

25 e 26 de setembro de 2007



em Passo Fundo, RS

SEPARAÇÃO DE AÇÚCARES POR MEMBRANAS LÍQUIDAS PLASTIFICADAS

Jéssica Ramme Afonso, Maiquel Bonato, Daniel, J. Emmerich e Marco Di Luccio*

*Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
– Campos Erechim/RS*

**Email: diluccio@uricer.edu.br*

RESUMO

A separação de açúcares utilizando membranas de transporte facilitado pode ser uma alternativa aos processos cromatográficos para separação destes compostos. As membranas líquidas plastificadas (MLP) se baseiam no transporte do componente de interesse, facilitado por uma molécula transportadora contida em uma matriz polimérica, plastificada com um solvente não volátil. Além das vantagens típicas dos processos de separação com membranas, estas podem apresentar alta seletividade devido à interação entre o soluto e a espécie transportadora. O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de membranas líquidas plastificadas na separação de glicose e frutose. Testou-se um sistema de membrana líquida plastificada utilizando nitro-fenil-octil-éter como plastificante e tri-acetato de celulose como polímero. O transportador consistiu de um derivado de ácido borônico, sintetizado em duas etapas, sendo purificado por coluna de sílica gel e identificado por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas e análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio (H^1) e de carbono (C^{13}). O desempenho das membranas foi estudado, avaliando-se a influência da agitação, concentração de açúcares e temperatura nos fluxos e na seletividade. Os resultados dos espectros de massas e RMN mostraram que a síntese foi bem-sucedida, obtendo-se o composto transportador com alta pureza. Os ensaios de transporte de açúcares mostraram que em algumas condições experimentais a membrana líquida plastificada apresentou-se seletiva para o transporte de frutose.

Palavras-chave: ácido borônico, membranas líquidas plastificadas, transporte facilitado, açúcares.

1 INTRODUÇÃO

A separação de açúcares é frequentemente uma tarefa difícil e onerosa. Estas separações envolvem processos tipicamente em batelada e implicam instalações industriais de custo elevado, além de baixa produtividade e rendimentos do produto desejado. Processos alternativos têm sido propostos para a separação de açúcares como a adsorção em zeólitas e osmose inversa. Processos baseados na afinidade química de açúcares incluem a eletrodialise

usando boratos para a complexação dos açúcares, membranas de troca iônica e membranas líquidas contendo diversos transportadores químicos, que são capazes de se ligar reversivelmente e seletivamente aos açúcares de interesse.

O processo de separação com membranas líquidas é uma tecnologia ainda em estudo que combina a extração com solvente e recuperação do solvente e dos compostos de interesse em uma única etapa. O mecanismo de transporte em uma membrana líquida é usualmente baseado na difusão facilitada. Das diferentes configurações de membranas líquidas, a mais atrativa em termos industriais é a de membranas líquidas suportadas (MLS) e plastificadas (MLP), onde um suporte polimérico poroso é impregnado com um solvente orgânico contendo o transportador. Além das vantagens típicas dos processos de separação com membranas, os processos envolvendo membranas líquidas são altamente seletivos, devido à especificidade de reação de complexação entre o açúcar e o transportador. A maior desvantagem das MLS e MLP é a sua instabilidade, devido à partição do solvente ou transportador para as fases aquosas.

No presente estudo, pretendeu-se testar o desempenho de membranas líquidas plastificadas, contendo transportador derivado de ácido borônico, no enriquecimento de frutose a partir de misturas de açúcares.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Síntese do ácido 4-[8-(2-nitrofenóxi)octiloxicarbonil] benzenoborônico (AFB4)

A síntese dos transportadores foi realizada segundo descrito na literatura (DI LUCCIO, 2000).

2.2 Membranas líquidas plastificadas

A solução formadora da membrana foi composta de 0,1g de polímero triacetato de celulose (TAC) (Aldrich), dissolvido em 5 mL de clorofórmio com auxílio de um agitador magnético. Em seguida adicionaram-se 0,2 g de nitrofeniloctiléter (NFOE) e 0,0222 g do transportador (ácido 4-[8-(2-nitrofenóxi)octiloxicarbonil] benzenoborônico), equivalendo a 250 mM. Este solvente é considerado um bom solvente para membranas líquidas, pois possui uma alta tensão interfacial com a água, alto ponto de ebulição. A solução foi completamente homogeneizada e vertida em placa de Petri de 9 cm de diâmetro, deixando-se secar por 24 horas em temperatura ambiente para completa evaporação do solvente. A membrana resultou em um filme fino e transparente de 40 µm de espessura. Para cada ensaio preparou-se uma nova membrana, a qual era acoplada na célula de diálise, e então a alimentação e fase extratora eram adicionadas à célula iniciando-se a agitação. Após, a membrana era lavada com água destilada para réplica do experimento e verificação de estabilidade.

Para a avaliação do efeito da temperatura, concentração de açúcares e agitação foi realizado um planejamento experimental fatorial completo (2^3), com oito experimentos, sendo que a condição de ponto central foi realizada em triplicata para obtenção do erro experimental. As faixas de estudo para a concentração dos açúcares foram de 50 a 550 mM; para a velocidade de agitação variou de 300 a 700 RPM e a temperatura da solução variou de 25 °C a 45 °C. As amostras foram coletadas periodicamente para a análise dos açúcares e determinação dos fluxos e seletividade.

2.2 Resultados e discussão

Para confirmação do sucesso da síntese e da purificação do composto AFB₄, foram feitas análises por GC/MS, nas quais se obteve os valores dos fragmentos, os quais foram coerentes com os descritos pela literatura (PAUGAM, 1996).

Após a confirmação do composto pela análise de massa molecular, uma amostra foi enviada para análise de ressonância magnética nuclear (RMN). Os resultados das análises dos espectros de RMN de ¹H e ¹³C mostram que a síntese foi bem-sucedida, confirmando todos os hidrogênios e carbonos. Ainda se observou que o composto foi bem purificado, não se observando picos de impurezas.

A Tabela 1 apresenta a matriz do planejamento de experimentos 2³ e as respectivas respostas em termos de fluxo de glicose, fluxo de frutose e seletividade.

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial 2³ incompleto com as resposta em termos de fluxo de glicose, fluxo de frutose e seletividade

Ensaio	Conc. Na alimentação (mmol/L) ^a	Agitação (rpm)	T(°C)	Fluxo Glicose 10 ⁸ (mol/m ² .s) ^b	Fluxo Frutose 10 ⁸ (mol/m ² .s) ^b	Seletividade Fru/gli ^c
1	50(-)	700(+1)	25(-1)	49,8	200,5	4,03
2	50(-)	700(+1)	45(+1)	134,4	240,1	1,79
3	50(-)	300(-1)	25(-1)	84,8	98,6	1,16
4	50(-)	300(-1)	45(+1)	261,8	185,7	0,71
5	550(+)	700(+1)	45(+1)	936,5	1259,7	1,34
6	550(+)	700(+1)	25(-1)	41,6	69,7	1,68
7	550(+)	300(+1)	25(-1)	74,0	142,2	1,92
8	550(+)	300(+1)	45(+1)	778,7	1018,7	1,31
9(a)	300(0)	500(0)	35(0)	179,5	308,4	1,72
9(b)	300(0)	500(0)	35(0)	118,6	179,2	1,51
9(c)	300(0)	500(0)	35(0)	285,5	355,0	1,24

^a Concentração de cada açúcar na alimentação.

^b Os resultados entre parênteses são referentes ao segundo dia de análise, após a lavagem da membrana.

^c Fluxo de frutose/fluxo de glicose.

Com o auxílio do *software* Statistica 6.0, os resultados dos experimentos foram analisados a fim de avaliar o comportamento das variáveis em estudo sobre a seletividade e os fluxos. A análise foi realizada através do erro puro, identificando os coeficientes de regressão significativos com 95% de confiança. Os resultados da análise de variância permitiram validar o modelo empírico, que, por sua vez, permitiu a construção das superfícies de resposta apresentadas na Figura 1. Observou-se que as três variáveis estudadas apresentaram influência significativa na seletividade. Pode-se notar que a concentração dos açúcares e a temperatura apresentaram efeito negativo na seletividade, ao passo que a agitação influenciou positivamente essa resposta ($p < 0,05$).

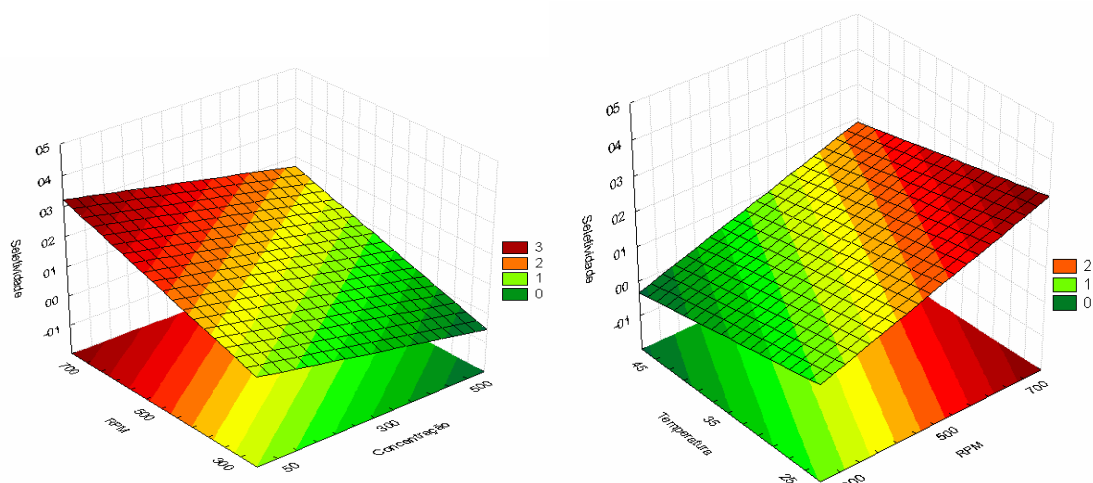


Figura 3 - Superfícies de resposta para seletividade de frutose/glicose variando agitação, concentração de cada açúcar na fase de alimentação

3 CONCLUSÃO

A concentração dos açúcares influenciou negativamente a seletividade para a frutose, possivelmente devido ao fato de o mecanismo de complexação de açúcares por ácidos borônicos depender fortemente do arranjo espacial das hidroxilas da molécula de sacarídeo, (furanose e piranose) e formas anoméricas (α e β). Quanto mais moléculas em solução, maior a probabilidade de o transportador encontrar as formas ciclizadas capazes de serem transportadas pelo ácido borônico.

A temperatura apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) negativo na seletividade. O aumento da temperatura eleva as taxas de reação, os coeficientes de difusão e diminui a energia de ativação, o que levaria a um aumento dos fluxos. No entanto, diferentes sacarídeos podem apresentar diferentes constantes de variação da taxa de reação com a temperatura, obtendo comportamentos distintos com o aumento desta. Os resultados obtidos mostram que o aumento da temperatura levou ao aumento diferenciado dos fluxos, levando à perda de seletividade, devido ao efeito da temperatura ser mais pronunciado sobre o fluxo da glicose, que no fluxo da frutose.

O aumento de agitação levou a um aumento da seletividade, possivelmente também devido a um efeito diferenciado sobre os fluxos de cada açúcar. Com o aumento da agitação ocorre a diminuição da camada limite mássica, diminuindo a resistência à transferência de massa no sistema.

Os resultados obtidos até o momento mostram o grande potencial dos processos de separação por transporte facilitado na separação de açúcares.

4 REFERÊNCIAS

- PAUGAM, M. F.; RIGGS, J. A.; SMITH, B. D. High fructose syrup production using fructose selective liquid membranes. **Chem. Commun**, p. 2539-2540, 1996.
- DI LUCCIO, M. et al. Separation of fructose from a mixture of sugars using supported liquid membranes. **J. Membr. Sci.**, v. 174, p. 217-224, 2000.
- BABCOCK, L.; PIZER, R. Dynamics of boron acid complexation reactions. **Formation of 1:1 boron acid-ligand complexes. inorg. chem.**, v. 19, p. 56-61, 1980.