

RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS UTILIZANDO MEMBRANAS COMERCIAIS MODIFICADAS PELAS TÉCNICAS DE COATING

Lucas de Souza Borban (PIBIC/CNPq), Nicole Novelli do Nascimento (Mestranda/PPC-UEM) e Angélica Marquetotti Salcedo Vieira (Orientadora), e-mail: amsvieira@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de tecnologia / Maringá, PR

Engenharia Química / Processos Industriais de Engenharia Química

Palavras-chave: processo de separação por membranas, recuperação, vitamina E

Resumo: Em busca de inovações tecnológicas tem-se que os processos de separação por membrana são sustentáveis e econômicos. O destilado desodorizado do óleo de soja (DDOS) é um subproduto rico em tocoferóis, também conhecidos como vitamina E. O objetivo do trabalho foi modificar a superfície de membranas comerciais com a finalidade de recuperar tocoferol a partir de do desodorizado do óleo de soja. As modificações das membranas de microfiltração de polietersulfona foram realizadas utilizando ácido sulfúrico, polieterimida, ácido tânico e óxido de grafeno, pelos métodos de imersão e filtração. Obteve-se que o método de filtração alcançou resultados mais satisfatórios, tendo maior recuperação do tocoferol, maior permeabilidade e menor *fouling* com relação ao outro método.

Introdução

O destilado desodorizado de óleo de soja é um subproduto da produção de óleo de soja rico em tocoferóis, portanto, é uma matéria prima ideal para a concentração deste composto. Os tocoferóis, que fazem parte da matéria insaponificável do óleo, são conhecidos como vitamina E, sendo importantes para a saúde humana (HUI, 1996). Em busca de uma tecnologia sustentável e econômica para a concentração tem-se destacado os processos de separação por membranas (PSM), pois possuem baixo consumo energético, uma vez que, o processo de separação normalmente ocorre em temperatura ambiente, sendo um processo apropriado para substância termolábeis como os tocoferóis (CAMELINI et al., 2013).

Um problema decorrente da aplicação de PSM em óleos é o *fouling*, sendo necessário a modificação nas membranas para ter viabilidade. O método de modificação da superfície da membrana melhora os parâmetros de desempenho da membrana, como a hidrofobicidade através de misturas de nanopartículas em materiais poliméricos (CHENG et al., 2012). Atualmente, o óxido de grafeno (GO) vem se destacando como um composto promissor no melhoramento do fluxo do permeado em membranas, uma vez que possui propriedades de transportes únicas (HUANG et al., 2014). O objetivo do trabalho foi modificar a superfície de membranas comerciais com a finalidade de recuperar tocoferol a partir de do desodorizado do óleo de soja.

Materiais e métodos

Modificação das membranas - A metodologia foi baseada em SUN et al. (2013) e LIM et al. (2016; 2017) com adaptações. Para a modificação foram usadas membranas de microfiltração 0,22 μm da marca Micropore feitas de polietersulfona (PES) e soluções previamente preparadas de ácido sulfúrico 10% v/v, polieterimida (PEI) e ácido tânico com GO. A membrana foi modificada com 20 mL de ácido sulfúrico durante 5 min com agitação automática, sendo este o método de imersão. Após isso se fez uma lavagem rápida na membrana, a fim de retirar o excesso de solução e em seguida a membrana foi colocada na solução de PEI de 2mg/mL através do método de imersão durante 1 h e fez-se novamente uma lavagem rápida na membrana. Feito isso, a membrana foi transferida para o módulo de membrana de bancada (PAM-Membranas Seletivas®), o qual foi vedado e adicionado 25 mL da solução de ácido tânico 0,2 mg/mL com GO 50 mg/mL em pH 8,5 durante 20 min pela ação da gravidade, sendo este o método da filtração (*dead end*). As mesmas quantidades de ácido sulfúrico, PEI e solução de ácido tânico e GO foram utilizadas para modificar a membrana de PES pelo método da filtração, durante 20 min cada uma pela ação da gravidade. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente.

Ensaio de filtração – para a filtração foi realizada previamente uma saponificação do DDOS pela metodologia descrita no AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (1990) com o objetivo de realizar uma pré-concentração dos tocoferóis. Após isso, a matéria não saponificável (óleo) foi diluída em hexano para uso posterior nos ensaios de filtração. O fluxo inicial de água foi avaliado sob pressão de 6 bar e volume de 100 mL. Foram coletadas alíquotas com um intervalo de 10 min entre cada medida durante 1 h. A permeabilidade da membrana foi avaliada logo após o fluxo inicial de água sob diferentes pressões (4, 5, 6 bar). Em seguida, os fluxos de óleo e fluxo final de água também foram avaliados sob as mesmas condições. Após a filtração do óleo foi realizado uma limpeza utilizando com solução de água deionizada e álcool etílico 50% v/v durante 10 min em agitação manual. Para cálculo de recuperação foram utilizados os dados obtidos da quantificação do α -tocoferol através de uma cromatografia líquida de alta eficiência segundo metodologia descrita por Kodad et al. (2014). Foram determinados os parâmetros de percentual de fouling (% Fouling) e de recuperação de fluxo (% R.F). Para a caracterização da membrana pura e modificada foram realizados a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em 5kV com magnitude de 10.000x, no equipamento Shimadzu SS-550 SuperScan Scanning Electron Microscope, e o ângulo de contato pelo método da gota sésil no equipamento OCA 15 PLUS DATA PHYSICS.

Resultados e Discussão

Analisando a Figura 1 a seguir pode-se notar que a membrana após as modificações não possui poros aparentes na superfície, a qual é rugosa devido a presença do óxido de grafeno.

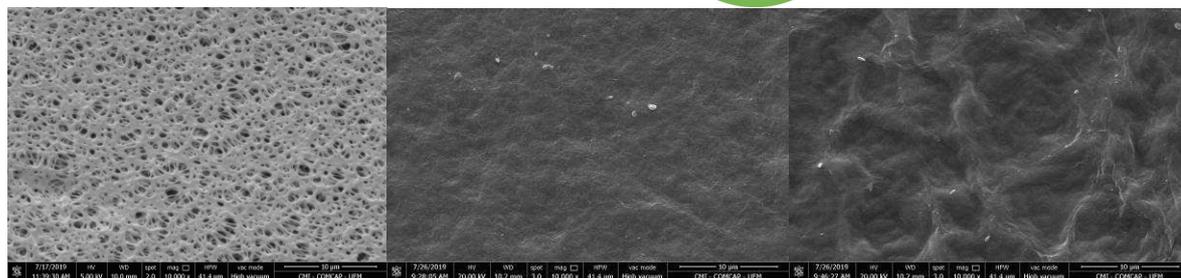


Figura 1 – MEV da membrana pura (esquerda), com modificação pelo método de filtração (meio) e imersão (direita)

Os principais parâmetros analisados nas membranas encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados da modificação pelos métodos de imersão e filtração.

	Recuperação α -tocoferol (%)	Fouling (%)	Permeabilidade (%)	Ângulo de contato (°)
Imersão	59,91	53,98	7,65	111,3
Filtração	67,95	30,01	18,30	94,7

Analisando a Tabela 1 nota-se que a permeabilidade do método de filtração é maior em comparação ao de imersão, demonstrando assim que a membrana após a modificação ficou mais hidrofílica. Comparando os dois métodos, tem-se um *fouling* maior para a imersão, pois ela modifica as duas superfícies da membrana com ácido sulfúrico e PEI, apesar do GO ser considerado *anti-fouling* (KARKOOTI et al., 2018). A porcentagem de recuperação pelo método de filtração é maior em comparação ao de imersão, uma vez que a membrana mais hidrofílica reteve mais tocoferol, pois as afinidades são diferentes, ou seja, o tocoferol é apolar, não tendo assim afinidade com a água, conseqüentemente, não interagindo com a superfície da membrana e passar por ela. Para o ângulo de contato teve-se que os dois métodos apontaram membranas hidrofóbicas, isso ocorre devido a modificação com a presença de GO que é abundante em grupos funcionais que possui oxigênio, os quais são responsáveis pelas propriedades hidrofílicas (HOMEM et al., 2019).

Tabela 2 – Média dos fluxos pelos métodos de imersão e filtração.

	Fluxo de água inicial	Fluxo do óleo	Fluxo de água final
Imersão	39,59	37,59	24,32
Filtração	73,44	25,30	18,30

Analisando a tabela 2 pode-se perceber que o fluxo inicial é maior que o fluxo final nos dois métodos, porém o fluxo do óleo é menor para o método de filtração e maior para o de imersão. A membrana pelo método de filtração é mais hidrofílica, por isso seu fluxo inicial foi maior. Em contra partida, a membrana por imersão se tornou mais hidrofóbica, sugerindo que teria mais afinidade com o solvente orgânico hexano (apolar) e tendo um fluxo maior.

Conclusões

Por meio desse trabalho foi possível a realização da modificação na superfície da membrana e também comparar as duas metodologias propostas: imersão e filtração, e pode-se notar que o método de filtração, obteve-se resultados mais satisfatórios quanto a recuperação do α -tocoferol, permeabilidade e *fouling*.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia Química e a bolsa concedida pelo CNPQ.

Referências

- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaign, USA. A.O.C.S., 1990. [A.O.C.S. Official method Cd 3-25].
- CAMELINI C. M.; REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; PRONER, M.C.; FOGAÇA, L., AZAMBUJA A.A.; GIACHINI, A. J.; ROSSI, M.J.; PETRUS, J.C.C. Nanofiltration of polysaccharides from *Agaricus subrufescens*. *Applied Microbiology Biotechnology*, v. 97, p. 9993- 10002, 2013.
- CHENG, C.; LI, S.; ZHAO, W.; WEI, Q.; NIE, S.; SUN, S.; ZHAO, C. The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. *Journal of Membrane Science*, v. 417–418, p. 228–236, 2012.
- HOMEM, CN. C.; BELUCI, N. C. L.; AMORIM, S.; REIS, R.; VIEIRA, A. M .S.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; AMORIM, M. T. P. Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. *Applied Surface Science*, v. 486, p.499-507, 2019.
- HUANG, K. et al. (2014) A Graphene Oxide Membrane with Highly Selective Molecular Separation of Aqueous Organic Solution, *Angewandte Chemie International Edition*. WILEYVCH Verlag, 53(27), 6929–6932.
- HUI, Y.H. Edible oil and fat products: general applications. In: BAYLEY'S industrial oil and fat products. 5th ed. New York: John Wiley, 1996, v.1. Cap.10.
- KARKOOTI, A. et al. Development of advanced nanocomposite membranes using graphene nanoribbons and nanosheets for water treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 560, p. 97–107, 2018.
- LIM, M.-Y.; SHIN, H.; SHIN, D. M.; LEE, S.-S.; LEE, J.-C. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites containing reduced graphene oxide coated with tannic acid for humidity sensor. *Polymer*, v. 84, p. 89–98, 2016.
- SUN, W.; LIU, J.; CHU, H.; DONG, B. Pretreatment and membrane hydrophilic modification to reduce membrane fouling, *Membranes*, v.3, p.226-241, 2013.