

## ESTUDO DA REMOÇÃO DE NaCl DE GLICEROL PROVENIENTE DO BIODIESEL UTILIZANDO HIDROGEL DE QUITOSANA

VIVIANE DE CARVALHO ARABIDIAN<sup>1</sup>; GABRIELA FIRMINO MOREIRA<sup>2</sup>;  
NAURO SILVEIRA JÚNIOR<sup>3</sup>; TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR<sup>4</sup>;  
LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande – viarabidian@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande – gabrielafirminomoreira@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande – nauroeq@yahoo.com.br

<sup>4</sup>Universidade Federal do Rio Grande – titoeq@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal do Rio Grande – dqmpinto@furg.br

### 1. INTRODUÇÃO

Em 1779, através da extração de uma mistura aquecida de litargírio e azeite de oliva, Scheele descobriu o 1,2,3 propanotriol, mais conhecido como glicerol (ARRUDA et al., 2007). O glicerol quando puro apresenta aplicações diretas nas indústrias química e farmacêutica (MARTIN; FRANTISEK, 2009). Atualmente, com o incentivo ao incremento da produção brasileira de biodiesel, tem acarretado diversos problemas quanto a grande quantidade de glicerol contaminado, obtido como coproduto da reação nas unidades de produção de biodiesel. O elevado teor de contaminantes como íons metálicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), sabões e pigmentos presentes em solução no glicerol bruto inviabiliza a sua utilização e, consequentemente, acarretam um baixo valor de mercado a este produto (ARDI et al., 2015).

A adsorção é uma das técnicas mais eficientes e versáteis que podem ser utilizadas para a remoção de materiais dissolvidos, principalmente quando há a utilização de adsorventes de baixo custo. Sabendo da capacidade de adsorção da quitosana em pó, é possível modifica-la de diversas maneiras, uma delas é através da formação de hidrogéis, que são eficientes por exemplo na remoção de corantes industriais (GONÇALVES et al, 2017). Devido a seu alto teor de água, os hidrogéis de quitosana também se apresenta como alternativa viável para remoção dos íons dissolvidos no glicerol. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a cinética de remoção do NaCl presente no glicerol, utilizando hidrogéis de quitosana.

### 2. METODOLOGIA

O adsorvente utilizado foi um hidrogel, produzido a partir da dissolução de 2,24 g de quitosana em ácido acético e reticulado com glutaraldeído. Um sistema modelo foi preparado utilizando glicerina PA e após, foi adicionado NaCl, de forma que a mistura resultante apresentasse teor de NaCl igual a 5% (m/m), semelhante ao glicerol industrial obtido nas unidades produtoras de biodiesel.

Os experimentos de cinética foram realizados com 30 g da mistura de glicerol-NaCl sob pressão atmosférica, agitação constante (150 rpm) e temperatura de 60°C. Os dados foram coletados em tempos de até 60 min. Em seguida foi realizada uma filtração a vácuo a fim de separar o adsorvente da solução. A quantificação de NaCl removido foi feita pela determinação das cinzas no hidrogel separado e, confirmada pela determinação do teor de cinzas remanescente no glicerol.

Para determinação do teor de cinzas, o hidrogel foi pesado em cadinhos de porcelana e, a amostra foi aquecida com auxílio do bico de Bunsen até a queima da maior parte dos componentes orgânicos. Por fim, as amostras ficaram em mufla a 550°C durante 4 h antes de ter seu conteúdo pesado. Análises prévias mostraram que o teor de cinzas do hidrogel puro pode ser desconsiderado. Com a finalidade de identificar sua natureza, as amostras de cinza também foram submetidas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raio-X (DRX) e dispersão de energia EDS.

Para a representação dos valores experimentais foram utilizados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich representados pelas Equações 1, 2 e 3 (HO; MCKAY, 1998; YOUSEF *et al*, 2011).

$$\frac{C_t}{C_0} = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial,  $C_t$  a concentração no tempo  $t$ ,  $q_1$  e  $k_1$  ( $s^{-1}$ ) são constantes do modelo.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + (t/q_2)} \quad (2)$$

sendo  $q_2$  e  $k_2$  ( $g^{-1}s^{-1}$ ) as constantes do modelo de pseudossegunda ordem.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (3)$$

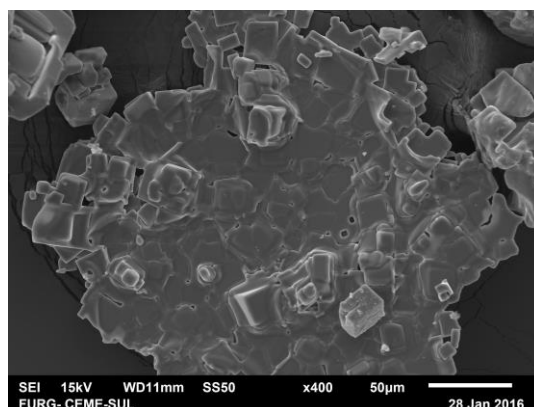
sendo  $a$  e  $b$  são as constantes de modelo de Elovich.

Os parâmetros dos modelos foram determinados por regressão não linear, utilizando o software Statistica 6.0 (Statsoft, EUA), e a qualidade dos ajustes foi avaliada pelos valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e do erro médio relativo (EMR) para cada modelo. Os parâmetros foram obtidos com intervalo de confiança de 95%.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

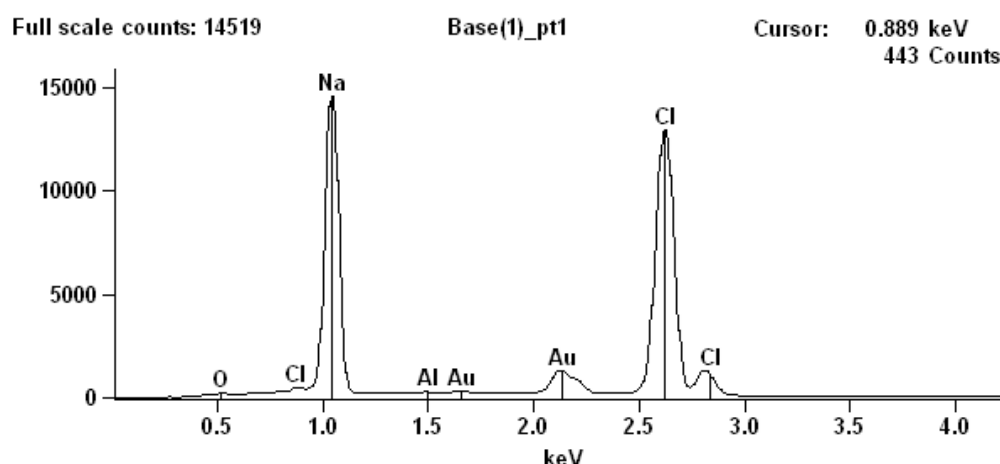
A Figura 1 apresenta a imagem das cinzas da amostra de glicerol obtida através de MEV.

Figura 1 – MEV das cinzas do glicerol



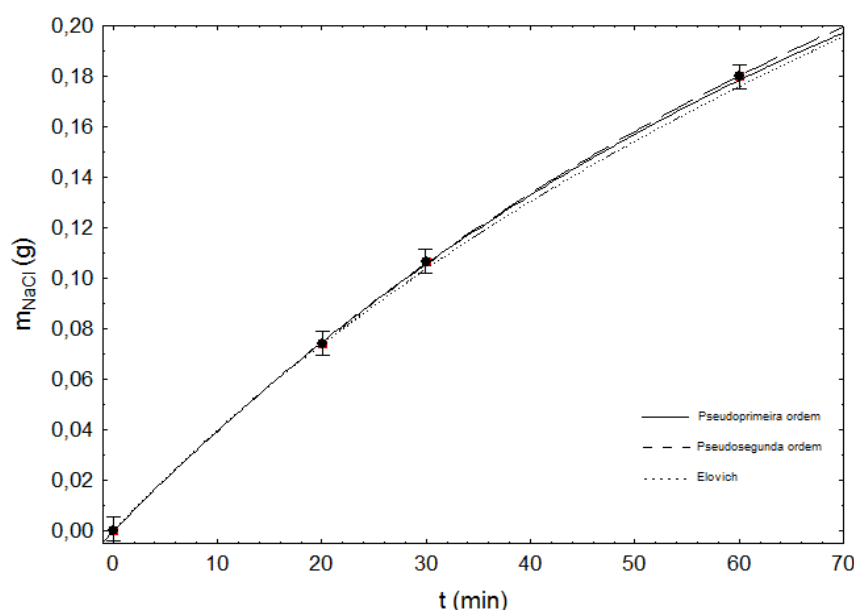
Na Figura 1 pode ser observado que os cristais possuem a forma de paralelepípedos, que é característica de cristais de NaCl. A Figura 2, na qual são apresentados os picos da análise de EDS, fica evidente a presença de apenas sódio (Na) e cloro (Cl) como constituintes da cinzas do glicerol. Na Figura 2 também pode ser observado a presença de ouro (Au), entretanto este provém do preparo da amostra para análise.

Figura 2 – Picos dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  das cinzas do glicerol



A Figura 3 apresenta o comportamento cinético da adsorção de NaCl no glicerol, utilizando hidrogel de quitosana como adsorvente na proporção de 1% (m/m). Nas curvas cinéticas de adsorção pode ser notado que o sistema não atingiu o equilíbrio dentro do tempo de experimento. Na Figura 3, também pode ser observado que no tempo de 1 h foi obtida uma remoção de 0,18 g de NaCl, o que representou 20% do contaminante presente no glicerol. Também na Figura 3 estão mostradas as curvas dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

Figura 3 – Curva cinética de remoção de NaCl do glicerol utilizando hidrogel de quitosana



A Tabela 1 apresenta os parâmetros dos modelos cinéticos utilizados para representar os dados experimentais, bem como os valores de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e erro médio relativo (EMR) que são os indicadores da qualidade dos ajustes.

**Tabela 1** – Parâmetros dos modelos cinéticos para o sistema de NaCl – glicerol – hidrogel de quitosana

Pseudoprimeira ordem		Pseudossegunda ordem		Elovich	
$q_1 (g^{-1})$	0,34	$q_2 (g^{-1})$	0,16	$a (g)$	4,22
$k_1 (s^{-1})$	$1,24 \times 10^{-2}$	$k_2 (g^{-1} s^{-1})$	0,18	$b (g^{-1} s^{-1})$	$4,35 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,998	$R^2$	0,980	$R^2$	0,998
EMR (%)	1,88	EMR (%)	0,74	EMR (%)	2,40

Como pode ser visto na Tabela 1 os valores de  $R^2$  para os três modelos ficaram próximos a unidade. Isso indica que todos os modelos apresentaram boa correlação com os dados experimentais. Entretanto, o modelo de pseudossegunda ordem apresentou um erro médio relativo menor do que os demais e, dessa forma, foi o modelo que melhor representou os valores experimentais.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir do presente trabalho foi possível verificar que o hidrogel é um adsorvente promissor para remoção de íons dissolvidos no glicerol, alcançando valores de remoção deste contaminante superiores a 18%.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; AWANIS, H. N. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164-1173, 2015.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n. 26, p. 56-62, 2007.

GONÇALVES, J. O.; SANTOS, J. P.; RIOS, E. C.; CRISPIMA, M. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 265-270, 2017.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety Environmental Protection**, v. 76 (B4), p. 332-340, 1998.

MARTIN, F.; FRANTISEK, S. **44th International Petroleum Conference**, Bratislava, Slovak Republic, p 21-22, 2009.