material absorvente.

44. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado pelo** fato de que o referido material absorvente é preferencialmente poliacrilamida reticulada com tamanho de partícula compreendido entre cerca de 0,3 mm e 3,0 cm de diâmetro.

45. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 42 e 42, **caracterizado pelo** fato de que o referido material absorvente não sofre alterações de suas propriedades ao entrar em contato com diferentes valores de temperatura e pH.

46. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado pelo** fato de que o aquecimento da etapa (b) poder ser realizado com compressor de ar quente ou por qualquer meio capaz de promover a secagem do material absorvente e remover de dentro do recipiente as moléculas de alcool remanescentes.

47. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado pelo** fato de a etapa (c) poder ser realizada por um processo de separação.

48. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 47, **caracterizado pelo** fato de o processo de separação compreender, preferencialmente, uma destilação à vácuo.

49. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 48, **caracterizado pelo** fato de a destilação à vácuo compreender uma única

etapa.

50. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, conforme definido pelas reivindicações 41 a 49, **caracterizado pelo** fato de a água removida do combustível compreender suas diferentes formas, seja ela na forma livre, emulsionada e solúvel.

51. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 50, **caracterizado pelo** fato de o dito processo proporcionar a eliminação da turbidez dos combustíveis líquidos, preferencialmente do grupo compreendido por diesel e biodiesel.

52. Processo de remoção de água de combustíveis líquidos, de acordo com a reivindicação 50, **caracterizado pelo** fato de o dito processo proporcionar uma redução significativa da água em sua forma solúvel presente nos combustíveis líquidos.

53. Processo de regeneração do material absorvente conforme definido pelas reivindicações 1 a 13 para uso contínuo do mesmo material no processo de remoção de água de combustíveis líquidos conforme definido pelas reivindicações 41 e 42, **caracterizado pelo** fato de que compreende as etapas de:

(a) Adicionar álcool para limpeza do material absorvente;

(b) remoção do combustível acumulado nas partículas do material absorvente;

(c) Bombear a mistura de álcool e combustível ao processo de separação;

(d) Recuperar e armazenar o álcool, assim como o combustível recuperado;

(e) Injetar ar quente, após a lavagem do material absorvente com álcool, ao processo para evaporação do álcool remanescente e secagem do dito material;

(f) Remover o vapor de álcool do tanque para atmosfera ou ambiente seguro;

(g) Secar o material absorvente, e

(h) Reutilizar o material absorvente.

54. Processo de regeneração do material absorvente, de acordo com a reivindicação 53, **caracterizado pelo** fato de o processo de separação da etapa (c) ser preferencialmente um processo selecionado do grupo compreendido por destilação à vácuo(destilação flash); e por meio de um rotaevaporador, preferencialmente por destilação a vácuo.

55. Processo de regeneração do material absorvente, de acordo com a reivindicação 53, **caracterizado pelo** fato de ao final da etapa (g) o material absorvente estar completamente regenerado, não sendo descartado após

saturação com água.

56. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada para uso na remoção de água de combustíveis líquidos **caracterizado pelo** fato de que é completamente regenerado, não sendo descartado após saturação com água.

57. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com a reivindicação 56, **caracterizado pelo** fato de que é altamente hidrofílico e possui estrutura polimérica capaz de gerar um produto que pode ser reutilizado.

58. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com as reivindicações 56 e 57, **caracterizado pelo** fato de que as características mecânicas de suas cadeias poliméricas permitem absorver água do meio sem que suas redes tridimensionais percam a propriedade de elasticidade e firmeza.

59. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com as reivindicações 56 a 58, **caracterizado pelo** fato de que não sofre alterações de suas propriedades ao entrar em contato com diferenças de temperatura e pH.

60. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com as reivindicações 56 a 59, **caracterizado pelo** fato de que o dito hidrogel de PAAm

absorve a água em suas diferentes formas, seja ela livre, emulsionada e solúvel.

61. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com a reivindicação 60, **caracterizado pelo** fato de que o dito hidrogel elimina a turbidez de combustíveis líquidos, preferencialmente do grupo compreendido por diesel; biodiesel; e misturas diesel/biodiesel.

62. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com a reivindicação 60, **caracterizado pelo** fato de que o dito hidrogel reduz significativamente a água em sua forma solúvel presente nos combustíveis líquidos.

63. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com as reivindicações 56 a 62, **caracterizado pelo** fato de que as partículas podem variar de 0,3 mm a 3,0 cm de diâmetro.

64. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com as reivindicações 56 e 63, **caracterizado pelo** fato de que a capacidade de absorção e retenção de água por parte dos hidrogéis de PAAm independe da temperatura do meio.

65. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, conforme definido pelas reivindicações 56 a

64, **caracterizado pelo** fato de que compreende 2 a 5% em massa de monômero acrilamida (AAm); e de 2 a 4% em massa de agente reticulante metileno-bis-acrilamida (MBAAm) (em relação à massa de monômero).

66. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com a reivindicação 65, **caracterizado pelo** fato de que compreende grau de intumescimento (Q) variante em torno de 13 a 15 e resistência mecânica adequada, tal como um material gelatinoso de consistência firme.

67. Hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com as reivindicações 65 e 66, **caracterizado pelo** fato de que compreende, preferencialmente, cerca de 3,5% (massa) de AAm e cerca de 3,25% (massa) de MBAAm (em relação à massa de monômero).

68. Processo de obtenção de hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, conforme definido pelas reivindicações 56 a 66, **caracterizado por** compreender as seguintes etapas:

(a) Adicionar, em um recipiente, primeiramente a massa (g) de um catalisador, seguida da massa (g) de MBAAm (2 a 3 % da massa de AAm), e então a massa (g) de AAm (2 a 4% em massa).

(b) Adicionar água;

(c) Inserir N_2 para promover a mistura dos elementos entre si e a desoxigenação da dita mistura;

(d) Manter a agitação da mistura por borbulhamento de N_2, preferencialmente, por cerca de 5 minutos e adicionar, preferencialmente, cerca de 1% (m/m) de uma solução preparada de um iniciador químico ao meio reacional para completar 100% de volume total, sem interromper o borbulhamento por N_2.

(f) Remoção do gel, após sua formação completa no recipiente;

(g) Divisão do gel em partes menores; e

(h) Secagem do gel.

69. Processo de obtenção de hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com a reivindicação 68, **caracterizado por** o catalisador ser selecionado do grupo que compreende persulfato de potássio e persulfato de sódio, preferencialmente de sódio.

70. Processo de obtenção de hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com a reivindicação 68, **caracterizado por o** iniciador químico ser, preferencialmente, N,N,N,N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED) ou qualquer composto capaz de iniciar a reação liberando radicais livres para o início da polimerização.

71. Processo de obtenção de hidrogel de

poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com a reivindicação 68, **caracterizado pelo** fato de que a formação completa do gel de polímero se dá na faixa de tempo compreendida entre 4 e 5 minutos, assim como o aumento de viscosidade do dito gel.

72. Processo de obtenção de hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 68 e 70, **caracterizado pelo** fato de o iniciador químico compreende preferencialmente uma concentração de cerca de 3,21 mmol L-1.

73. Processo de obtenção de hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com a reivindicação 72, **caracterizado pelo** fato de que a concentração do iniciador químico é mantida constante.

74. Processo de obtenção de hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 68 e 69, **caracterizado pelo** fato de o catalisador compreender preferencialmente uma concentração de cerca de 3,38 mmol L-1.

75. Processo de obtenção de hidrogel de poliacrilamida reticulada aperfeiçoada, de acordo com as reivindicações 68 a 74, **caracterizado pelo** fato de que a quantidade de cada elemento a ser adicionado depende da quantidade de água a ser adicionada.

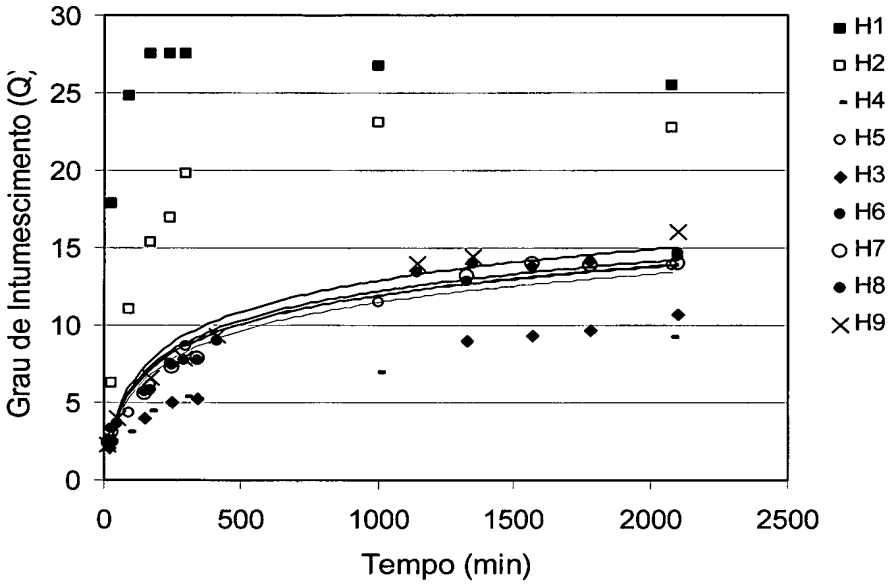


Figura 1

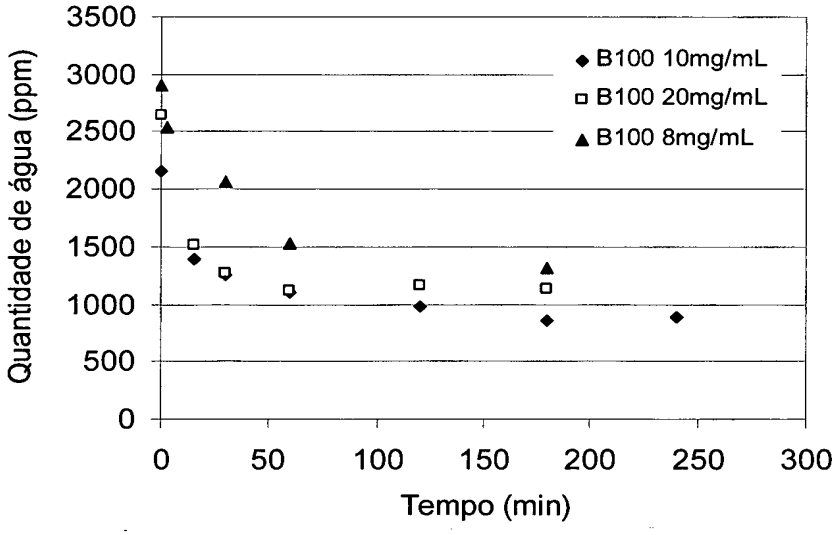


Figura 2

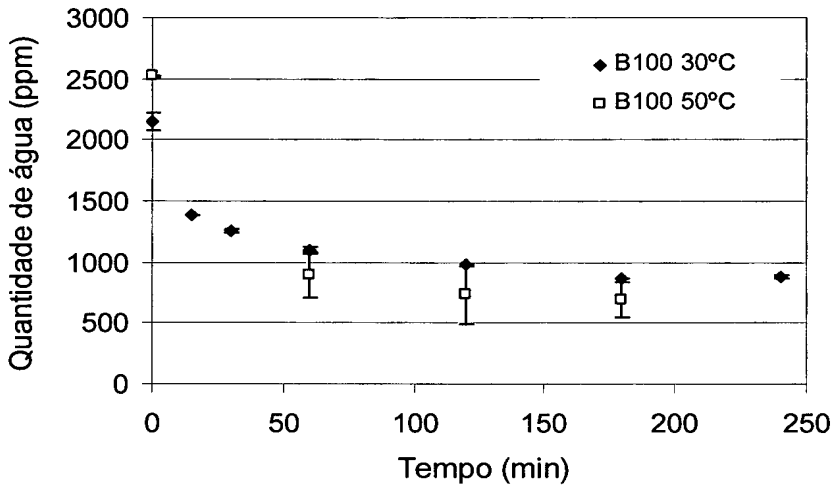


Figura 3

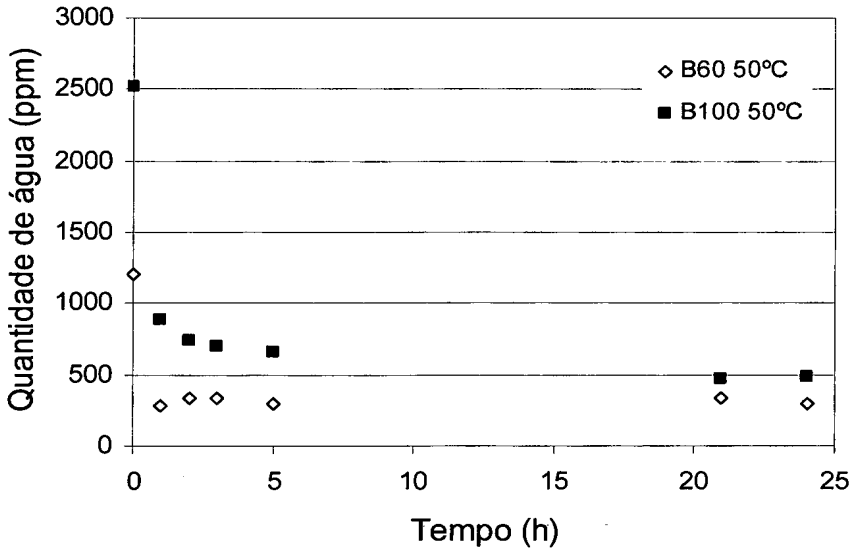


Figura 4

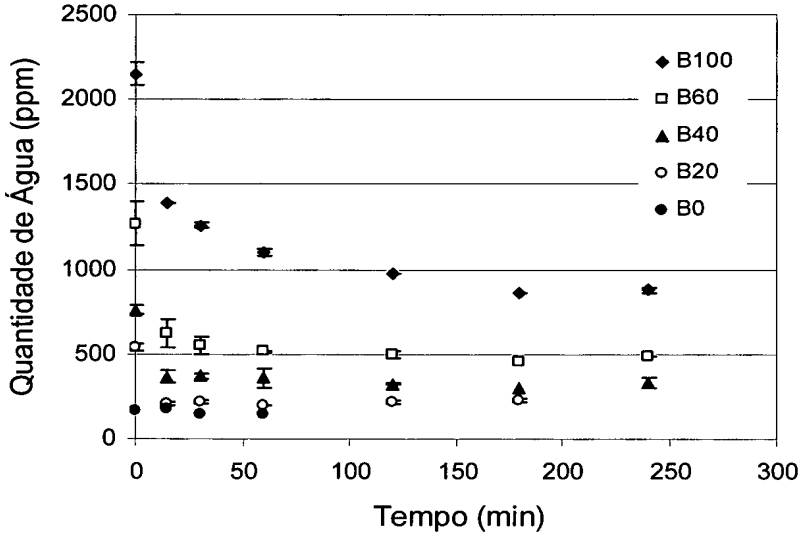


Figura 5

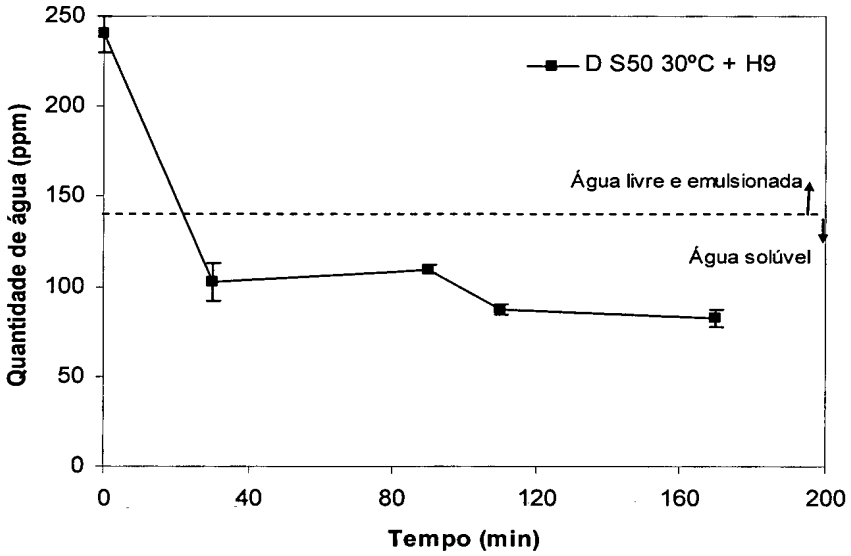


Figura 6

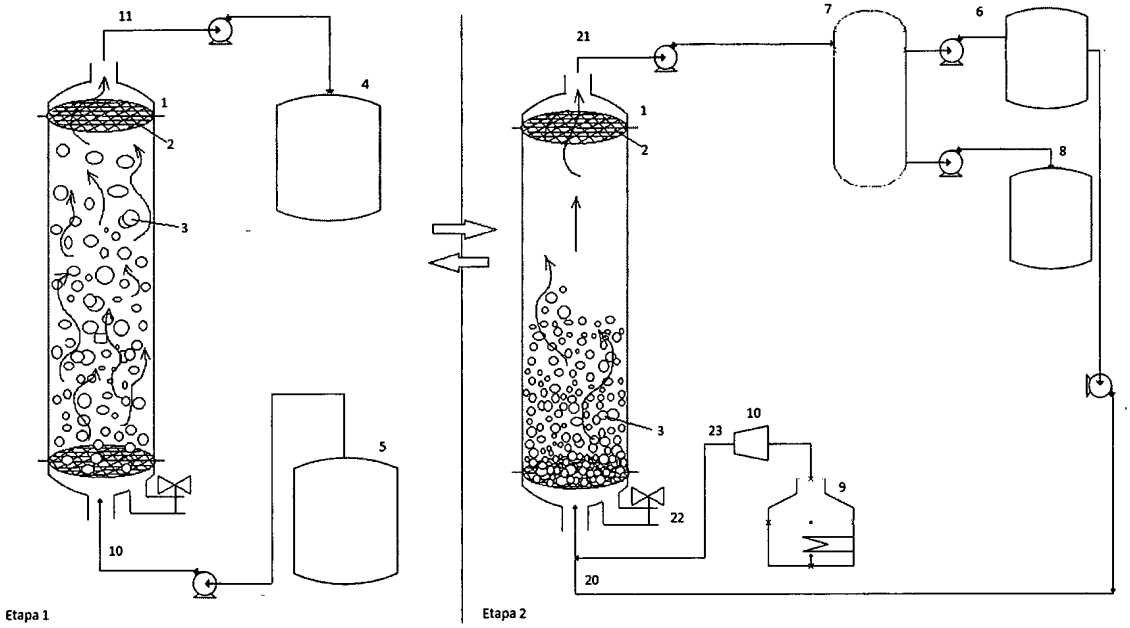


Figura 7

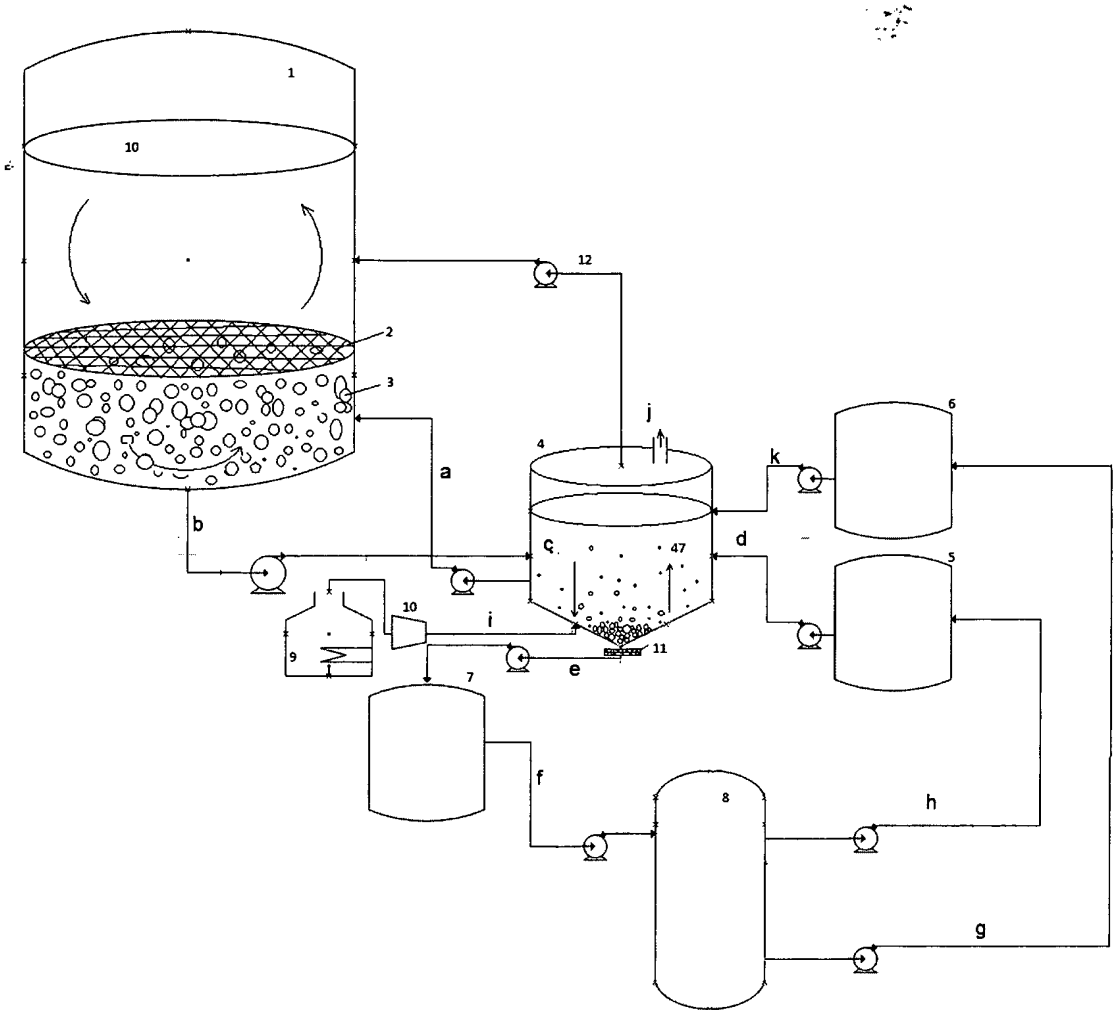


Figura 8

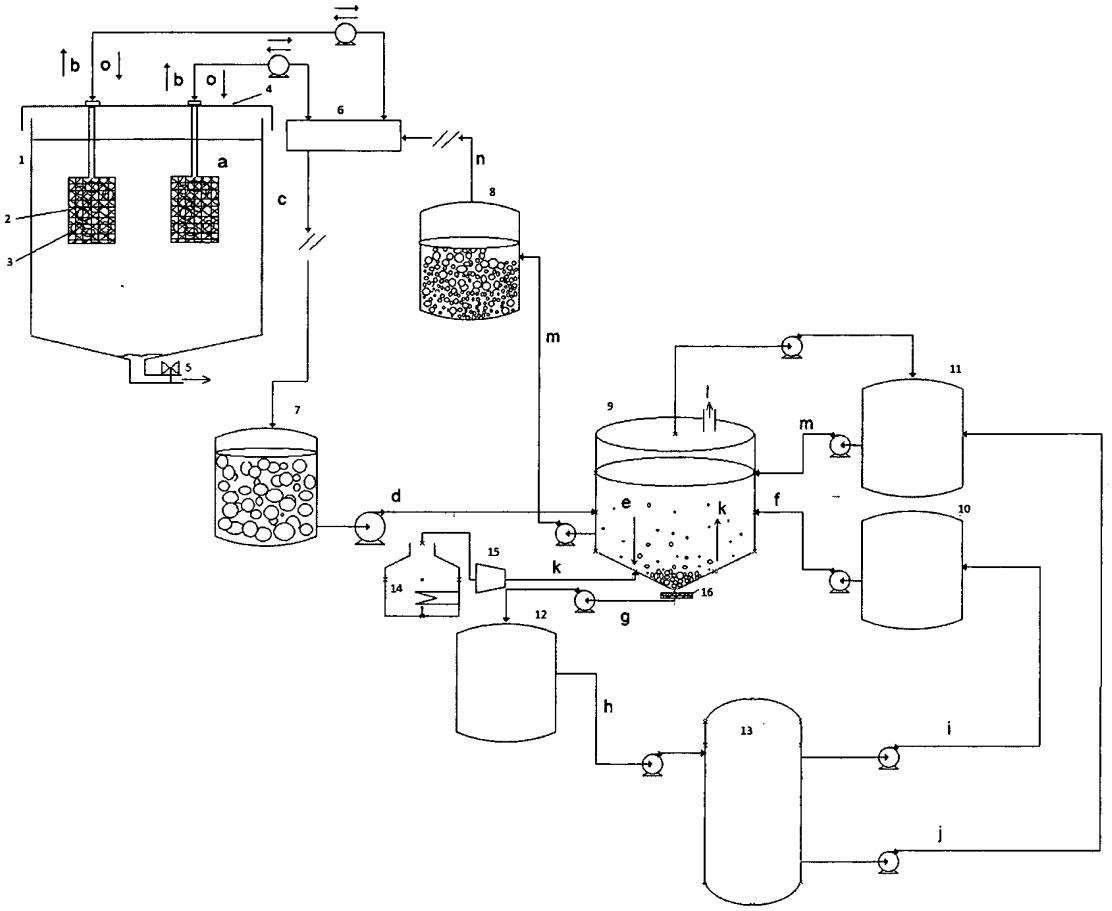


Figura 9

RESUMO

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.

A presente invenção se refere a um processo de remoção de água nas suas formas livre, solúvel e emulsionada presente em combustíveis líquidos, tais como hidrocarbonetos derivados de petróleo, biocombustíveis como o biodiesel e misturas de diesel/biodiesel, utilizando materiais absorventes, tal como a Poliacrilamida. A presente invenção também se refere aos dispositivos onde o material absorvente é inserido e ao processo de regeneração do material absorvente para uso contínuo do mesmo material no dito processo de remoção de água.