

# DESSORÇÃO DE ÁCIDO CAPRÍLICO IMPREGNADO EM RESINAS EM PROCESSO DESCONTÍNUO NA PRESENÇA DE SOLVENTES ORGÂNICOS E ÁGUA.

M. A. P. ROCHA<sup>1</sup>, N. P. MERLO<sup>2</sup>, M. R. FRANCO JÚNIOR<sup>1</sup>, N. R. A. F. ROCHA<sup>2</sup> e W. A. PEREIRA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade de Rio Verde, Engenharia Ambiental

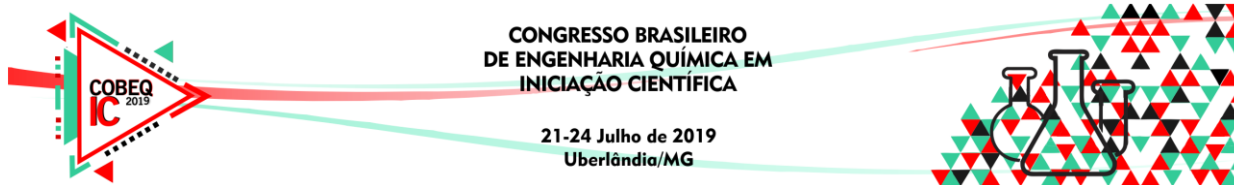
E-mail para contato: moilton@ufu.br

**RESUMO** – A extração empregando-se um solvente pode ser uma alternativa para remover o ácido caprílico da superfície e dos poros de resinas visando regenerá-las. A fim de obter uma estimativa quantitativa desta possibilidade tecnológica, considera-se isso como um problema de interesse de forma que é buscada a quantificação da massa de solvente necessária para alcançar o propósito. Neste trabalho, experimentos para extração do ácido octanóico de resinas contaminadas serão executados, em batelada, utilizando reatores com agitação magnética a 300 rpm. Solventes alternativos serão usados, tais como: água, etanol, butanol, MEG (monoetileno glicol) e DEG (dietileno glicol). A fase líquida será analisada no sentido de verificar a massa de ácido removida pelo ataque do solvente.

## 1. INTRODUÇÃO

A regeneração e a reusabilidade de um adsorvente são altamente apreciadas em indústria devido aos fatores de economia, aspectos ambientais e conveniência operacional. Entretanto, regeneração não era frequentemente empregada em alguns casos pela dificuldade e inconveniência do procedimento. Recentemente, Punyapalakul e colaboradores (2013) descobriram que a resina PAC (Plasma Arc Curing) reusada tinha uma significativa perda de capacidade de adsorção, enquanto que sílicas funcionais, com melhor habilidade de regeneração, requeriam um alto custo de síntese. Yu e colaboradores (Yu et al., 2008) obtiveram uma satisfatória regeneração em percentuais da ordem de 95% para os MIP adsorventes, enquanto a mistura de acetona e solução de hidróxido de sódio (NaOH) como solvente de regeneração não era “verde” ou seja ecologicamente correta.

Em relação à lavagem seca, alguns adsorventes comerciais alternativos têm sido discutidos em recentes trabalhos de pesquisa (Berrios e Skelton, 2008; Suppalakpanya *et al.*, 2010; Predojevic, 2008). Um desses adsorventes é a resina comercial Purolite® PD206, um material que tem mostrado boa performance na purificação do biodiesel (Berrios e Skelton, 2008). A adsorção de contaminantes do biodiesel na resina PD 206 pode ocorrer em duas maneiras: por troca iônica ou adsorção física.



A regeneração de resinas ou adsorventes precisa ser eficiente para aumentar a remoção de contaminantes e o tempo de vida do material adsorvente. Ademais, a otimização dos métodos de regeneração é essencial para aumentar a eficiência e economia dos processos de lavagem seca.

Recentemente, Stapea *et al.*, 2016 publicaram um trabalho envolvendo resinas utilizadas em dentística, nas quais um solvente, o DMSO, era testado como sendo um composto de novo potencial que poderia promover a adesão da resina hidrofílica à dentina do dente humano. Nesse caso os pesquisadores buscavam melhorar as propriedades termomecânicas da resina introduzindo um solvente orgânico. Concentrações variadas de DMSO em água foram empregadas no estudo. Segundo Ekambaram *et al.*, 2015, além de influenciar as propriedades mecânicas e físicas de resinas, solventes tem um grande impacto sobre a ligação resina-dentina. Nesse sentido, a segunda afirmação dos pesquisadores deve ser explorada de forma que estudos experimentais possam definir um solvente que afete positivamente na ligação que se deseja fortalecer ou enfraquecer.

Dados de solubilidade (Tan *et al.*, 2010; Budavari, 1996) tem confirmado que ácido caprílico ou octanóico é pouco solúvel em água mas é largamente solúvel em alguns solventes orgânicos (Budavari, 1996). Esse fato motivou pesquisar a possibilidade de extrair esse soluto de resinas Purolite empregando-se compostos puros bem como misturas diluídas, em água, de alguns solventes disponíveis, tais como: DEG, MEG, etanol, butanol entre outros. Dessa forma, esse trabalho de pesquisa será desenvolvido considerando que as potencialidades dos solventes serão testadas buscando a remoção do ácido caprílico de resinas ou adsorventes. Somente o trabalho experimental poderá responder qual o solvente possui afinidade pelo ácido caprílico (composto polar) e que deverá ser usado, com sucesso, na recuperação de resinas nos processos de produção de biodiesel (Lide, 1990; Valle *et al.*, 2010; Gui *et al.*, 2009; Marchetti *et al.* 2007).

## 2. METODOLOGIA

O procedimento experimental para a dessorção do ácido caprílico empregando composto puro ou misturas de orgânico-água será descrito a seguir. O experimento de dessorção foi realizado utilizando vaso de vidro de 150 mL apoiado em um agitador magnético. O solvente puro foi pesado em balança semi-analítica ( $\pm 10^{-2}$  g). Acrescentou-se um grama de resina previamente contaminada com ácido caprílico ao vaso e iniciou-se a agitação do sistema, a 300 rpm, por cerca de 15-30 minutos. Após agitação desligou-se o agitador e submeteu-se a mistura sólido-líquida a um período de decantação de alguns minutos. Com uma seringa de vidro amostrou-se 15,0 mL do decantado e titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,01 N ( $V^{\text{NaOH}}$ , mL) sendo a fenolftaleína o indicador. Dessa forma, a concentração de ácido caprílico, em fase líquida, foi determinada por titulação potenciométrica com solução alcalina tendo sido usado duas gotas de fenolftaleína como indicador. A literatura tem recomendado o uso de uma mistura, éter e etanol (1:1), como diluidores da amostra a ser titulada. Nesse caso para cada 2 g de amostra recomenda-se usar 25 mL de mistura de diluição. Nessa pesquisa foram coletados 15 mL de amostra, fazendo-se duplicatas, de maneira que a diluição pode ser, inicialmente, dispensada. Diferentes solventes

extratores foram empregados. Os reagentes disponíveis possuíam grau P.A. com 99,5% de pureza. Resinas aniônica, catiônica e mista foram contaminadas por ácido caprílico e submetidas ao tratamento de regeneração levando-se em conta os seguintes parâmetros: tempo de agitação, tempo de decantação, tempo de absorção (exposição) de ácido e tipo do solvente. Os experimentos foram conduzidos em temperatura controlada empregando-se um banho termostático assim como à temperatura ambiente.

#### Preparo da amostra em estado sólido

Dez gramas de resina foram pesadas em um bécher e acrescentados duas gotas de ácido caprílico medidos com microseringa (Marca: Hamilton; volume: 100  $\mu\text{L}$ ). A massa de ácido adicionada ( $0,0572 \pm 0,0030$  g) à resina foi mensurada conhecendo-se sua densidade, bem como aferindo-se por balança analítica. O frasco contendo o sólido contaminado foi agitado em centrífuga por um dado período de tempo, cerca de uma hora. A amostra deve permanecer em repouso de acordo com o tempo de contato que se deseja testar. Esse tempo deverá variar de 14 a 170 horas, ou mais. Dessa forma, após esse período, a amostra poderá ser usada para os testes de dessorção.

Após o tratamento, a fase líquida foi titulada e os resultados foram apresentados para a dessorção do ácido caprílico de resinas aniônica, catiônica e mista. O efeito do tempo de exposição da resina ao ácido foi observado. Os experimentos foram todos conduzidos à temperatura ambiente ( $25\text{-}27^\circ\text{C}$ ).

Tabelas e Figuras irão ilustrar os resultados para os estudos de regeneração das resinas aniônica, mista e catiônica. A maioria das análises de titulação foi feita em duplicatas ou triplicatas sendo  $\delta$  o desvio padrão. A massa (m) e a concentração final de ácido na mistura líquida é dada por  $C \pm \delta$ , em  $\text{g.L}^{-1}$ .

O aumento do tempo de contato (exposição) do ácido octanóico com a resina testada, também pode desfavorecer a dessorção desse solute, de forma que desfavorece o processo de regeneração da mesma. Testes com todas as resinas usadas, na linha de biocombustíveis, devem ser realizados empregando-se solventes orgânicos e água. A concentração final do ácido em solução ( $C$ ,  $\text{g.L}^{-1}$ ) permite obter a massa de ácido extraída. Acredita-se que algumas resinas, se contaminadas com esse ácido, após 24 h de exposição, não podem ser regeneradas. Somente uma avaliação da fase sólida poderá definir sua possível continuidade de uso em processos de adsorção.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testes iniciais para extração de ácido aderido às resinas limpas, ou seja, não contaminadas por ácido, foram realizados. A Tabela 1 ilustra os resultados de titulação de uma amostra de solução líquida final após a extração de ácido da resina limpa.

Tabela 1 – Volume de solução de hidróxido de sódio (0,01 mol/L) empregado para titular uma amostra de 15,0 mL de solvente no processo de extração de 1,0 g de resina limpa.

Solvente	Resina		
	Mista	Catiônica	Aniônica
ÁGUA	0,25	0,35	0,25
MEG	1,55	1,45	0,95
DEG	1,2	1,45	1,35
ETANOL	0,55	0,65	0,55
BUTANOL	0,35	0,55	0,55

Observa-se que o MEG e o DEG são os solventes que mais extraem ácido, que faz parte da estrutura da resina e que mascaram os resultados finais de remoção. Esses valores são usados para corrigir o volume de solução básica final empregado nas titulações das amostras.

Com o objetivo de exemplificar os resultados de remoção, juntamente com os níveis de concentração e massa final de ácido na fase líquida ( $C_{Liq.}^{ac.}$ ,  $m_{Liq.}^{ac.}$ ), e massa residual de ácido no sólido  $m_{Res.}^{ac.}$ , optou-se por apresentar os dados para os ensaios com a resina aniônica, que estão contidos na Tabela 2 a seguir. Nota-se que os álcoois são impróprios para remoção de ácido caprílico de resinas e que água e MEG são os mais recomendados para remoção.

Tabela 2 – Resultados para o processo de remoção do ácido caprílico da resina aniônica exposta ao contaminante por 170 horas.

Solvente	$C_{Liq.}^{ac.}/g.L^{-1}$	$m_{Liq.}^{ac.}/g$	$m_{Res.}^{ac.}/g$
ÁGUA	0,0527	0,00264	0,00271
MEG	0,0772	0,00390	0,00148
DEG	0,0167	0,00082	0,00460
ETANOL	0,00935	0,00047	0,00489
BUTANOL	0,00432	0,00011	0,00510

As Figuras 1 e 2 a seguir ilustram os resultados de remoção do ácido caprílico em função da constante dielétrica do solvente extrator para dois tempos de exposição ao ácido, 14 e 170 horas. Dessa forma, o eixo das abscissas contém os dados de constante dielétrica para: butanol (17,1), etanol (24,3), dietileno glicol (31,7), monoetilen glicol (41,2) e água (76,7) respectivamente. Nota-se que a água atuou como o solvente mais apropriado para remoção do soluto de todas as resinas e que o butanol, que possui menor constante dielétrica, foi inadequado para o processo.

Pela Fig. 1, nenhum dos solventes se mostrou apropriado para recuperar a resina mista, que provavelmente, deve ser descartada conforme seu uso. A Fig. 2 mostra que o tempo de exposição da resina ao ácido influencia no percentual de remoção deste, de forma que menores valores de remoção são observados quando o tempo de exposição é de onze vezes maior. Nos dois tempos de exposição, um comportamento semelhante dos solventes, quanto à remoção, é observado para as três resinas estudadas. Solventes com maior constante dielétrica são mais apropriados para remoção do ácido caprílico.

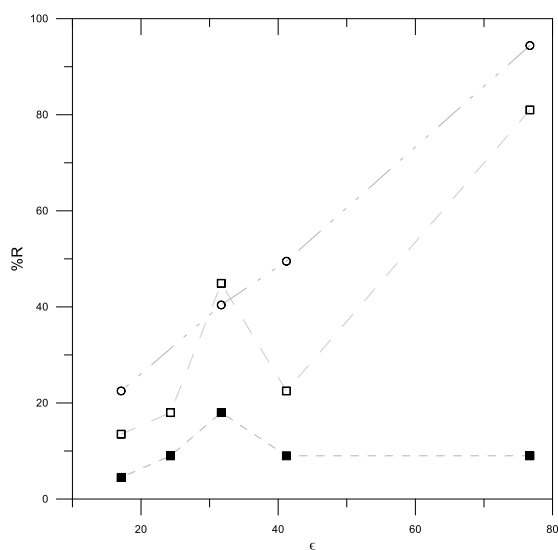


Fig. 1 – Remoção de ácido caprílico em função da constante dielétrica do solvente extrator (14 horas de exposição). (○ aniônica; □ mista; ■ catiônica)

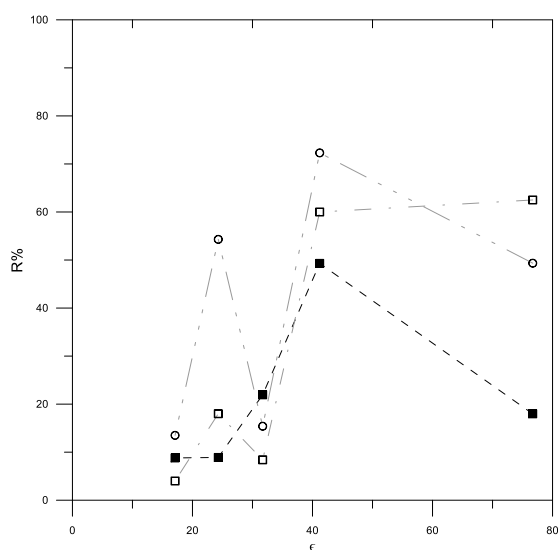
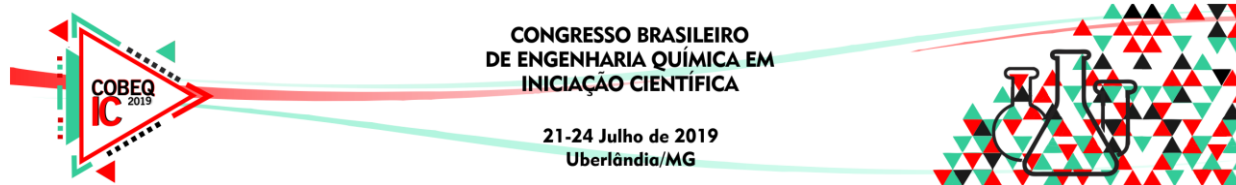


Fig. 2 – Remoção de ácido caprílico em função da constante dielétrica do solvente extrator (170 horas de exposição). (○ aniônica; □ mista; ■ catiônica)

## 5. CONCLUSÕES

Entre os solventes empregados, a água foi o solvente mais apropriado para remoção do ácido caprílico. Por outro lado, não se recomenda o uso de álcoois para limpeza de resinas contaminadas com ácido caprílico.



Quanto maior o tempo de exposição da resina ao ácido, mais complicada é sua remoção da resina através do uso de solventes extratores.

## 6. REFERÊNCIAS

- BERRIOS, M, SKELTON, R L, Comparison of purification methods for biodiesel, Chemical Engineering J. v. 144, p. 459–465, 2008.
- BUDAVARI, SUSAN, ed. (1996), [The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals](#) (12<sup>th</sup> ed.), Merck, [ISBN 0911910123](#)
- EKAMBARAM, M., YIU, C.K.Y., MATINLINNA, J.P., An overview of solvents in resin–dentin bonding. Int. J Adhes. Adhes. 57, 22–33, 2015.
- GUI, M. M., LEE, K T, BHATIA, S, Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: process optimization studies, J. Supercritical Fluids v. 49, p. 286–292, 2009.
- LIDE, D. R. (Ed.) (1990). CRC Handbook of Chemistry and Physics (70<sup>th</sup> Edn.). Boca Raton (FL):CRC Press.
- MARCHETTI, J M, MIGUEL, V U, ERRAZU, A F, Possible methods for biodiesel production, Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 11, p. 1300–1311, 2007.
- PREDJOJEVIC, Z J, The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps, Fuel v. 87, p. 3522–3528, 2008.
- PUNYAPALAKUL, P, SUKSOMBOON, K, PRARAT, P, KHAODHIAR, S Effects of surfasse functional groups and porous structures on adsorption and recovery of perfluorinated compounds by inorganic porous silicas, Sep. Sci. Technol. v. 48, p. 775–788, 2013.
- SUPPALAKPANYA, K, RATANAWILAI, S B, TONGURAI, C, Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth, Applied Energy v. 87, p. 2356–2359, 2010.
- T. H. S. STAPEA, A. TEZVERGIL-MUTLUAYA, M. M. MUTLUAYA, L. R. M. MARTINS, R. L. DO PRADO, E. C. G. PIZIC, L. TJADERHANE. Influence of dimethylsulfoxide used as a solvent on the physical properties and long-term dentin bonding of hydrophilic resins. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 64 (2016) 220 – 228.
- TAN, K T, GUI, M M, LEE, K T, MOHAMED, A R, An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production, J. Supercritical Fluids v. 53, p. 82–87, 2010.
- VALLE, P, VELEZ, A, HEGEL, P, MABE, G, BRIGNOLE, E A, Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor, J. Supercritical Fluids v. 54, p. 61–70, 2010.
- YU, Q, DENG, S, YU, G, Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents, Water Res. v. 42, p. 3089–3097, 2008.