

Área: Engenharia de Alimentos

RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE SOJA REFINADO E HEXANO UTILIZANDO MEMBRANA FIBRAS OCA

Jéssica Racoski, Marco Di Luccio, José Vladimir de Oliveira, Marcus Vinícius Tres*

Laboratório de Termodinâmica Aplicada, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos,

URI - Campus de Erechim

**E-mail: mvtres@uricer.edu.br*

RESUMO

Neste trabalho, a separação de misturas de óleo de soja / n-hexano com uma membrana fibra oca comercial de ultrafiltração com 50 kDa foi investigada. Três álcoois com diferentes comprimentos de cadeia foram testados para o condicionamento da membrana sendo o álcool n-propílico o que apresentou maior fluxo de n-hexano permeado após o condicionamento. Houve uma diminuição da retenção e um aumento no fluxo de permeado ao longo do tempo. Este comportamento pode estar relacionado com plastificação da membrana pelo óleo. Retenções na faixa de 10,0 a 28,7% e fluxos totais de permeado variaram de 12,2 a 65,3 kg/m² h foram observados. Um aumento na razão mássica óleo / n-hexano e a na pressão causaram um aumento na retenção e um aumento no fluxo total permeado para a maioria dos ensaios. Nenhuma degradação foi observada no módulo de membrana empregado.

Palavras-chave: óleo de soja, n-hexano, recuperação de solvente, membrana fibras oca.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de membranas tem sido cada vez mais adotadas pelas indústrias de alimentos, principalmente para a clarificação de sucos, vinhos e cervejas e na concentração de proteínas do leite. O crescimento do número de estudos sobre a aplicação de processos utilizando a tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais tem sido observado nos últimos anos (SHAHIDI, 2005; BAKER, 2004; COUTINHO et al, 2009).

Os processos de separação com membranas apresentam vantagens sobre os processos de separação convencionais, incluindo economia de energia, seletividade dos compostos

obtidos, possibilidade de separação de compostos termolábeis, simplicidade do funcionamento do sistema e um relativamente fácil *scale-up* do processo (SHAHIDI, 2005). Em contraste com o processo de refino convencional, os processos de separação com membrana podem ser conduzidos a baixas temperaturas, preservando os componentes sensíveis ao calor do óleo de interesse tecnológico, tais como os antioxidantes naturais. Um produto mais estável e com melhor qualidade podem ser obtidos através do processamento por membranas (RIBEIRO et al., 2008).

No processamento convencional de óleos vegetais, as unidades de destilação operadas sob vácuo e outros equipamentos auxiliares devem ser utilizados no processo. Uma possível degradação térmica do óleo e uma eliminação incompleta do n-hexano são as grandes desvantagens desta tecnologia, além da grande quantidade de energia utilizada nestas etapas de processamento (REVERCHON & DE MARCO, 2006).

A baixa quantidade de energia necessária no processo utilizando o processo de separação por membranas torna esta técnica mais atraente em relação às tecnologias que usam o calor como um meio de separação do solvente. O processamento de separações de solventes orgânicos a partir de óleos vegetais é conduzido a baixas temperaturas, próximas à ambiente, evitando a degradação térmica de componentes de valor no produto final, que é de grande interesse para a unidade de transformação visando um mercado consumidor que pague preços elevados para esses produtos diferenciados (SUBRAMANIAN et al., 2004).

Uma membrana ideal para a recuperação de solventes industriais deve combinar propriedades específicas, tais como altas taxas de rejeição do óleo e o altos fluxo permeados, bem como apresentar resistência térmica, mecânica e química. A principal limitação para a implementação da tecnologia de membranas na indústria de óleos vegetais é a baixa oferta de membranas que são estáveis ao n-hexano e outros solventes orgânicos (RIBEIRO et al., 2006).

Dependendo do tipo de mistura a ser permeada uma etapa de pré-tratamento da membrana pode ser necessária. Dentre os principais efeitos do pré-tratamento destacam-se o efeito de aglomeração de grupos hidrofóbicas e hidrofílicas na superfície da membrana (HILAL et al, 2004); a remoção de conservantes e molhamento da superfície da membrana (RIBEIRO et al. 2006; RAMAN et al, 1996); melhora o fluxo permeado, sem afetar significativamente a rejeição (ARORA et al, 2006; MARENCHINO et al, 2006). Os solventes orgânicos são utilizados para melhorar a polaridade da membrana (a membrana torna-se mais

polares ou apolares) (MARENCHINO et al, 2006); ou impedir o fechamento dos poros presentes em algumas membranas quando são colocadas em contato com uma mistura de hidrocarbonetos (GARCÍA et al., 2006). As interações entre a membrana e o solvente podem ser esperadas como mudanças nas propriedades do solvente como a constante dielétrica, tamanho molecular, momento de dipolo e parâmetro de solubilidade de Hildebrand (MACHADO et al., 1999).

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi investigar a separação de misturas de óleo de soja / n-hexano utilizando uma membrana de ultrafiltração com fibras oca, testando o efeito do pré-tratamento sobre a permeabilidade da membrana ao n-hexano.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAL E MÉTODOS

Ensaio de permeação foram realizados com misturas de óleo de soja / n-hexano utilizando um módulo de membrana fibra oca de ultrafiltração a baixa pressão. O módulo de membrana fibra oca de ultrafiltração foi fornecido pela PAM Membranas Seletivas Ltda (Rio de Janeiro, Brasil). O material da membrana é a poli (éterimida) / poli(vinilpirrolidona) (PEI / PVP), com massa molecular de corte (MWCO) de 50 kDa. Um fluxo normal de água obtido foi de 120 kg/m².h. O sistema foi operado com uma vazão de 2 L / min usando uma bomba de engrenagens (Micropump, Cole Parmer, modelo 72211-15). A Figura 1 apresenta o diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios. O sistema foi operado em reciclo total do permeado e do retentado.

Testes preliminares de permeação do solvente (n-hexano, Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) mostrou necessário uma etapa de condicionamento da membrana antes de seu uso, já que o fluxo obtido foi bem abaixo do fluxo de água nominal do módulo. Este comportamento foi atribuído ao caráter hidrofílico da membrana, devido à presença de PVP em sua superfície (SIMONE et al., 2010). Assim, pré-tratamentos foram testados para o condicionamento da membrana antes dos ensaios de permeação das misturas óleo / solventes. Os solventes utilizados no condicionamento da membrana foram álcool etílico, álcool n-propílico, álcool n-butílico, todos com grau analítico (> 99%, Vetec).

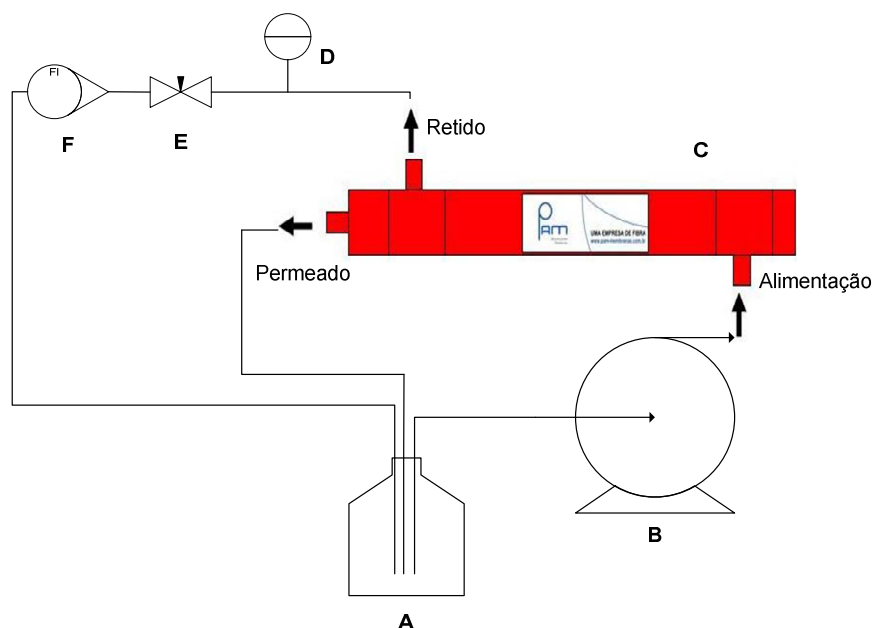


Figura 1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado neste trabalho. **A** – frasco de alimentação contendo a mistura óleo de soja / n-hexano (300 mL); **B** – Bomba de engrenagem; **C** – módulo de membrana de ultrafiltração; **D** - manômetro; **E** – válvula micrométrica e **F** – rotâmetro.

Primeiramente, o fluxo de água ultrapura (Milli-Q, Millipore, São Paulo, Brasil) foi medido para título de comparação com os dados fornecidos pelo fabricante. Para a troca de solvente, o excesso de solvente anterior era removido do módulo, bomba e tubulações, por lavagens utilizando 250 mL de solvente limpo, por três vezes. Na última etapa de lavagem o solvente era deixado em contato com o módulo durante 24 horas. Este último procedimento não foi realizado com o etanol, pois o fabricante informou que a cola epóxi do módulo é instável ao contato prolongado com etanol.

Após os testes de condicionamento da membrana, as permeações das misturas óleo de soja refinado / n-hexano foram realizadas com razões mássicas óleo / n-hexano de 1:1, 1:4 e 1:5 (m/m) e pressões de 0,9 , 1,1 e 1,3 bar. A pressurização do sistema foi realizada restringindo-se a válvula E no sistema (Fig. 1). O cálculo da rejeição do óleo foi baseada na densidade da mistura permeado medida em densímetro Anton Paar (DMA 4500) e calculados através da curva de calibração óleo / n-hexano. A vazão de alimentação da mistura foi de 120 kg / h medidos em um rotâmetro colocado na saída de retentado. O fluxo de permeado foi

medido a cada dez minutos, por pesagem da amostra em uma balança analítica. Alíquotas destas amostras foram analisadas em densímetro para o cálculo do coeficiente de rejeição, que foi calculada com a seguinte equação:

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_A}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1.1 CONDICIONAMENTO DA MEMBRANA

A determinação do fluxo de água pura na membrana sem uso em diferentes pressões, permitiu o cálculo da permeabilidade hidráulica, resultando em 120 kg / (m².h.bar), que é semelhante ao valor informado pelo fabricante (111 kg / (m².h .bar)). Os fluxos de álcool e hexano, obtidos durante e após o condicionamento da membrana são apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Pode-se observar que a permeabilidade do álcool é inversamente proporcional ao comprimento da cadeia do mesmo. Este fato pode ser relacionado ao aumento da viscosidade com o aumento do número de carbonos do álcool (viscosidade dos álcoois etílico, n-propílico e n-butílico são 1,26; 1,94; 3,0 cP), uma vez que a permeabilidade é conhecida por ser inversamente proporcional à viscosidade do solvente de acordo com a lei de Darcy.

Embora a permeabilidade do álcool etílico apresentou ser a mais elevada dos álcoois, os fluxos de n-hexano foram maiores quando a membrana foi pré-tratado com o álcool n-propílico. Este efeito pode ser devido a alguma modificação na polaridade da superfície da membrana causada pela permeação álcool. O álcool n-propílico é ligeiramente menos polar que o álcool etílico (momento de dipolo: álcool etílico 1,69 D, álcool n-propílico 1,68 D e álcool n-butílico 1,63 D), e a imersão em solventes apolares pode causar aglomeração dos sítios hidrofóbicos e hidrofílicos na superfície da membrana (VAN DER BRUGGEN, 2002). Consequentemente, a membrana pode ter sua hidrofílicidade reduzida e o fluxo de n-hexano poderia ser aumentado. No entanto, a utilização de um solvente polar menos polar, como o

álcool n-butílico não parece causar um aumento no fluxo de n-hexano na membrana, mostrando a complexidade dos fenômenos interfaciais envolvidos neste processo.

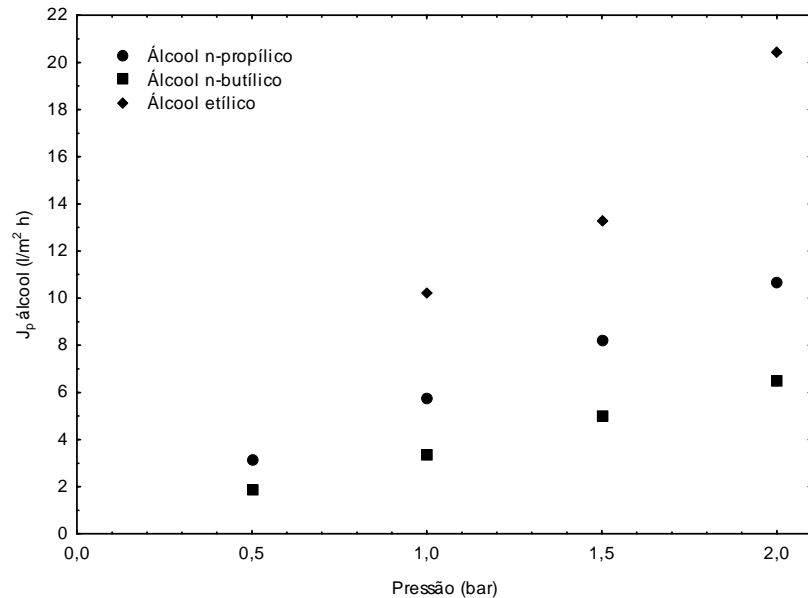


Figura 2 Fluxos permeados de álcool n-propílico, n-butílico e etílico obtidos na etapa de condicionamento da membrana.

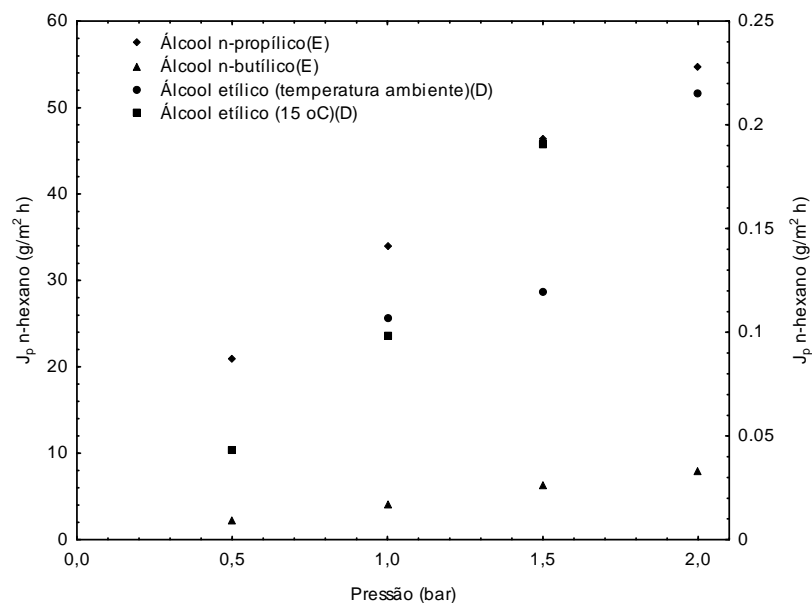


Figura 3 Fluxos de n-hexano permeado após o condicionamento com os alcoóis n-propílico, n-butílico e etílico a temperatura ambiente e 15 °C.

2.1.2 PERMEAÇÕES DAS MISTURAS ÓLEO DE SOJA / N-HEXANO

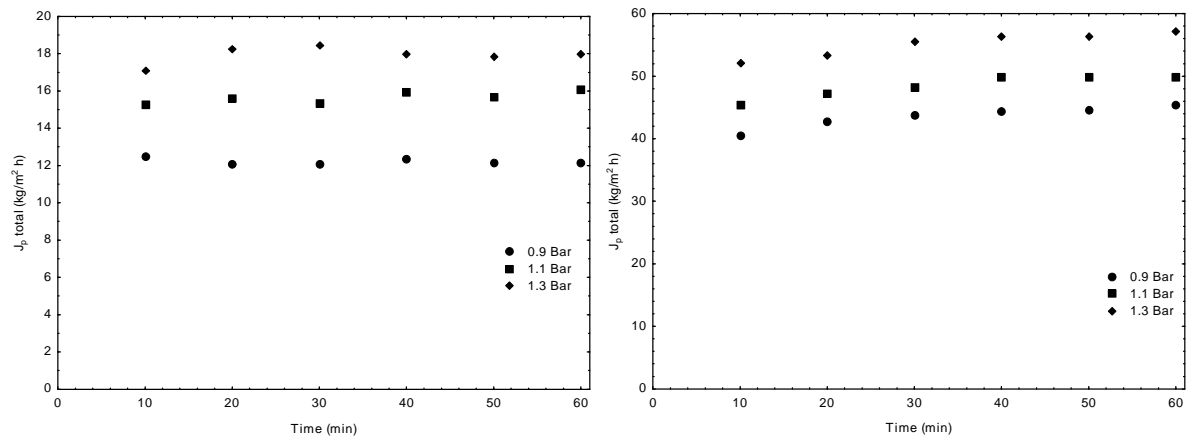
Os fluxos permeados em todas as condições experimentais são apresentados na Figura 4. Na maioria dos casos, há apenas uma pequena variação no fluxo com o tempo. Um pequeno aumento no fluxo com o tempo é observado em algumas condições, especialmente quando a razão óleo / hexano é 1:4. Esse comportamento sugere um inchamento na membrana pelo óleo, como já observado em outros estudos (TRES et al., 2010). ARAKI et al. (2010) demonstraram que membranas poliméricas comerciais de poli(étersulfona), quando em contato com n-hexano apresentaram um inchamento. BASSO et al. (2009) também observaram um aumento no fluxo permeado com o tempo. Os autores atribuíram este efeito à interação eletrostática entre os triacilgliceróis, fosfolipídios e componentes minoritários do óleo (mono e diglicerídios, ácidos graxos livres e outros) com a superfície da membrana. As interações eletrostáticas tendem a causar deposição destas moléculas na superfície da membrana no início do processo. Após esta adsorção inicial na superfície da membrana, assim, coberta com uma camada destes componentes, provavelmente diminuindo as interações polares com os mesmos componentes no fluxo de alimentação, resultando em elevação do fluxo permeado.

O aumento no fluxo também foi relatado por Othman et al. (2010). Estes autores investigaram oito tipos de membranas comerciais de nanofiltração na separação de ésteres metílicos (biodiesel) a partir da mistura de um catalisador homogêneo, glicerina livre e metanol em excesso após o processo de transesterificação em pressões entre 6 e 30 bar a 40 °C. Os autores atribuíram o aumento no fluxo pela degradação da membrana, ocasionado pelo ataque alcalino da mistura à membrana, pois quando a reação era neutralizada de pH 12 a pH 8, nenhum aumento no fluxo com o tempo foi observado.

Para verificação deste aumento anormal no fluxo com o tempo, um ensaio em regime transiente, onde o sistema era operado sem reciclo da corrente de permeado para o tanque de alimentação (modo de concentração), a 1,1 bar e uma razão de alimentação de 1:5 (m/m) foi realizado. A esperada queda no fluxo foi observada, devido aos fenômenos de polarização da concentração e / ou por incrustação (Figura 4 c).

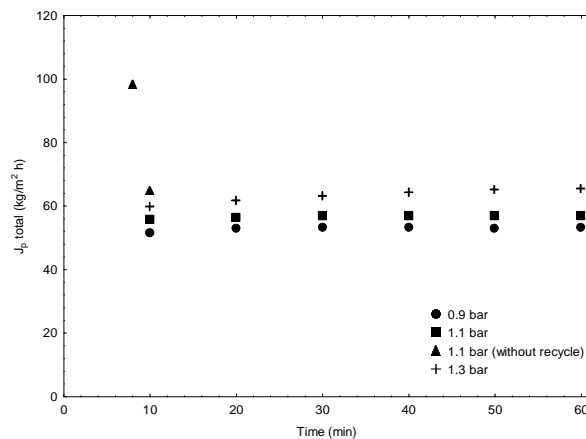
O aumento da pressão transmembrana levou a um aumento no fluxo, como previsto por modelos de transporte (BAKER, 2004). O aumento na concentração de óleo na

alimentação provocou uma redução no fluxo permeado. Uma redução de 70% no fluxo foi observada quando a razão de alimentação era de 1:5 (m/m) em comparação com 1:1 (m/m). Este efeito pode ser devido à polarização da concentração, que é intensificada quando a concentração de óleo na alimentação é maior.



(a)

(b)



(c)

Figura 4 Fluxos totais permeados nas razões mássicas óleo / n-hexano (a) 1:1, (b) 1:4 and (c) 1:5 (m/m).

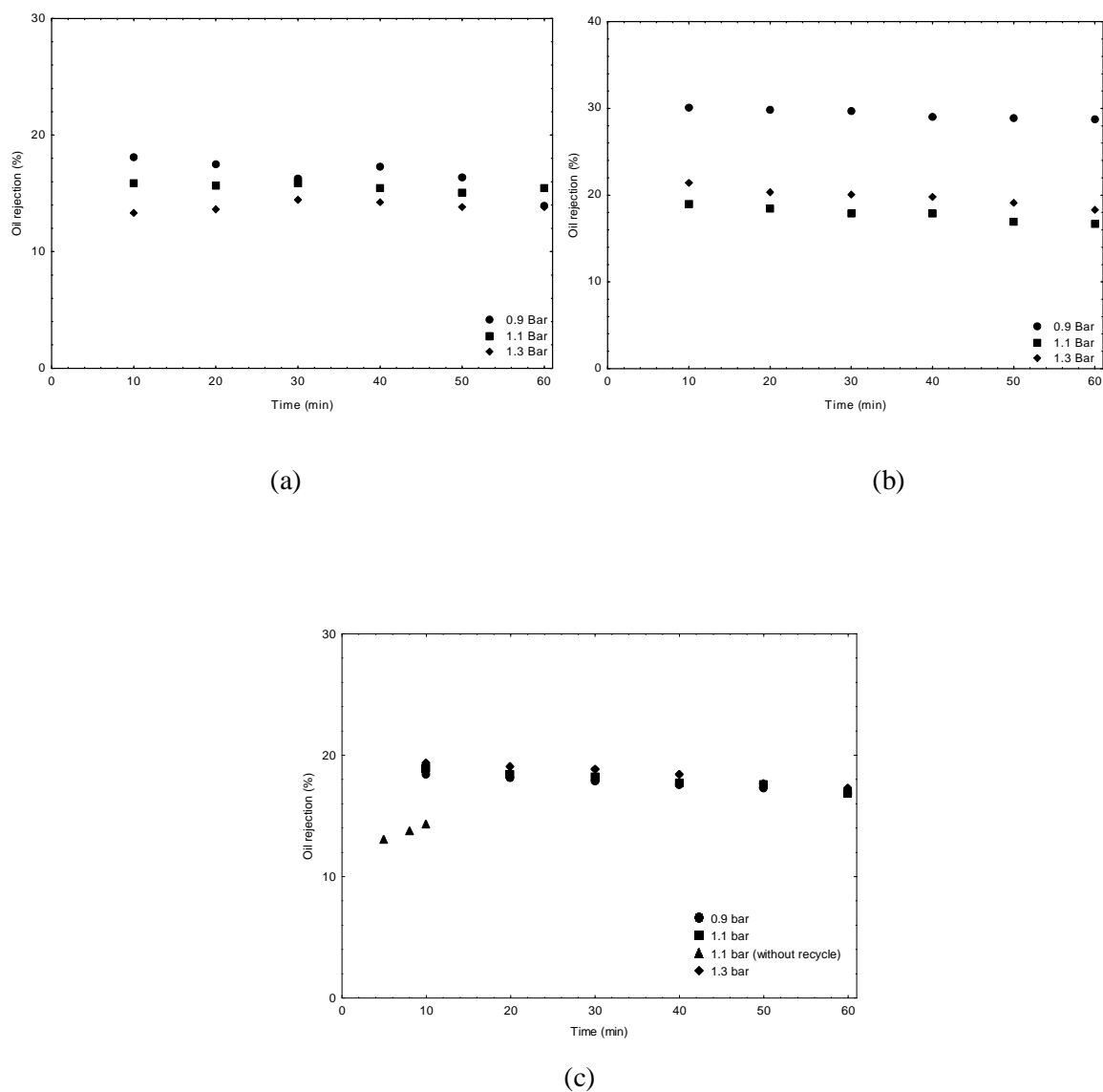


Figura 5 Rejeições de óleo de soja nas razões mássicas (a) 1:1, (b) 1:4 and (c) 1:5 (m/m).

As rejeições de óleo para todas as condições estudadas são apresentadas na Figura 5. Como nos resultados dos fluxos permeados, há apenas uma variação na rejeição com o tempo. A diminuição da rejeição com o aumento da concentração pode estar relacionado ao efeito de plastificação ou inchamento da membrana pelo óleo e o solvente, fazendo com que ela perca suas propriedades seletivas. Quando o sistema foi operado sem reciclo (modo de concentração) um aumento na rejeição foi obtido, conforme relatado por outros autores

(TRES et al, 2009;. RIBEIRO et al,2006;. BRANCO & NITSCH, 2000;. KONG et al, , 2006). O aumento da retenção é frequentemente relacionado com o aumento da camada de polarização e incrustação na membrana, que aumentam a resistência à permeação (CHERYAN, 2005).

A rejeição de óleo para todos os testes variou de 9,9 a 28,7% e o fluxo de permeado total entre 12,2 e 65,3 kg/m² h. A razão óleo / n-hexano de 1:4 (m/m) apresentou a maior rejeição de óleo em comparação com as outras razões mássicas (~ 30%). Os resultados de fluxo são semelhantes aos relatados por Ribeiro et al. (2006) e Carvallho et al. (2006).

2.1.3 TESTE DE INTEGRIDADE DO MÓDULO DE MEMBRANA

No final dos ensaio um teste de integridade padrão recomendado pelo fabricante foi realizado para verificar se houve danos à membrana. A membrana foi limpa com o solvente n-hexano para remoção dos resíduos de óleo. O lado do casco do módulo foi pressurizado com nitrogênio gasoso a 0,7 bar, enquanto o permeado (fibra) foi fechado. A válvula de permeado foi então aberta e a pressão no lado do casco foi monitorada. Se a queda de pressão observada em 5 minutos de monitoramento fosse baixa era uma indicação de que o conjunto de fibras não sofreram qualquer tipo de degradação. Em nosso trabalho, a integridade do módulo não foi afetada pelos experimentos de permeação.

3 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a separação da mistura óleo de soja / n-hexano com uma membrana de ultrafiltração de fibra oca, com 50 kDa foi investigada. Devido ao baixo fluxo de permeado de n-hexano em relação ao fluxo de água nominal, um condicionamento para membrana foi necessário, para melhorar o caráter hidrofóbico da membrana. Três álcoois com diferentes comprimentos de cadeia foram testados para o condicionamento da membrana. O pré-tratamento com álcool n-propílico apresentou alto fluxo permeado de n-hexano. Ambos os fluxos e rejeições mostraram um ligeiro aumento com o tempo. Este comportamento esteve relacionado ou inchamento da membrana e/ou a plastificação pelo óleo e o solvente. Comportamento inverso foi observado quando o sistema foi operado sem reciclo do permedo

(modo de concentração). Rejeição de até 30% e fluxo de permeado de até 65,3 kg/m² h foram observados. Com o aumento da razão óleo / n-hexano e da pressão, houve um aumento na rejeição e fluxo total permeado para a maioria dos ensaios. Nenhuma degradação foi observada no módulo de membrana, após o teste de integridade. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o uso de módulos de membrana fibra oca em série para as separações podem ser utilizados para diminuir a utilização de processos térmicos para recuperação de solventes nas indústrias de óleos vegetais.

REFERÊNCIAS

- ARAKI, M.S., COUTINHO, C.M., GONÇALVES, L.A.G., VIOTTO, L.A. Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane, *Separation and Purification Technology*, v. 71, p. 13-21, 2010.
- COUTINHO, C.M., CHIU, M.C., BASSO, R.C., RIBEIRO, A.P.B., GONÇALVES, L.A.G., VIOTTO, L.A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review, *Food Research International*, v. 42, p. 536-550, 2009.
- CHERYAN, M. Membrane technology in the vegetable oil industry, *Membrane Technology*, v. 2, p. 5-7, 2005.
- SHAHIDI, F. *Bailey's industrial oil and fat products*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 6th edition, 2005.
- BAKER, R.W. *Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons, Ltd., England, 2nd Edition, 2004.
- HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R. *Processo de separação por membranas*, Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- RIBEIRO, A.P.B., BEI, N., GONÇALVES, L.A.G., PETRUS, J.C.C., VIOTTO, L.A. The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using ceramic membrane, *Journal of Food Engineering*, v. 87, p. 514-521, 2008.
- REVERCHON, E., DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 38, p. 146-166, 2006.
- SUBRAMANIAN, R., NAKAJIMA, M., RAGHAVARAO, K.S.M.S., KIMURA, T. Processing vegetable oils using nonporous denser polymeric composite membranes, *Journal of American Oil Chemical Society*, v. 81, p. 313-322, 2004.

SIMONE, S., FIGOLI, A., CRISCUOLI, A., CARNEVALE, M.C., ROSSELLI, A., DRIOLI, E. Preparation of hollow fibre membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD, *Journal of Membrane Science*, v. 364, p. 219-232, 2010.

RIBEIRO, A.P.B., MOURA, J.M.L.N., GONÇALVES, L.A.G. PETRUS, J.C.C., VIOTTO, L.A. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 282, p. 328-336, 2006.

ARORA, S., MANJULA, S., KRISHNA, A.G.G., SUBRAMANIAN, R. Membrane processing of crude palm oil, *Desalination*, v. 191, p. 454- 466, 2006.

MARENCHINO, R., PAGLIERO, C., MATTEA, M. Vegetable oil degumming using inorganic membranes, *Desalination*, v. 200, p. 562-564, 2006.

HILAL, N., AL-ZOUBI, H., DARWISH, N.A., MOHAMMAD, A.W., ARADI, M.A. A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy, *Desalination*, v. 170, p. 281-308, 2004.

WHITE, L.S., NITSCH, A.R. Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, *Journal of Membrane Science*, v. 179, p. 267-274, 2000.

KONG, Y., SHI, D., YU, H., WANG, Y., YANG, J., ZHANG, Y. Separation performance of polyimide nanofiltration membranes for solvent recovery from dewaxed lube oil filtrates, *Desalination*, v. 191, p. 254-261, 2006.

TRES, M.V., MOHR, S., CORAZZA, M.L., DI LUCCIO, M., OLIVEIRA, J.V. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes, *Journal of Membrane Science*, v. 333, p. 141-146, 2009.

TRES, M.V., FERRAZ, H.C., DALLAGO, R.M., DI LUCCIO, M., OLIVEIRA, J.V. Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation, *Journal of Membrane Science*, v. 362, p. 495-500, 2010.

OTHMAN, R., MOHAMMAD, W.A., ISMAIL, M., SALIMON, J. Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production, *Journal of Membrane Science*, v. 348, p.287-297, 2010.

BASSO, R.C., GONÇALVES, L.A.G., GRIMALDI, R., VIOTTO, L.A. Degumming and production of soy lecithin, and the cleaning of a ceramic membrane used in the ultrafiltration and diafiltration of crude soybean oil, *Journal of Membrane Science*, v. 330, p. 127-134, 2009.

VAN DER BRUGGEN, B., GEENS, J., VANDECASTEELE, C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane, *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 2511-2518, 2002.

CARVALHO, C.C., SOUZA, M.P., SILVA, T.D., GONÇALVES, L.A.G., VIOTTO, L.A. Soybeans crude oil miscella degumming utilizing ceramic membranes: transmembrane pressure and velocity effects, *Desalination*, v. 200, p. 543–545, 2006.

GARCÍA, A., ÁLVAREZ S., RIERA, F., ÁLVAREZ, R., COCA, J. Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes. Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections, *Journal of Food Engineering*, v. 74, p. 516 – 522, 2006.