

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

VIVIANE DE CARVALHO ARABIDIAN¹; GABRIELA FIRMINO MOREIRA²;
NAURO SILVEIRA JÚNIOR³; TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR⁴;
LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO⁵

¹*Universidade Federal do Rio Grande – viarabidian@hotmail.com*

²*Universidade Federal do Rio Grande – gabrielafirmomoreira@gmail.com*

³*Universidade Federal do Rio Grande – nauroeq@yahoo.com.br*

⁴*Universidade Federal do Rio Grande – titoeq@gmail.com*

⁵*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 (Na^+ , 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 modificá-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 cadiinhos 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, pseudosegunda 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 pseudosegunda ordem.

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

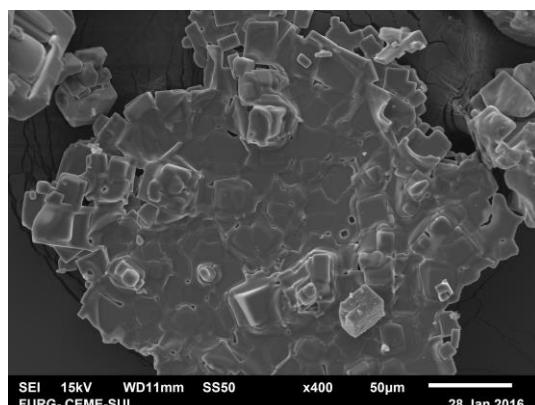
sendo a e b são as constantes de modelo de Elovich.

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

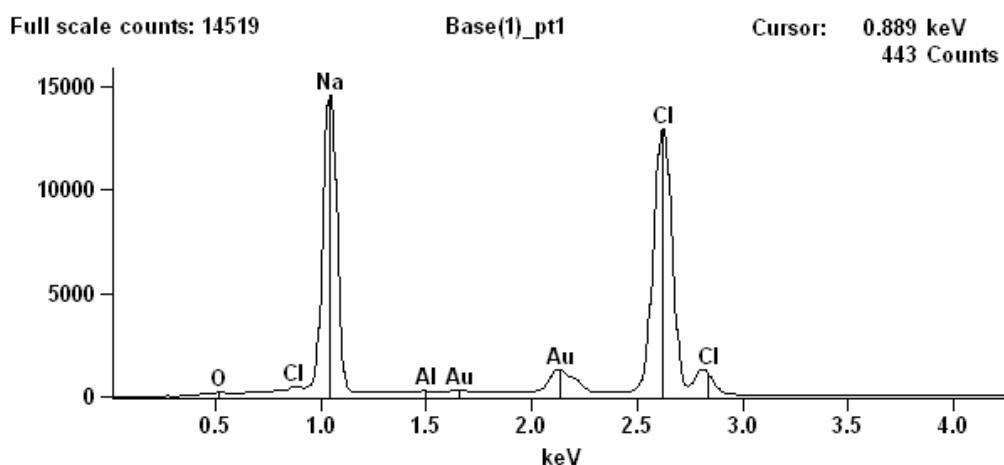
A Figura 1 apresenta a imagem das cinzas da amostra de glicerol obtida através de MEV.

Figura 1 – MEV das cinzas do glicerol



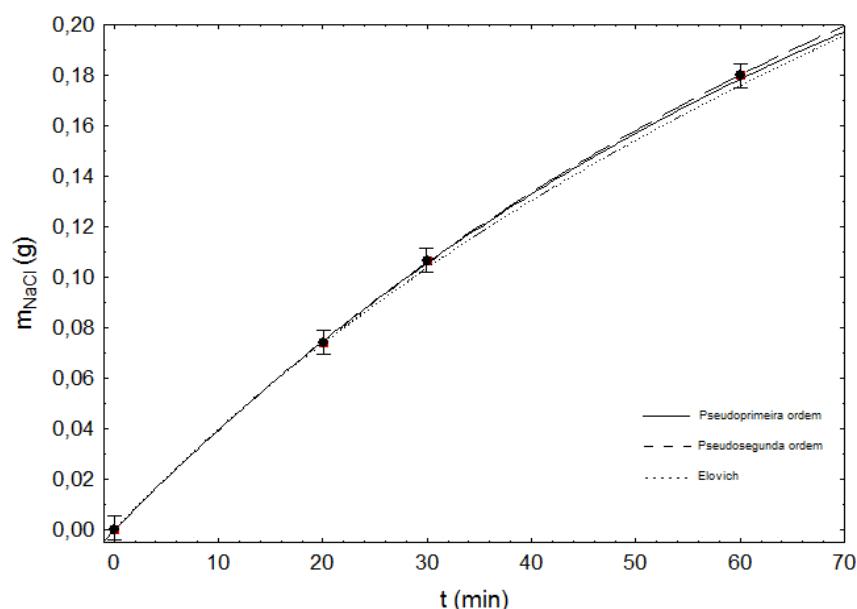
Na Figura 1 pode ser observado que os cristais possuem a forma de paralelepípedos, que é característica de cristais de NaCl. A Figura 2, na qual são apresentados os picos da análise de EDS, fica evidente a presença de apenas sódio (Na) e cloro (Cl) como constituintes da cinzas do glicerol. Na Figura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

Figura 2 – Picos dos íons Na^+ e 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, pseudosegunda 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
$k_1 (s^{-1})$	$1,24 \times 10^{-2}$	$k_2 (g^{-1} s^{-1})$	0,18
R^2	0,998	R^2	0,980
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.