

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE EM MISCELAS ÓLEO DE
SOJA/HEXANO UTILIZANDO TECNOLOGIA DE MEMBRANAS**

Ana Paula Badan Ribeiro
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr^a. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Orientadora

**Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de
Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção
do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.**

Campinas – SP – Brasil

2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

R354r Ribeiro, Ana Paula Badan
Recuperação de solvente em misturas de óleo de
soja/hexano utilizando tecnologia de membranas / Ana
Paula Badan Ribeiro. – Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Óleo de soja. 2.Hexano. 3.Solventes. 4.Micelas.
I.Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo. II.Universidade
Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de
Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
(Orientadora)

Prof. Dr. Luiz Antônio Viotto
(Membro)

Dr. Renato Grimaldi
(Membro)

Dra. Marinalda da Silva Soares
(Membro)

À Coca e ao Guto,
companheiros em todos os momentos,
dedico.

Aos meus pais, Paulo e Ângela,
por todo amor, proteção e confiança,
pelo apoio incondicional,
minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Lireny Ap. Guaraldo Gonçalves, por sua maravilhosa orientação durante todo o trabalho, por seu carinho e dedicação em todos os momentos, por sua amizade acolhedora e pela oportunidade de vivenciar um pouco de sua sabedoria.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Viotto, por todos os seus ensinamentos sobre membranas e sugestões para este trabalho, mas também por seus ensinamentos de vida e de otimismo.

Ao Dr. Renato Grimaldi, por todo o seu apoio e presença constantes durante a realização deste trabalho, pela amizade e por seu exemplo diário de dedicação, simplicidade e competência.

À Dra. Marinalda da Silva Soares, pelos momentos inesquecíveis de nosso convívio em Campinas, pela grande amizade e apoio em todas as horas, por seus conselhos e sugestões para este trabalho.

À Juliana pelo grande apoio no desenvolvimento deste trabalho, por todo seu afeto e amizade, por seus gestos únicos e por seu coração imenso.

Ao Fábio por todo carinho, compreensão e paciência nas horas mais difíceis, por sua atenção e amizade nestes anos todos.

Ao meu tio Luiz pelo incentivo, atenção e por seu carinho de pai.

À amiga Miluska pelo auxílio, amizade e pela sensação de poder contar com você acima de qualquer coisa.

À Márcia pela amizade, solicitude e companhia em todos os momentos.

À Rosana, pela amizade e por estar sempre disposta a ajudar.

À minha família do coração no Laboratório de Óleos e Gorduras: Alaíde, Fabiana, Giovana, Marcela e Daniel, sempre colaboradores em todas as etapas.

Aos amigos Carla, Denise, Cláudia, Cibele, Marielly, Karina, Waldomiro e Bei pelo ótimo convívio, incentivo e amizade.

Às queridas amigas de graduação da FEA: Cristiane, Márcia, Débora, Louise, Isabel, Ivi, Thaís, Fabiana, Maria Tereza, Mirtes, Renata, Fezinha, por estarem sempre presentes.

Ao Márcio Romeiro pelo apoio técnico como representante da OSMONICS, sempre solícito e atencioso.

Ao Amauri por toda a prestatividade em relação aos equipamentos para este trabalho.

À Kelly Palma pela colaboração e ensinamentos valiosos sobre microscopia.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Mestrado.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT	xx
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1. Soja	5
2. Óleo de soja	9
2.1 Extração por solvente.....	12
2.2 Recuperação do hexano	13
2.3 Processo convencional de refino de óleos vegetais brutos	15
2.3.1 Degomagem.....	17
2.3.2 Neutralização	18
2.3.3 Clarificação	19
2.3.4 Desodorização	19
3. Tecnologia de membranas	20
3.1 Introdução aos processos com membranas.....	20
3.2 Membranas	23
3.2.1 Características das membranas.....	24
3.2.2 Tipos de membranas.....	25
3.2.3 Fenômenos envolvidos no processo	26
3.2.4 Parâmetros operacionais.....	27
3.2.5 Parâmetros importantes para análise do desempenho e eficiência do processo.....	28
3.2.6 Caracterização das membranas assimétricas.....	28
3.2.6.1 Espessura	29
3.2.6.2 Porosidade, diâmetro dos poros e massa molar média de corte.....	29

3.2.6.3 Permeabilidade da membrana	30
3.3 Aplicação de membranas em tecnologia de óleos vegetais	30
3.3.1 Recuperação de solvente	33
3.3.2 Degomagem	37
3.3.3 Separação de ácidos graxos	40
3.3.4 Remoção de pigmentos	41
3.3.5 Estudo de componentes minoritários: tocoferóis	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

CAPÍTULO 2

RESISTÊNCIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS AO ATAQUE DO HEXANO COMO SOLVENTE NOS PROCESSOS DE FILTRAÇÃO	52
RESUMO	52
1. INTRODUÇÃO	53
2. MATERIAL E MÉTODOS	57
2.1 Solventes	57
2.2 Membranas	57
2.3 Equipamentos utilizados nos experimentos	58
2.4 Metodologia de filtração	58
2.5 Testes de resistência ao hexano	59
2.6 Verificação da permeabilidade ao hexano	61
2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
3. RESULTADOS	62
3.1 Testes com etanol e hexano	62
3.2 Análises microscópicas	66
4. CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

CAPÍTULO 3

POTENCIALIDADE DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA USO EM MEIO DE HEXANO	74
RESUMO	74

1. INTRODUÇÃO	75
2. MATERIAL E MÉTODOS	80
2.1 Solventes.....	80
2.2 Membranas	80
2.3 Equipamentos utilizados nos experimentos	81
2.4 Metodologia de filtração	81
2.5 Condições de medida de fluxo e permeabilidade	82
3. RESULTADOS	83
3.1 Performance de filtração das membranas.....	83
3.2 Permeabilidade e efeito das propriedades dos solventes	87
4. CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICE	94

CAPÍTULO 4

RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE EM MISCELAS ÓLEO DE SOJA/HEXANO: EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO	99
RESUMO.....	99
1. INTRODUÇÃO	100
2. MATERIAL E MÉTODOS	103
2.1 Matéria prima	103
2.2 Membranas	103
2.3 Equipamentos utilizados nos experimentos	104
2.4 Metodologia de filtração	105
2.5 Definição dos parâmetros de processamento	106
2.5.1 Temperatura.....	106
2.5.2 Agitação	106
2.5.3 Fator de concentração (Fc)	106
2.5.4 Concentração da alimentação.....	107
2.5.5 Pressão de trabalho	107
2.6 Pré-tratamento das membranas.....	107

2.7 Seleção da membrana	107
2.8 Experimentos com a membrana GH	108
2.9 Parâmetros de desempenho da membrana GH.....	109
2.10 Análise estatística	110
2.11 Análise microscópica.....	110
3. RESULTADOS	111
3.1 Seleção da membrana	111
3.2 Experimentos com a membrana GH	113
3.2.1 Efeito da alimentação sobre o fluxo de permeado	113
3.2.2 Análise microscópica.....	118
3.2.2 Retenção de óleo	119
4. CONCLUSÕES	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

CAPÍTULO 5

RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE EM MISCELAS ÓLEO DE SOJA/HEXANO: EFEITO DA PRESSÃO E TEMPERATURA.....	126
RESUMO.....	126
1. INTRODUÇÃO	127
2. MATERIAL E MÉTODOS	133
2.1 Matéria prima	133
2.2 Membrana	133
2.3 Óleo para composição das mistelas.....	134
2.4 Mistelas	134
2.5 Equipamentos utilizados nos experimentos	134
2.6 Metodologia de filtração	134
2.7 Definição dos parâmetros de processamento	135
2.7.1 Agitação	135
2.7.2 Fator de concentração (Fc)	136
2.7.3 Concentração da alimentação.....	136
2.8 Condicionamento da membrana	136

2.9 Filtração das misturas	137
2.10 Planejamento experimental	137
2.11 Cálculo do fluxo de permeado	138
2.12 Parâmetros de desempenho da membrana GH	139
3. RESULTADOS	139
3.1 Condicionamento da membrana	139
3.2 Fluxo de permeado	140
3.3 Separação óleo/hexano	143
3.4 Separação de ácidos graxos livres	146
3.5 Análise estatística	150
4. CONCLUSÕES	154
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
APÊNDICE	158
CONCLUSÕES GERAIS	160

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
CAPÍTULO 1	
Tabela 1 - Evolução do consumo de óleo de soja (bruto + refinado) em 10^3 ton8	
Tabela 2 - Composição típica do óleo de soja bruto e refinado9	
Tabela 3 - Composição em ácidos graxos de óleo de soja 11	
CAPÍTULO 2	
Tabela 1 - Membranas utilizadas nos ensaios de filtração57	
CAPÍTULO 3	
Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da água, etanol e hexano80	
Tabela 2 - Membranas utilizadas nos ensaios de filtração81	
Apêndice	
Tabela 1 - Medidas de fluxo de água, etanol e hexano, realizadas em triplicata, para membrana SEPA AK a diferentes pressões de permeação e a 40°C94	
Tabela 2 - Medidas de fluxo de água, etanol e hexano, realizadas em triplicata, para membrana SEPA DK a diferentes pressões de permeação e a 40°C95	
Tabela 3 - Medidas de fluxo de água, etanol e hexano, realizadas em triplicata, para membrana SEPA DL a diferentes pressões de permeação e a 40°C96	
Tabela 4 - Medidas de fluxo de água, etanol e hexano, realizadas em triplicata, para membrana SEPA GH a diferentes pressões de permeação e a 40°C97	
CAPÍTULO 4	
Tabela 1 - Membranas utilizadas nos ensaios de filtração104	
Tabela 2 - Amostras de óleo de soja (degomado por ultrafiltração) utilizadas nos experimentos108	
Tabela 3 - Valores do percentual de retenção de óleo ($F_c = 2$) dos experimentos com miscela a 30 bar e 40°C, com membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da)120	

CAPÍTULO 5

Tabela 1 - Parâmetros físicos - triacilgliceróis e hexano	129
Tabela 2 - Relação entre a difusividade do hexano e dos triacilgliceróis segundo o tamanho de poro para a separação	129
Tabela 3 - Delineamento experimental fatorial completo 2^2 , composto por 2 variáveis independentes em 2 níveis, com três repetições no ponto central (C), para a recuperação de hexano em miscela	138
Tabela 4 - Valores de fluxo de permeado ($F_c = 2,0$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , concentração de 25% óleo (m/m) a agitação de 300 rpm. Membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da) pré-condicionada em hexano.....	141
Tabela 5 - Valores de retenção de óleo ($F_c = 2,0$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , concentração de 25% óleo (m/m) a agitação de 300 rpm. Membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da) pré-condicionada em hexano.. ..	144
Tabela 6 - Valores de retenção de ácidos graxos livres ($F_c = 2,0$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , concentração de 25% óleo (m/m) a agitação de 300 rpm. Membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da) pré-condicionada em hexano	146
Tabela 7 - Modelos de regressão e coeficientes de determinação (R^2) para os percentuais de retenção de óleo e ácidos graxos livres e fluxo de permeado na membrana GH	151
Apêndice	
Tabela 1 - Análise de variância do modelo ajustado para o percentual de retenção de óleo	158
Tabela 2 - Análise de variância do modelo ajustado para o percentual de retenção de ácidos graxos livres	158
Tabela 3 - Análise de variância do modelo ajustado para o fluxo de permeado	159

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO 1	
Figura 1 - Produção mundial de soja (10^3 ton) em 2002/2003	5
Figura 2 - Distribuição da produção mundial de óleos vegetais	7
Figura 3 - Processo de recuperação do hexano	14
Figura 4 - Refino físico e refino químico de óleos vegetais	16
Figura 5 - Diferença entre a filtração perpendicular (convencional) e a filtração tangencial	23
Figura 6 - Comparação entre os processos convencional de refino e baseado na tecnologia de membranas	32
Figura 7 - Esquemas propostos para recuperação do solvente após extração	34
Figura 8 - Separação óleo/solvente após degomagem por ultrafiltração	35
CAPÍTULO 2	
Figura 1 - Célula de filtração utilizada nos ensaios com membranas poliméricas ...	59
Figura 2 - Fluxos de etanol e hexano nas membranas SEPA (Osmonics) (a) AK; (b) DK; (c) DL; (d) GH. Condições: 10 bar, 40°C e agitação igual a 200 rpm	63
Figura 3 - Permeabilidade das membranas ao hexano versus tempo de filtração, a 10 bar e 40°C	65
Figura 4 - Fotomicrografias de superfície da membrana AK – poliamida. (a) membrana intacta (b) membrana imersa em hexano por 48 horas	66
Figura 5 - Fotomicrografias de superfície da membrana DK – poliamida e polissulfona. (a) membrana intacta (b) membrana imersa em hexano por 48 horas	67
Figura 6 - Fotomicrografias de superfície da membrana DL – Poliamida e polissulfona. (a) membrana intacta (b) membrana imersa em hexano por 48 horas	67
Figura 7 - Fotomicrografias de superfície da membrana GH – Poliamida e polissulfona. (a) membrana intacta (b) membrana imersa em hexano por 48 horas.	68

CAPÍTULO 3

Figura 1 - Célula de filtração utilizada nos ensaios com membranas poliméricas ...82

Figura 2 - Fluxos de água, etanol e hexano nas membranas SEPA (Osmonics): (a) AK; (b) DK; (c) DL; (d) GH, a diferentes pressões de permeação, a 40°C e agitação de 200 rpm84

Figura 3 - Permeabilidade das membranas SEPA AK, DK, DL e GH (Osmonics) à água, etanol e hexano, exibidas a 12 bar e 40°C88

CAPÍTULO 4

Figura 1 - Célula de filtração utilizada nos ensaios experimentais 105

Figura 2 - Fluxos de permeado para as membranas DK, DL e GH, com miscela óleo de soja refinado/hexano (20%*m/m*), a 30 bar, 40°C e 300 rpm 112

Figura 3 - Curvas de permeado de mistelas compostas por óleo refinado e óleos degomados A, B e C (20%*m/m*) a $F_c=2$. Condições: 30 bar, 40°C e 300rpm. Membrana Osmonics SEPA GH (1000 Da)..... 114

Figura 4 - Estágios do declínio do fluxo de permeado durante o processo de filtração com membrana 117

Figura 5 - Fotomicrografias de superfície da membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da): (a) sem nenhum tratamento; (b) após filtração de miscela contendo óleo degomado C (49,6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 20% (*m/m*) 118

CAPÍTULO 5

Figura 1 - Célula de filtração utilizada nos ensaios experimentais 135

Figura 2 - Fluxos de hexano no condicionamento da membrana. Condições: 10, 20 e 30 bar e 30°C 140

Figura 3 - Curvas de fluxo de permeado versus tempo de filtração, miscela 25% óleo (*m/m*) e agitação de 300 rpm 142

Figura 4 - Razão entre a retenção de triacilgliceróis e de ácidos graxos livres a 13; 20 e 27 bar e $F_c=2$. Condições: mistelas com 25% óleo (*m/m*), 35°C, agitação de 300 rpm 148

Figura 5 - Superfície de contorno para % retenção de óleo. Condições: miscela 25% óleo (m/m), $F_c=2$ e agitação de 300 rpm	152
Figura 6 - Superfície de contorno para % retenção de ácidos graxos livres. Condições: miscela 25% óleo (m/m), $F_c=2$ e agitação de 300 rpm	152
Figura 7 - Superfície de contorno para fluxo de permeado. Condições: miscela 25% óleo (m/m), $F_c=2$ e agitação de 300 rpm	153

RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE EM MISCELAS ÓLEO DE SOJA/HEXANO UTILIZANDO TECNOLOGIA DE MEMBRANAS

RESUMO

O óleo de soja é obtido industrialmente a partir da extração com hexana, gerando uma miscela óleo/hexana que é submetida à destilação para recuperação do solvente. Os processos com membranas apresentam baixo consumo energético e têm sido propostos para substituir ou complementar as operações tradicionais de remoção do solvente. Adicionalmente, o emprego desta tecnologia poderia resultar em concomitante desacidificação do óleo, como uma alternativa interessante ao refino químico clássico. Os objetivos deste trabalho foram selecionar uma membrana polimérica para a recuperação de hexano em miscela de óleo de soja, avaliar o efeito do teor de fósforo na alimentação sobre suas características de retenção e otimizar as condições de filtração da miscela, visando máxima retenção de óleo pela membrana. Utilizou-se quatro diferentes membranas poliméricas planas disponíveis comercialmente, com as seguintes especificações: membranas de nanofiltração com massa molar de corte igual a 300 Da, 500 Da e 1000 Da, compostas por polissulfona e poliamida e membrana de osmose reversa com retenção nominal de 99% de NaCl, composta por poliamida. As filtrações foram realizadas em célula perpendicular com agitação e pressurização com N₂. As membranas foram avaliadas segundo suas propriedades de hidrofiliicidade/hidrofobicidade, permeabilidade e resistência química ao hexano e quanto a seus fluxos de permeado. Devido a seu melhor desempenho geral, a membrana com massa molar de corte igual a 1000 Da foi utilizada nos estudos de recuperação do solvente. A presença de baixos teores de fósforo (4,3 - 49,6 mg.kg⁻¹) em miscela contendo 20% (m/m) de óleo degomado, nas condições operacionais de 30 bar, 40°C e agitação de 300 rpm, não exerceu diferença significativa ($p \leq 0,05$) sobre a retenção de óleo pela membrana, entretanto teve efeito negativo sobre o fluxo de permeado. A otimização da recuperação do solvente foi realizada utilizando-se miscela de óleo de soja

refinado com adição de 5% de ácido oléico (25% óleo m/m). O efeito da pressão (13 a 27 bar) e da temperatura (21°C a 49°C) foram avaliados com relação ao fluxo de permeado, retenção de óleo e separação de ácidos graxos livres, através de um planejamento fatorial 2^2 completo, com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais. A maior retenção de óleo (67,12%) ocorreu sob condições de baixa pressão (15 bar) e alta temperatura de 45°C. O aumento da pressão favoreceu o fluxo de permeado e acarretou diminuição na retenção de óleo e ácidos graxos livres pela membrana. Maiores temperaturas, no entanto, apresentaram efeito positivo sobre o fluxo de permeado, retenção de óleo e permeação de ácidos graxos livres.

SOLVENT RECOVERY FROM SOYBEAN OIL/HEXANE MISCELLAS USING MEMBRANE TECHNOLOGY

ABSTRACT

Soybean oil is industrially obtained by hexane extraction, producing an oil/hexane miscella that is submitted to distillation for solvent recovery. The process with membranes present low energy consumption and have been proposed to replace or complete the traditional operations in removal of solvent. Furthermore, the use of this technology might result in concomitant oil deacidification, as an interesting alternative to the traditional chemical refining. The purposes of this work were to select a polymeric membrane to hexane recovery in soybean oil miscella, evaluate the feed effect phosphorous content on its retention characteristics and optimize the conditions of miscella filtration, aiming at maximum oil retention by the membrane. Four different commercially available plane polymeric membranes were used: polyamide and polysulphone nanofiltration membranes, with molecular cutt off of 300 Da, 500 Da e 1000 Da and polyamide reverse osmosis membrane with nominal retention of 99% NaCl. Filtrations were performed in a stirred dead-end cell, pressurized with N₂. The membranes were evaluated according to its hidrophilicity/hidrophobicity properties, hexane permeability and chemical resistance and regarding to its permeate fluxes. Due to its better general performance, the membrane with molecular cutt off of 1000 Da was used in solvent recovery studies. The presence of low phosphorous content (4.3 – 49.6 mg.kg⁻¹) in degummed soybean oil miscella (20% w/w), under operational conditions of 30 bar, 40°C and 300 rpm stirring speed, did not have significative difference ($p \leq 0.05$) on oil retention by the membrane. However it presented a negative effect on permeate flux. The solvent recovery optimization was performed using deodorized soybean oil miscella with addition of 5% oleic acid (25% oil w/w). The pressure (13 to 27 bar) and temperature (21°C to 49°C) effects were evaluated regarding the permeate flux, oil retention and free fatty acids separation, through a complete 2² experimental design with 3 central points

and 4 axial points. The higher oil retention (67.12%) occurred under low pressure (15 bar) and high temperature (45°C) conditions. The increasing pressure enhanced the permeate flux and induced reduction in oil and free fatty acids retention by the membrane. Nevertheless, higher temperatures presented positive effect on permeate flux, oil retention and free fatty acids permeation.

INTRODUÇÃO GERAL

A industrialização de oleaginosas constitui-se em um dos mais importantes setores do sistema agroindustrial, devido à importância de seus produtos nas indústrias químicas, de cosméticos e como matéria prima no processamento de alimentos para o consumo animal e humano (FREITAS *et al*, 1997).

A soja é a semente oleaginosa predominante tanto nos Estados Unidos como em todo mercado mundial. Durante a produção anual normal, corresponde a mais da metade das sementes oleaginosas produzidas mundialmente. A sua popularidade aumentou vertiginosamente nos Estados Unidos e Brasil em meados dos anos 70 e tem crescido consideravelmente com o aumento da população e melhoramento de suas dietas através da inclusão de gorduras, óleos e fontes protéicas (FAO, 2004).

O óleo de soja é o principal óleo vegetal em termos de produção e consumo, tendo assumido, pela primeira vez, uma posição líder nos Estados Unidos no período de 1950 – 1954 (WIEDERMANN; ERICKSON, 1991).

O Brasil é responsável por cerca de 26% da produção mundial de soja, com a safra de 2004 estimada em 50 milhões de toneladas. O país é o segundo maior produtor e exportador mundial de soja em grão, farelo e óleo de soja. A produção de óleo durante o ano de 2003 foi de 4,36 milhões de toneladas. Para o ano de 2004, estima-se que a produção de óleo alcance 5,3 milhões de toneladas, com consumo interno aproximado de 3 milhões de toneladas (ABIOVE, 2004).

A quase totalidade dos processos de extração de óleos a partir de sementes oleaginosas utiliza hexana como solvente, originando uma mistura óleo/solvente denominada miscela. A separação óleo-solvente é usualmente realizada por destilação em um sistema multi-estágio, que requer quantidades de energia consideráveis, pois envolve mudança de fase do solvente. As principais operações associadas ao processo são a evaporação e a desorção (*stripping*)

com vapor de água direto e superaquecido (RAMAN; CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1996).

A preocupação com o intenso consumo de energia relacionado à recuperação da hexana na indústria de extração de óleos tornou-se expressiva desde a década de 50, mas ganhou dimensão efetiva com as crises energéticas da década de 70. Recentemente, esta preocupação se manifesta devido à necessidade premente de redução dos custos operacionais devido à forte concorrência internacional, entre os países produtores bem como de óleos de outras espécies (KEMPER, 1997).

O interesse na aplicação de membranas em tecnologia de lipídios tem crescido bastante nos últimos anos. Os processos que as utilizam melhoram o processo de produção, simplificando a tecnologia, reduzindo o consumo de energia e a produção de águas residuais, com a possibilidade de não adição de químicos e de fácil mudança de escala (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

As técnicas de separação por membranas apresentam-se, portanto, como uma alternativa tecnológica interessante para substituir ou complementar parte das etapas envolvidas no método convencional de dessolventização de misturas. A principal vantagem no uso desta tecnologia é a redução do custo energético associado ao processo (PAGLIERO *et al.*, 2003a). Estima-se que cerca de $2,1 \cdot 10^{12}$ KJ/ano podem ser economizados através de um sistema baseado na separação por membranas (KOSEOGLU; LAWHON; LUSAS, 1990). Como vantagens adicionais, deve-se considerar a total adequação desta nova tecnologia às questões ambientais e de segurança, uma vez que os riscos de explosão são minimizados (STAFIE; STAMATIALIS; WESSLING, 2004).

A aplicação da tecnologia de membranas na dessolventização de misturas tem verificado relativo desenvolvimento nos últimos anos, a despeito de dificuldades encontradas quanto à disponibilidade de membranas para uso orgânico e estabilidade química das mesmas frente a solventes como hexana. Uma membrana ideal para a recuperação de solvente deve combinar

requerimentos específicos de alta rejeição de óleo com fluxos de permeados adequados a escalas industriais, além de resistências mecânica e térmica compatíveis com o processo. Até o presente momento, a recuperação da hexana através da tecnologia de membranas tem sido investigada somente em escala laboratorial, com a utilização majoritária de membranas poliméricas, comercialmente disponíveis ou sintetizadas especialmente para esta finalidade (STAFIE; STAMATIALIS; WESSLING, 2004).

Considerando-se que a recuperação do solvente da miscela óleo/hexana, consiste em uma das etapas mais críticas no processamento de óleos comestíveis, mediante os parâmetros econômicos, ambientais e de segurança envolvidos, o tema abordado apresenta elevado potencial de exploração no que se refere ao desenvolvimento desta tecnologia, refletindo uma tendência mundial por processos menos dispendiosos e ambientalmente adequados.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Soja

A soja é uma leguminosa domesticada pelos chineses há cerca de cinco mil anos. Sua espécie mais antiga, a soja selvagem, crescia principalmente nas terras baixas e úmidas, nas proximidades dos lagos e rios da China Central. Há três mil anos a soja se espalhou pela Ásia, onde começou a ser utilizada como alimento. Foi no início do século XX que passou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos. A partir de então, houve um rápido crescimento na produção, com o desenvolvimento dos primeiros cultivares comerciais (EMBRAPA, 2004). A produção mundial de soja pode ser observada na Figura 1.

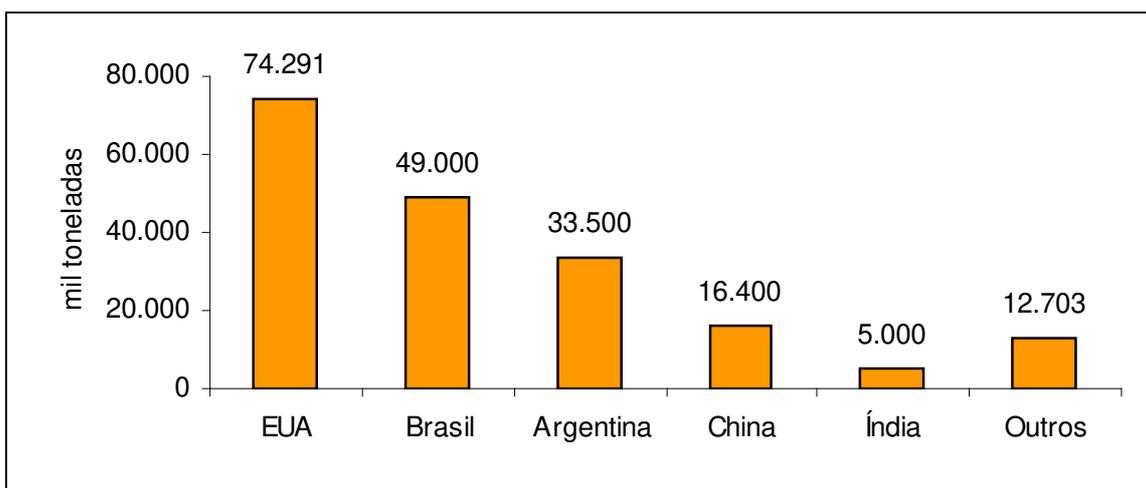


Figura 1- Produção mundial de soja (10^3 ton) em 2002/2003. Fonte: USDA (2004).

No Brasil, o grão chegou com os primeiros imigrantes japoneses em 1908, mas foi introduzido oficialmente no Rio Grande do Sul em 1914. Porém, a expansão da soja no Brasil aconteceu nos anos 70, com o interesse crescente da indústria de óleo e a demanda do mercado internacional (EMBRAPA, 2004).

O Brasil é responsável por cerca de 26% da produção mundial de soja, com a safra de 2004 estimada em 50 milhões de toneladas. O país é o segundo maior produtor e exportador mundial de soja em grão, farelo e óleo de soja. A produção de óleo durante o ano de 2003 foi de 4,36 milhões de toneladas. Para o ano de

2004, estima-se que a produção de óleo alcance 5,3 milhões de toneladas, com consumo interno aproximado de 3 milhões de toneladas (ABIOVE, 2004). A área plantada corresponde a aproximadamente 22 milhões de hectares, com uma produtividade média de 2,24 kg/ha. O maior produtor brasileiro de soja é o Estado do Mato Grosso, que no ano de 2003 foi responsável pela produção de 15 milhões de toneladas, seguido pelo Estado do Paraná, com aproximadamente 10 milhões de toneladas. A produção comercial de soja está sendo ampliada, também, nas regiões Norte e Nordeste do Brasil (CONAB, 2004).

A importância econômica da soja é determinada pelo seu elevado potencial produtivo, suas características agrônomicas favoráveis e por sua composição química. Considerando as variações entre variedades e condições climáticas, em média, o grão de soja contém 40% de proteínas, 20% de óleo, 35% de carboidratos e 5% de minerais, constituintes que, íntegros ou fracionados em produtos ou matérias primas com características específicas, permitem uma variada gama de utilizações (WIDERMANN; ERICKSON, 1991; LIU, 2000).

Um importante fator responsável pelo sucesso da soja como alimento é a quantidade e a qualidade protéica do farelo produzido, extensivamente utilizada em ração animal, ou no caso de torta de soja especialmente processada, em farinha para uso em panificação, alimentos preparados e outros produtos para consumo humano (TANDY, 1992).

Outro produto decorrente do processamento da soja é o óleo, de extrema importância econômica e que se destaca no consumo global de óleos vegetais, face ao seu preço e por se tratar de um óleo inodoro, de coloração clara e com alto teor de ácidos graxos essenciais. Está presente em quase 90% dos lares brasileiros (CAMPESTRE, 2004).

Em termos de volume de produção mundial, os óleos mais importantes são soja, palma, canola e girassol. No ano de 2003, a produção mundial de óleo de soja situou-se em torno de 200 milhões de toneladas (USDA, 2004). Aproximadamente 80% dos óleos vegetais são usados para aplicações em

alimentos que incluem óleos para saladas, fritura, maionese e margarinas. Os 20% restantes são usados para aplicações industriais que incluem detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (HATJE, 1989). Os dados da produção mundial de óleos comestíveis em 2003 são apresentados na Figura 2.

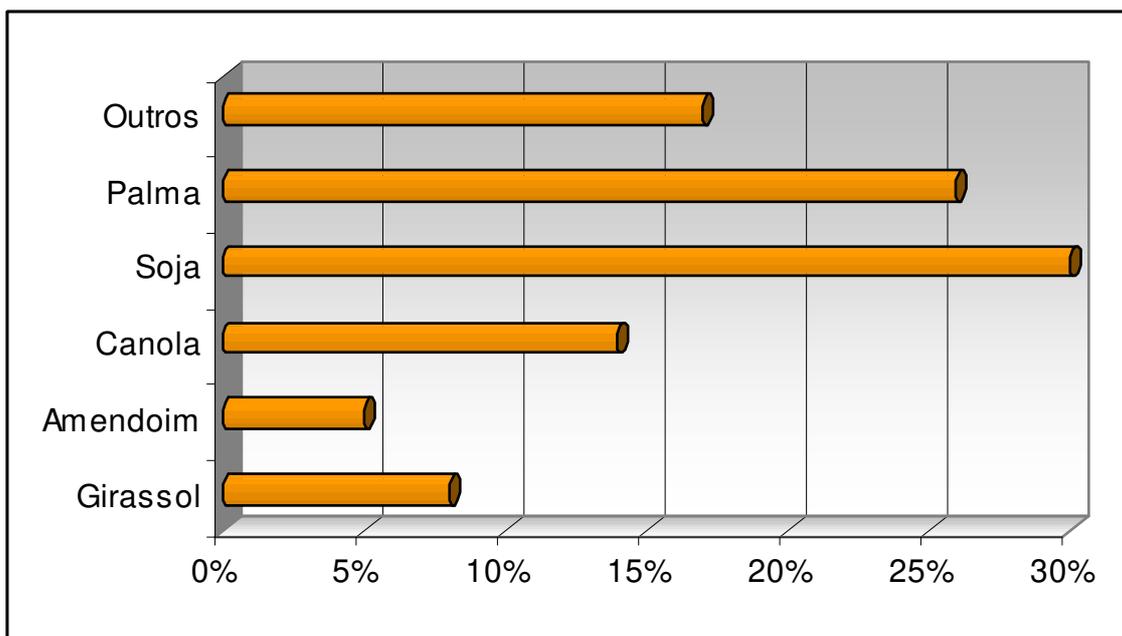


Figura 2 – Distribuição da produção mundial de óleos vegetais. Fonte: FAO (2004)

Na Tabela 1 podemos observar a evolução do consumo de óleo de soja (bruto + refinado) no Brasil.

Tabela 1 – Evolução do consumo de óleo de soja (bruto + refinado) em 10³ ton.

MESES/ANO	03/04	02/03	01/02	00/01	99/00	98/99	97/98	96/97	95/96	94/95
FEVEREIRO	222	202	201	209	178	163	181	160	161	168
MARÇO	243	256	261	263	237	242	220	182	242	184
ABRIL	248	282	251	266	237	253	232	224	197	189
MAIO	274	271	269	266	239	255	263	221	234	230
JUNHO	248	265	245	280	242	242	248	224	210	224
JULHO	264	262	259	248	251	270	233	253	227	226
AGOSTO	267	230	246	268	274	249	243	254	220	220
SETEMBRO	264	242	265	247	231	242	229	240	229	208
OUTUBRO	274	255	267	236	229	242	246	238	189	192
NOVEMBRO	223	228	267	251	261	226	194	245	228	184
DEZEMBRO	225	223	222	240	241	231	204	241	206	230
JANEIRO	210	219	183	241	201	212	189	182	236	170
ΣFEV/JAN	2.962	2.936	2.935	3.015	2.820	2.826	2.682	2.664	2.579	2.425

Fonte: ABIOVE (2004)

Basicamente o sistema de produção de óleos vegetais comestíveis é constituído de dois segmentos industriais: processamento (ou esmagamento) e refino. O primeiro interrelaciona-se diretamente com o setor agrícola, enquanto o segundo, através de técnicas adequadas, utiliza o sub-produto do esmagamento (óleo bruto) como matéria-prima para o processo subsequente, ou seja, a produção de óleo refinado. Grande parte das empresas que realizam a primeira transformação da matéria prima é responsável, também, pelo refino do óleo e até mesmo por sua hidrogenação (FREITAS *et al.*, 1997).

2. Óleo de soja

O óleo extraído por solvente é designado como óleo bruto e contém muitos compostos químicos que devem ser removidos pelo processamento antes que esteja pronto para o uso do consumidor (PERKINS, 1995). A composição do óleo de soja bruto e refinado é mostrada na Tabela 2. Vale ressaltar que no Brasil o termo refinado refere-se à desodorizado, ou seja, o óleo pronto para consumo.

Tabela 2 – Composição típica do óleo de soja bruto e refinado.

Componentes	Óleo Bruto	Óleo Refinado
Triacilgliceróis (%)	95 – 97	> 99
Fosfolipídios (%)	1,5 – 2,5	0,003 – 0,045
Matéria Insaponificável (%)	1,6	0,3
Fitosteróis (%)	0,33	0,11 – 0,18
Tocoferóis totais (%)	0,15 – 0,21	0,01
Hidrocarbonetos (Esqualeno) (%)	0,014	0,01
Ácidos Graxos Livres (% em ácido oléico)	0,3 – 0,7	< 0,05
	Traços de metais	
Ferro (mg.kg ⁻¹)	1-3	0,1 – 0,3
Cobre (mg.kg ⁻¹)	0,03 – 0,05	< 0,05

Fonte: PERKINS, 1995.

O óleo de soja bruto apresenta conteúdo relativamente alto de fosfolipídios, que devem ser removidos durante o processamento. O óleo bruto pode ser degomado para produzir um óleo tipo exportação, livre de materiais que se depositem durante o transporte e/ou armazenamento; para produzir lecitina; para remover agentes emulsificantes, isto é, fosfolipídios e gomas mucilaginosas que

aumentam a perda de óleo neutro quando o óleo é submetido ao refino cáustico ou para reduzir o conteúdo de fosfolipídios e pró-oxidantes metálicos suficientemente para que o óleo possa submeter-se ao processo de refino físico (ASBRIDGE, 1995).

A produção de óleos refinados de alta qualidade requer a remoção do máximo possível de compostos de natureza graxa não triglicéridicos, com um dano mínimo ao óleo (triacilgliceróis), tocoferóis e mínima perda de óleo. Os tocoferóis possuem efeito benéfico e atuam como antioxidantes em óleos vegetais (GUNSTONE, 1983).

O óleo de soja apresenta alto conteúdo de ácido linoléico e baixo conteúdo de ácidos graxos saturados (Tabela 3), o que o torna mais desejável nutricionalmente do que outros óleos mais saturados (GUNSTONE; HARWOOD; PADLEY, 1994).

Tabela 3 – Composição em ácidos graxos de óleo de soja.

Ácidos Graxos	Conteúdo de ácidos graxos g/100g óleo
Saturados	
Mirístico – C 14:0	0,0 – 0,1
Palmítico – C 16:0	8 – 13,3
Esteárico – C 18:0	2,4 – 5,4
Araquídico – C 20:0	0,1 – 0,6
Behênico – C 22:0	0,3 – 0,7
Lignocérico – C 24:0	0,0 – 0,4
Insaturados	
Palmitoléico – C 16:1 (9)	0,0 – 0,2
Oléico – C 18:1 (9)	17,7 – 26,1
Linoléico – C 18:2 (9,12)	49,8 – 57,1
Linolênico – C 18:3 (9,12,15)	5,5 – 9,5
Gadoléico – C 20:1	0,0 – 0,3
Erúcico – C 22:1	0,0 – 0,3

Fonte: CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION JOINT WHO/FAO (1999).

O refino do óleo bruto, visando remover ou reduzir compostos minoritários indesejáveis, é um procedimento extensivo e consiste em um grande número de estágios. Devido à importância econômica do refino, grandes esforços têm sido realizados para melhorá-lo e simplificá-lo.

2.1 Extração por solvente

A etapa inicial do processamento de óleos vegetais consiste na extração de óleos a partir de sementes oleaginosas. O tipo de extração depende do teor inicial de óleo do material a ser processado. Para matérias-primas com teor de óleo inferior a 20%, como por exemplo a soja, utiliza-se a extração por solvente (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

O processo de extração por solvente é o mais amplamente utilizado e o mais eficiente em termos de consumo de energia e residual de óleo na torta, com dispêndio aproximado de 20 a 25 Kw/h por tonelada de soja processada, gerando uma torta com cerca de 0,8% de óleo (SAVASINI *et al.*, 1981).

A extração por solvente é uma operação de transferência de massa amplamente utilizada na indústria de alimentos para obtenção do óleo bruto de soja. As sementes, após serem preparadas em forma de flocos ou aglomerados, são colocadas em contato com o solvente, de forma a ocorrer transferência do óleo da fase sólida para a fase líquida, mediante mecanismos de solução e difusão. Duas correntes resultam do processo: uma corrente que consiste na mistura formada de farelo de soja, hexana, água e óleo residual; e outra corrente denominada miscela, que é a mistura do óleo de soja com hexana. Este solvente precisa ser recuperado para tornar o óleo e o farelo de soja apropriados para o consumo, bem como para reutilizá-lo na extração (BERNARDINI, 1976).

A quase totalidade dos processos utiliza hexana como solvente. A separação óleo-solvente é usualmente realizada por destilação em um sistema multi-estágio, que requer quantidades de energia consideráveis, pois envolve mudança de fase do solvente (RAMAN; CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1996).

A hexana utilizada comercialmente para extração consiste principalmente de uma mistura de hidrocarbonetos saturados de seis átomos de carbono. Normalmente, o componente em maior quantidade é o n-hexano, cuja concentração pode variar entre 50 a 90%. O isohexano, metilciclopentano podem

estar presentes em quantidades apreciáveis. As temperaturas normais de ebulição da mistura hexano devem variar do valor mínimo de 65°C a um valor máximo de 70°C (JOHNSON, 1997).

O hexano satisfaz uma série de exigências referentes a um solvente apropriado: dissolve com facilidade o óleo sem agir sobre os outros componentes da matéria oleaginosa; possui alta capacidade de solvência e é facilmente separado do material extraído; é imiscível em água, com a qual não forma azeótropos; apresenta baixo calor latente de vaporização e alta estabilidade. Entretanto, suas principais desvantagens são alta capacidade inflamável, toxidez e alto custo (WAN, 1997).

2.2 Recuperação do hexano

A recuperação da hexana é efetuada em duas etapas paralelas: a separação da hexana da torta (farelo), chamada dessolventização-tostagem e a separação da hexana do óleo de soja, denominada destilação da miscela.

A dessolventização – tostagem é uma operação em estágios onde o farelo entra em contato direto com vapor de água propiciando um *stripping* da hexana, o aumento da umidade e tostagem do farelo, com o objetivo adicional de inativar fatores antinutricionais naturalmente presentes na soja. O equipamento responsável pelo processo é denominado dessolventizador – tostador (KEMPER, 1997).

A miscela é uma mistura de óleo de soja e hexana que sai do extrator com cerca de 20 a 30% em massa de óleo. Sua destilação consiste em um conjunto de operações que visa a separação do solvente/óleo com o aquecimento da mistura. Este sistema foi desenvolvido e aprimorado ao longo dos anos, visando a constante economia de energia, recuperação máxima de hexana a aumento da capacidade de processamento (ZANETTI, 1981).

No sistema realizado atualmente no meio industrial, o farelo é encaminhado ao dessolventizador-tostador com o objetivo de separar o hexano do farelo através de um *stripping* com vapor direto; obtendo-se como produto o farelo úmido e vapores de hexano e água, que são aproveitados em um pré-evaporador no processo de destilação da miscela. Por sua vez, a miscela proveniente do extrator é enviada ao pré-evaporador, a hexana é recuperada na forma de vapor e a miscela resultante apresenta aproximadamente 65% de óleo (em massa). Com esta concentração, a miscela é alimentada no evaporador principal (que utiliza vapor produzido exclusivamente para esta etapa) e a corrente de saída contém cerca de 98% de óleo. Nesta faixa de concentração, a taxa de evaporação da hexana é muito pequena, mesmo com grande aumento de temperatura, e o processo apropriado para finalizar a destilação é o *stripping* do óleo, através de arraste da hexana com vapor de água superaquecido e sob alto vácuo (PARAÍSO; ANDRADE; ZEMP, 2003). A Figura 3 mostra o esquema geral deste processo.

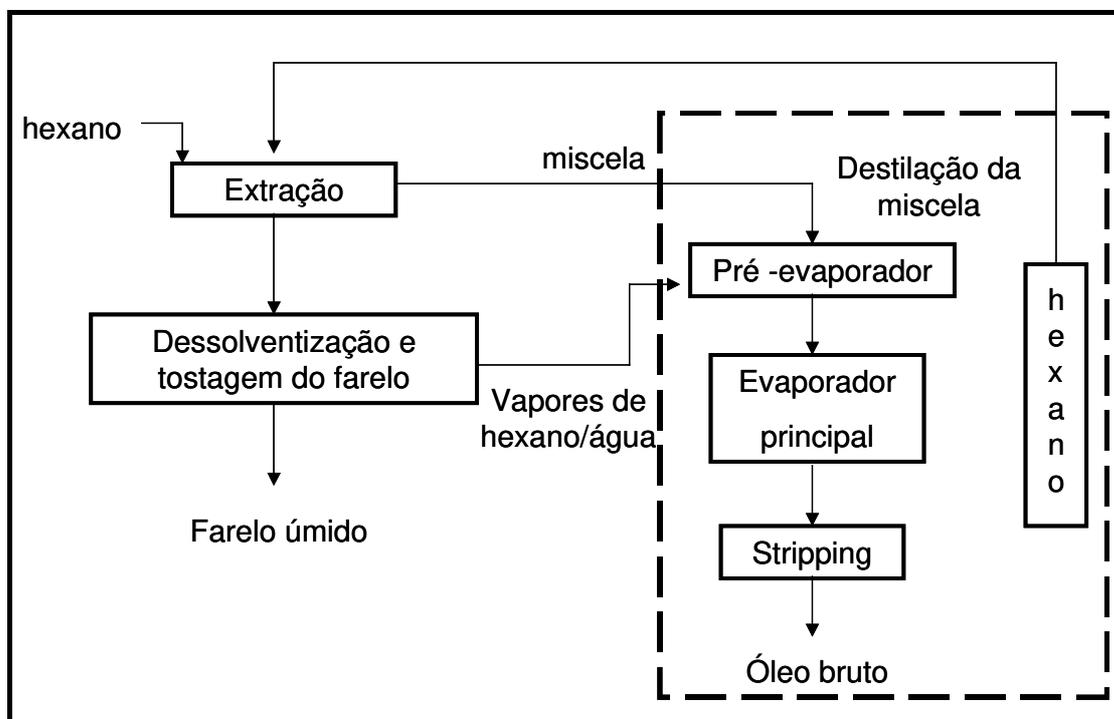


Figura 3 – Processo de recuperação do hexano.

Os vapores de solvente separados são recuperados em condensadores do tipo casco e tubo, associados a cada evaporador. A hexana assim obtida contém quantidade significativa de água proveniente do vapor utilizado no processo. Sua menor densidade em relação à água permite que este seja separado através de simples decantação (KEMPER, 1997).

Nestas operações, quantidades expressivas de energia são utilizadas, na forma de vapor. O valor estimado por Jongeneelen (1976) é de 40 kg de vapor por tonelada de soja processada.

2.3 Processo convencional de refino de óleos vegetais brutos

Óleos vegetais brutos são constituídos por mais de 95 % de triacilgliceróis e por compostos minoritários como fosfolipídios, esteróis, pigmentos, carboidratos, proteínas, ácidos graxos livres, matéria insaponificável, tocoferóis e seus produtos de degradação. Estas substâncias podem conferir “flavor” e cor indesejáveis, podendo ocasionar uma redução na estabilidade do óleo. Torna-se necessário submeter o óleo bruto a um processo de refino para que o mesmo adquira características desejáveis (LIN; RHEE; KOSEOGLU, 1997).

O refino do óleo bruto é precedido pela etapa de degomagem, que consiste em um pré-processamento e visa remover fosfolipídios e gomas mucilaginosas (HUI, 1996). Dois métodos podem ser utilizados para o refino de óleos e gorduras: refino químico e físico, que constam da Figura 4.

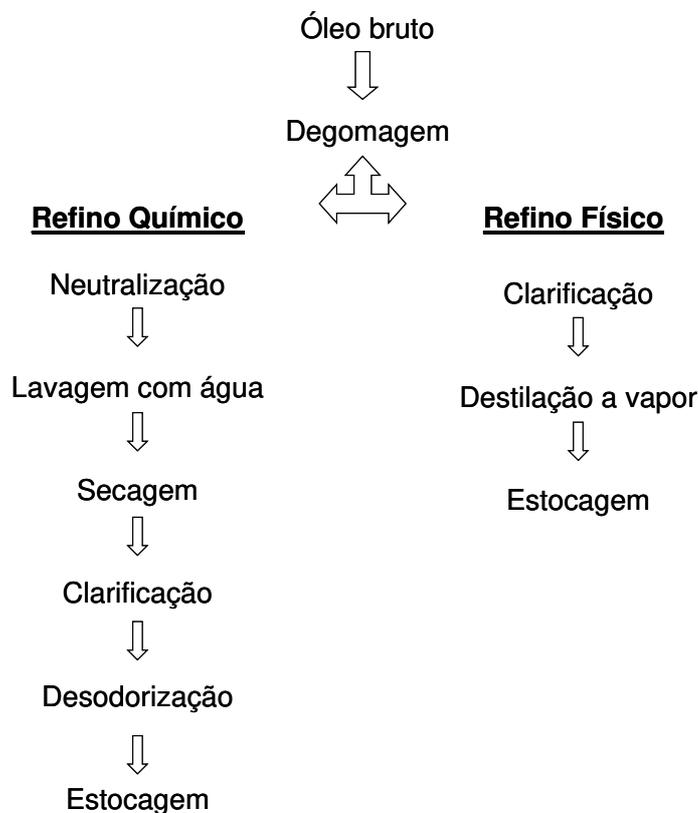


Figura 4. Refino físico e refino químico de óleos vegetais. Fonte: ERICKSON, 1995a.

O processo convencional de refino químico consiste nas etapas de neutralização, onde os ácidos graxos livres são neutralizados com NaOH produzindo sabões; clarificação, onde os pigmentos são adsorvidos por terras clarificantes e desodorização, onde são eliminados ácidos graxos livres remanescentes, aldeídos, cetonas e produtos de decomposição (HOFFMAN, 1989). Este processo apresenta muitas desvantagens, como um alto consumo de energia, perda de óleo neutro, utilização de grandes quantidades de água e produtos químicos, produção de efluentes com alta carga poluente e perda de nutrientes (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA; KAWAKATSU, 1998).

O refino físico engloba as etapas de clarificação e desodorização, excluindo-se a etapa de neutralização, uma vez que os ácidos graxos são

destilados e recuperados. Este apresenta muitas vantagens sobre o processo de refino químico, como maior rendimento de óleo neutro, eliminação da separação de sabões e redução na produção de efluentes. Entretanto, é necessário que o óleo possua um baixo teor de fosfolipídios (inferior a 10 mg.kg^{-1}) e de ferro (inferior a $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) para que possa se submeter ao refino físico (CARR, 1989).

A crescente preocupação sobre o potencial poluidor das águas pela borra de neutralização tem conduzido a muitos estudos e alguns usos do refino físico para o óleo de soja, embora o mesmo apresente teores de fosfolipídios relativamente altos, incompatíveis com o refino físico. Esta característica do óleo de soja, portanto, tem sido associada a degomagem exaustiva, com pré-tratamento do óleo com ácido fosfórico ou cítrico (WIDERMANN; ERICKSON, 1991).

2.3.1 Degomagem

O objetivo da degomagem é, principalmente, a remoção de fosfolipídios através da adição de agentes hidratantes (água/ácido) permitindo assim a precipitação e remoção de lecitinas através de centrífugas separadoras. Esta etapa é realizada na unidade de esmagamento e tem por finalidade a operacionalização de estocagem e transporte do óleo bruto às unidades fabris de refino, normalmente distantes das unidades de esmagamento. A ausência desta etapa para óleos com altos teores de fosfolipídios inviabilizaria o transporte pelo fato destes ocasionarem entupimentos em tanques e ductos. Após a degomagem o óleo é seco e estocado ou transportado a granel (ERICKSON, 1995a).

Os fosfolipídios representam de 1 a 2% do total de lipídios do óleo de soja e são responsáveis pela perda de óleo neutro durante o processo de neutralização e contribuem para o escurecimento do óleo durante a desodorização. A remoção de fosfolipídios resulta na subsequente remoção de ferro e cobre, acarretando a melhoria da estabilidade oxidativa do óleo (BELITZ; GROSCH, 1997).

O óleo de soja apresenta fosfolipídios hidratáveis e não hidratáveis. Os fosfolipídios hidratáveis são removidos pela adição de água (degomagem clássica) sob temperaturas entre 60 - 75°C, enquanto que os não hidratáveis são removidos através da adição de ácido fosfórico ou cítrico, na denominada degomagem ácida (ERICKSON, 1995a).

2.3.2 Neutralização

O óleo degomado, na unidade de refino, é tratado com uma solução alcalina de hidróxido de sódio para reagir e precipitar os ácidos graxos livres como sabões e, ao mesmo tempo, remover traços remanescentes de fosfolipídios. As unidades de refino otimizam a eliminação de fosfolipídios não hidratáveis e traços de metais com adição de ácido fosfórico previamente ao tratamento com soda para evitar a formação de emulsões. O uso de soluções cáusticas para remoção de não glicerídeos indesejáveis e ácidos graxos livres é efetivo, mas pode ocasionar a saponificação de lipídios neutros e arraste dos mesmos pelos sabões formados (KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990; ERICKSON, 1995b).

A quantidade de ácidos graxos livres pode ser determinada por um método simples e rápido e que se tornou padrão para determinação da quantidade de álcali a ser adicionada: por isso o termo neutralização. Os melhores resultados são obtidos utilizando-se excesso da quantidade estequiométrica de álcali necessária para a simples neutralização, da ordem de 15 a 20% (ERICKSON, 1995b).

O óleo neutro, lavado e seco pode ainda conter pequenas quantidades de impurezas que devem ser removidas para produzir um óleo de cor e sabor aceitáveis ao consumo final (GUNSTONE, 1983).

2.3.3 Clarificação

A clarificação de óleos vegetais consiste na adição de terras clarificantes, ativadas ou naturais, ao óleo neutralizado. Resumidamente, as funções do branqueamento são a remoção ou redução dos níveis dos pigmentos (cor), sabões, produtos de oxidação, traços de metais e fosfolipídios. A ação da terra clarificante é mais eficiente em meio anidro e, portanto, a primeira etapa do branqueamento é a secagem do óleo, já que o óleo proveniente da etapa de neutralização e lavagem contém sempre umidade (ERICKSON, 1995c).

No processamento de óleo de soja a redução de cor ocorre em cada etapa do processamento: degomagem, neutralização, clarificação, hidrogenação e desodorização. De fato, a etapa de clarificação, algumas vezes, tem sido omitida devido ao fato do óleo de soja não necessitar se submeter a clarificação para uma redução de cor adequada, exceto nos casos em que há excesso de clorofila (HUI, 1996).

2.3.4 Desodorização

A etapa final do processamento de óleos vegetais é a desodorização, que visa a remoção de compostos com sabor e odor indesejáveis, redução do conteúdo de ácidos graxos livres a valores mínimos, destruição de peróxidos que comprometem a estabilidade do óleo, além da destruição de pigmentos termossensíveis, como os carotenóides. Consiste em um processo de destilação por arraste de vapor, realizado a altas temperaturas e alto vácuo (BELITZ; GROSCH, 1997).

A eficiência da desodorização é função dos seguintes parâmetros: pressão absoluta, temperatura, tempo e razão de fluxo de vapor de alimentação. Contudo, para o óleo de soja, não se recomenda utilizar temperaturas acima de 225°C, situando-se uma razão ótima entre 245 - 250°C (WIEDERMANN; ERICKSON, 1991).

3. Tecnologia de membranas

3.1 Introdução aos processos com membranas

As tecnologias de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, diálise, eletrodialise e pervaporação são conhecidas como processos com membranas, ou seja, processos que envolvem a separação de componentes de uma suspensão/solução através de membranas semi-permeáveis especiais, permitindo, assim, a concentração, o fracionamento e a purificação destes compostos (BASSETTI, 2002).

Os processos de separação com membranas destacam-se como alternativas aos processos convencionais de separação nas indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas e de alimentos. Em muitos casos, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e maior qualidade do produto final são os principais atrativos para estes processos (STRATHMANN, 1990).

A tecnologia de membranas tem verificado um crescimento constante no setor industrial. Baseando-se nos bons resultados alcançados, principalmente nas indústrias químicas e de alimentos, vislumbra-se um futuro promissor para estes processos, apesar da necessidade de solucionar problemas pertinentes às questões ligadas ao entupimento das membranas, baixa resistência a agentes químicos, aos processos de limpeza, baixos fluxos de permeado e elevado custo.

A evolução e expansão do uso da ultrafiltração em escala industrial tornou-se possível após o descobrimento das membranas poliméricas assimétricas, principalmente de acetato de celulose e polissulfonas aromáticas. Estas foram inicialmente desenvolvidas para dessalinização de água do mar por osmose reversa e depois utilizadas em diversas aplicações a partir de outros materiais poliméricos. Até o aparecimento dessas membranas assimétricas, consideradas

como de segunda geração, existiam à disposição membranas poliméricas densas, ditas de primeira geração, mais espessas para obter-se resistência mecânica e portanto de baixo desempenho. O desenvolvimento das chamadas membranas de terceira geração, conhecidas como membranas dinâmicas, minerais ou inorgânicas, que são membranas assimétricas homogêneas ou compósitas, veio atender as necessidades de elevada resistência mecânica à pressão, alta resistência química e alta resistência térmica (PETRUS, 1997).

O fator que distingue os processos mais comuns de separação por membranas – microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa – é a aplicação de pressão hidráulica para acelerar o processo de transporte. Entretanto, a natureza da membrana controla quais componentes permearão e quais ficarão retidos, uma vez que os mesmos são diferencialmente separados de acordo com seus pesos molares ou tamanho de partícula (CHERYAN, 1998).

Segundo Nakao, citado por Snape e Nakajima (1996), a microfiltração utiliza pressões inferiores a 0,2 MPa e separa moléculas entre 0,025 – 10 μm , a ultrafiltração utiliza pressões superiores a 1 MPa e separa partículas de massa molar entre 1 e 300 KDa, a nanofiltração utiliza pressões entre 1 e 4 MPa e realiza a separação de partículas de massa molar entre 350 e 1000 Da, enquanto a osmose reversa utiliza pressões entre 4 e 10 MPa e concentra partículas com massa molar menor que 350 Da.

Os processos de microfiltração, ultrafiltração, e nanofiltração envolvem mecanismos de separação em membranas porosas, enquanto a osmose reversa é caracterizada pela utilização de membranas densas. As membranas de ultrafiltração e microfiltração apresentam como mecanismo de separação a exclusão por tamanho, determinada pelas dimensões das partículas em relação à distribuição de tamanho de poro da membrana. Já nos processos de nanofiltração e osmose reversa, as diferenças nos coeficientes de difusão dos componentes através da membrana e a afinidade destes em relação ao material da membrana

determinariam a seletividade da mesma, consistindo em um fator adicional para a separação (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

O mecanismo de separação ocorre, na prática, de maneira mais complexa devido à influência de diversos parâmetros tais como: composição da membrana, configuração do equipamento, superfície da membrana, pressão, temperatura e dinâmica do fluido (KOSEOGLU; RHEE; LUSAS, 1989).

Em um sistema de filtração convencional, o escoamento do fluido, líquido ou gasoso, é perpendicular à superfície da membrana, fazendo com que os solutos se depositem sobre a mesma, sendo necessária a interrupção do processo para limpeza ou substituição do filtro. Na filtração tangencial por membranas o escoamento do fluido é paralelo à superfície da membrana. Devido a alta velocidade ocorre o arraste dos solutos que tendem a se acumular na superfície, o que torna esse processo mais eficiente (PAULSON; WILSON; SPATZ, 1984). A Figura 5 representa a comparação entre os dois sistemas de filtração.

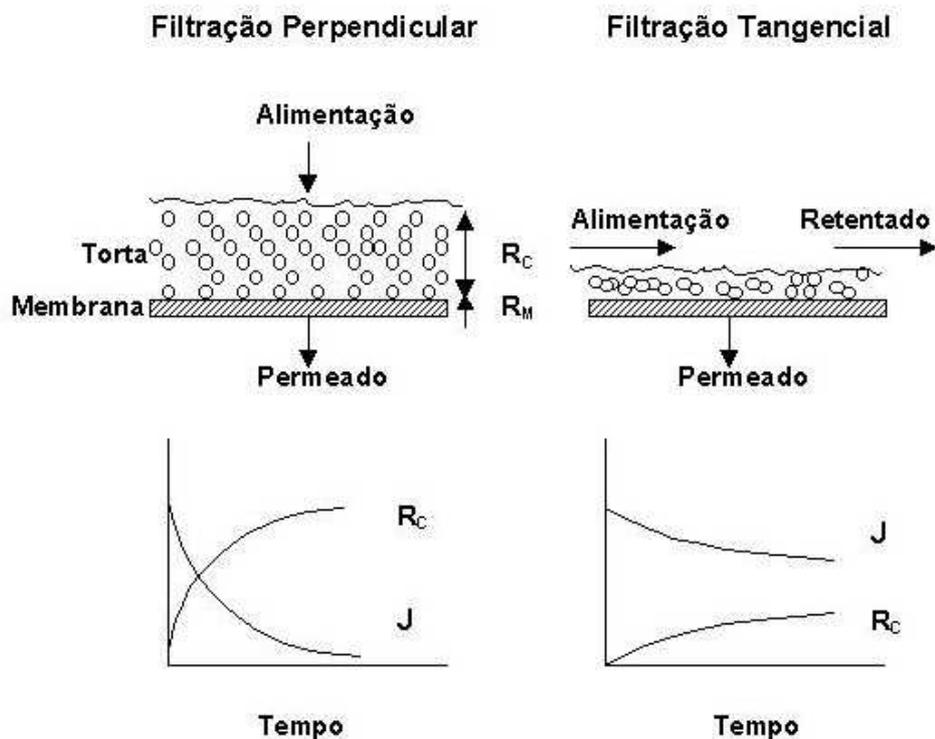


Figura 5 – Diferença entre a filtração perpendicular (convencional) e a filtração tangencial. R_C é a resistência da torta formada na membrana devido aos solutos impermeáveis, R_M é a resistência da membrana, J é o fluxo (CHERYAN, 1998).

3.2 Membranas

As membranas podem ser definidas como uma barreira semipermeável que separa duas fases e restringe o transporte de várias substâncias de uma maneira específica (STRATHMANN, 1990). Segundo Hwang e Kammermeyer (1975), uma membrana consiste em “uma região de descontinuidade interposta entre duas fases”. Assim, uma membrana pode ser de natureza gasosa, líquida, sólida ou uma combinação destas.

A função primordial de uma membrana é atuar como uma barreira seletiva, permitindo a passagem de determinados componentes e a retenção de outros em uma mistura. Isto implica no enriquecimento de um ou mais componentes tanto no permeado quanto na fase retida. Sua seletividade está relacionada às dimensões da molécula ou partícula de interesse de separação e ao tamanho do poro, assim como à difusividade do soluto na matriz e às cargas elétricas associadas (CHERYAN, 1998).

Geralmente o tamanho de poro de uma membrana é indicado na literatura e principalmente pelos fabricantes, através da massa molecular de corte (MWCO), que designa a massa molar do menor componente que será retido com uma eficiência de pelo menos 95%. De um modo geral, quando se trata da separação de macromoléculas, a unidade mais utilizada para a massa molar de corte é o Dalton. Para o poro de membranas de microfiltração, geralmente maior que o de membranas de ultrafiltração, é preferencialmente dado pelo diâmetro de poro em μm (MODLER, 2000).

A performance de separação de uma membrana é afetada por sua composição, temperatura, pressão, velocidade do fluxo e interações entre componentes da solução de alimentação e a superfície da membrana (LIN; RHEE; KOSEOGLU, 1997).

3.2.1 Características das membranas

As membranas podem ser classificadas, quanto à sua estrutura, como simétricas ou assimétricas. Esta assimetria é considerada em relação à estrutura interna das membranas. As simétricas possuem poros de tamanhos uniformes na seção transversal e as assimétricas possuem poros que normalmente crescem em direção oposta à superfície filtrante (CHERYAN, 1998).

De um modo geral as características mais importantes das membranas são: espessura, diâmetro dos poros (seletividade), permeabilidade à água e

porosidade. Outras características são fluxos de permeado, resistência térmica, química e mecânica (OSTERGAARD, 1989).

A porosidade não deve ser confundida com o tamanho dos poros e sim, como uma relação entre a parte sólida e os poros da membrana, ou seja, a “quantidade de vazios” em sua estrutura (porosidade global). Pode ser relativa à parte filtrante da membrana (pele filtrante) e, nesse caso, é expressa em poros/cm² (densidade dos poros). Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. A determinação do diâmetro de poros de uma membrana é de grande importância para sua caracterização (CHERYAN, 1998).

3.2.2 Tipos de membranas

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os polímeros, constituídos de material orgânico como acetato de celulose, poliamidas, polissulfonas, polifluoreto de vinilideno (PVDF) dentre outros; e os inorgânicos, como metais e materiais cerâmicos (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

De acordo com a evolução tecnológica, as membranas podem ser classificadas em três classes distintas:

Primeira geração: membranas derivadas de acetato de celulose que foram desenvolvidas originalmente para dessalinização da água do mar. São sensíveis ao pH (3 – 8) e a temperatura (máximo 50°C), além de serem susceptíveis a microrganismos e desinfetantes (CHERYAN, 1998).

Segunda geração: são membranas elaboradas com polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona ou poliolefina. Foram introduzidas a partir de 1975, com diferentes composições químicas e propriedades funcionais, tais como as de poliamidas e polissulfonas. São resistentes à hidrólise (clivagem de ligações internas do polímero), à ácidos e bases fortes e à altas temperaturas. No

entanto, apresentam baixa resistência à compactação mecânica. São as membranas mais utilizadas na atualidade (BASSETTI, 2002).

Terceira geração: são membranas constituídas de material cerâmico à base de óxido de zircônio ou alumina depositados sobre uma superfície de grafite ou outros materiais. Possuem grande resistência mecânica, suportando altas pressões. Além disso, toleram toda faixa de pH (0 a 14) e temperaturas superiores a 400°C; são quimicamente inertes e de custo muito mais elevado (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

3.2.3 Fenômenos envolvidos no processo

Durante o processo de separação por membranas, geralmente ocorre um declínio do fluxo de permeado (a pressão constante) com o tempo. Os principais problemas relacionados com este comportamento são: polarização por concentração, formação da camada de gel e colmatagem.

A partir do início do processo de filtração ocorre um acúmulo de solutos próximo à superfície da membrana, por transporte convectivo, onde parte do solvente é removida do fluido, o que ocasiona uma maior concentração de solutos na superfície da membrana em relação à da solução. Esse aumento da concentração de solutos na superfície da membrana é conhecido como polarização por concentração e é responsável pela diferença observada entre o fluxo de permeado final e inicial, comparando-se com o fluxo de água pura. Além disso, a formação da camada de gel ocasiona um prejuízo no funcionamento hidrodinâmico do sistema, pois constitui em mais uma barreira para o fluxo de permeação. Essa camada de gel ocorre quando na superfície da membrana há uma precipitação de macromoléculas. A colmatagem, entretanto, resulta da penetração de solutos presentes em soluções de macromoléculas ou de suspensões coloidais nos poros da membrana, acarretando também uma diminuição no fluxo do solvente e alterando as características de retenção (CHERYAN, 1998).

3.2.4 Parâmetros operacionais

Os principais parâmetros de operação que afetam o fluxo de permeado são: pressão, temperatura, concentração de alimentação e velocidade tangencial.

O fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão aplicada e inversamente proporcional à viscosidade. A viscosidade pode ser controlada por dois fatores: concentração de sólidos na alimentação e temperatura. Sob condições restritas, o aumento da pressão ou da temperatura acarreta um aumento de fluxo de permeado. Entretanto, a utilização de pressões elevadas pode ocasionar a compactação da camada de gel, aumentando a colmatagem da membrana (HWANG; KAMMERMEYER, 1998).

O aumento na concentração de alimentação afeta a viscosidade, densidade e difusividade da solução de alimentação, ocasionando um decréscimo no fluxo de permeado. Em geral, temperaturas maiores proporcionam maiores fluxos de permeados em regiões em que existe controle de pressão e de transferência de massa. O efeito da temperatura é decorrente da redução ocasionada na viscosidade do fluido e na mobilidade das moléculas, ou seja, na difusividade. O aumento da velocidade tangencial aumenta a taxa de permeação por provocar maior turbulência. A turbulência, proveniente de agitação ou bombeamento do fluxo, promove uma desorganização na concentração de solutos na superfície da membrana, reduzindo a espessura da camada limite. Este é um dos métodos mais simples e efetivos de se controlar o efeito da polarização da concentração (STRATHMANN, 1990).

A configuração também afeta o desempenho das membranas. Um alto desempenho de uma membrana, quanto ao fluxo de permeado e retenção do soluto desejado, deve ser balanceado quanto às características da mesma, como maior propensão à colmatagem, custo, facilidade de limpeza e substituição (PORTER, 1990).

3.2.5 Parâmetros importantes para a análise do desempenho e eficiência do processo

Para a análise do desempenho e eficiência do processo de filtração por membranas os seguintes parâmetros são fundamentais (RENNER; SALAM, 1991):

- a) *Fluxo de permeado (F)*: é a quantidade obtida de permeado em litros, por m² de membrana por hora (L. m⁻² .h⁻¹).
- b) *Coefficiente de retenção*: fornece uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter, por exemplo, as moléculas ou componentes específicos, sob determinadas condições de operação. É dada em porcentagem: $R = (1 - C_p / C_i) * 100$, onde C_i e C_p são respectivamente, a concentração inicial de um componente no óleo e a concentração deste mesmo componente no permeado em cada amostragem.
- c) *Fator de concentração (F_c)*: quantifica a redução de massa atingida pela ultrafiltração. É calculada como a razão entre a massa inicial na alimentação e a massa final de retentado: $F_c = M_A / M_R$, onde M_A = massa na alimentação e M_R = massa no retentado.

3.2.6 Caracterização das membranas assimétricas

O conhecimento da estrutura das membranas é de extrema importância para que se possa entender melhor os fenômenos envolvidos nos processos de separação, obtendo-se assim as informações que venham a contribuir na seleção do melhor tipo de membrana para a separação desejada. O que se busca com as técnicas de caracterização é relacionar as propriedades estruturais das membranas, tais como espessura, porosidade e diâmetro médio dos poros com a seletividade e permeabilidade da membrana. A seguir são descritos os principais

parâmetros para uma caracterização adequada, bem como as técnicas associadas.

3.2.6.1 Espessura

As membranas planas apresentam basicamente duas regiões: a pele filtrante, que é a camada superficial da membrana onde ocorre a maior resistência ao fluxo de massa e o suporte macroporoso, que confere resistência mecânica e menor resistência à filtração, em comparação com a pele filtrante (BASSETTI, 2002).

As espessuras da pele filtrante e do suporte macroporoso, bem como a formação dos poros, podem ser avaliadas por fotomicrografias de fraturas das membranas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). Estes parâmetros estão diretamente relacionados ao fluxo de permeado e seletividade da membrana (NÓBREGA; CHAVES, 1991).

3.2.6.2 Porosidade, diâmetro dos poros e massa molar média de corte

A determinação do tamanho médio de poro e da distribuição de tamanhos de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas. Como os poros de uma membrana não são idênticos e uniformes, deve ser considerada uma curva de distribuição de tamanho de poros, conhecida como curva de corte, para determinação do tamanho médio destes poros. Desta curva é definido o valor da massa molar da menor espécie, para a qual se obtém uma rejeição de 90%, correspondente à massa molar de corte. A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) é uma técnica de medida direta que permite a rápida caracterização da estrutura microporosa. A determinação da massa molar média de corte é realizada através de experimentos de rejeição de solutos polidispersos, tais como polietilenoglicol ou dextrana (BOTTINO; CAPANELLI; PETIT-BON, 1991).

3.2.6.3 Permeabilidade da membrana

A permeabilidade consiste em um parâmetro muito importante de caracterização, pois através deste pode-se quantificar o material que permeia a membrana, bem como, avaliar o caráter hidrofílico/hidrofóbico das membranas, uma vez que as propriedades do material que as constituem influenciam significativamente o fluxo de permeado (JONSSON; JONSSON, 1995).

A permeabilidade (J_v) da membrana pode ser definida como $J_v = V/A.t.P$, onde V é o volume de permeado, A corresponde à área efetiva da membrana, t é o tempo de filtração e P é a pressão de trabalho (CHERYAN, 1998).

3.3 Aplicação de membranas em tecnologia de óleos vegetais

As pesquisas de membranas no processamento de óleos vegetais iniciaram-se no final da década de 80 e ainda se encontram em fase de estudos laboratoriais.

O processo convencional de refino de óleos é caracterizado por altos requerimentos energéticos, perdas de óleo neutro, necessidade de grandes quantidades de água e insumos químicos, perda de nutrientes e elevada produção de efluentes. Em contraste, o processamento através de membranas mostra-se notadamente mais simples, oferecendo vantagens em relação ao processo convencional devido ao baixo consumo energético, operação em temperaturas amenas, não adição de produtos químicos e retenção de nutrientes e outros compostos desejáveis (SUBRAMANIAN *et al.*, 2001).

Estudos de viabilidade econômica do processo aplicado à indústria de óleos não existem. Dados de 1990 relatam que a substituição ou complementação do refino convencional pela tecnologia de membranas poderia acarretar uma economia de 15 a 21 trilhões Btu/ano, sendo 2 trilhões Btu/ano correspondentes à recuperação do solvente. Adicionalmente, o decréscimo nas perdas de óleo neutro

e nos requerimentos de terra clarificante apresenta-se como vantagens potenciais desta alternativa tecnológica (KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990).

Parmentier *et al.* (2001) discutem de uma forma interessante a pesquisa de membranas aplicada à área de óleos. Apesar das várias possibilidades de aplicação desta tecnologia, a sua transferência para o setor produtivo ainda é muito baixa quando comparada a outras áreas, conforme levantamento da década de 90. Os autores apontam a falta de conhecimento sobre alguns aspectos relativos ao processamento deste produto, tais como: meio hidrofóbico; papel do solvente; surgimento, e não aplicação ainda, de novos materiais de membrana; mecanismos de interação e dificuldades de passagem da escala laboratorial para escala piloto. Assim, concluem que esta área necessita de maior dedicação a pesquisas mais específicas no sentido de um maior desenvolvimento científico e tecnológico.

As pesquisas utilizando membranas em tecnologia de lipídios estão voltadas principalmente para a recuperação de solvente da miscela, degomagem, branqueamento, desacidificação, hidrólise de óleos e gorduras, síntese de lipídios estruturados em reator com membrana e concentração de compostos minoritários, como os tocoferóis.

O processo convencional de refino de óleos vegetais, bem como o refino baseado na tecnologia de membranas, são mostrados na Figura 6.

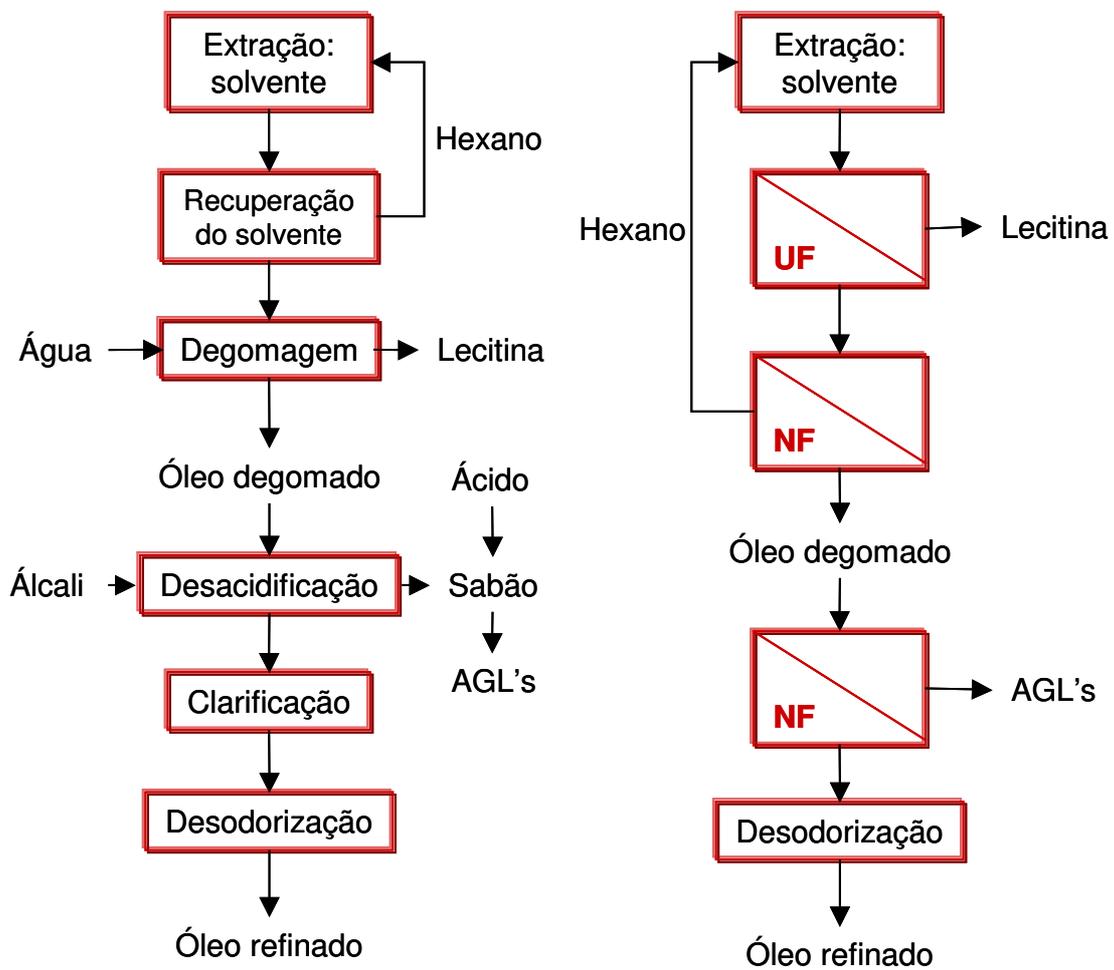


Figura 6 - Comparação entre os processos convencional de refino e baseado na tecnologia de membranas. Fonte: Cheryan (1998).

3.3.1 Recuperação de solvente

Razões econômicas, ambientais e de segurança fazem da recuperação do solvente uma das etapas mais críticas no processamento de óleos comestíveis. Estima-se que cerca de $2,1 \cdot 10^{12}$ KJ/ano podem ser economizados através de um sistema baseado na separação por membranas (KOSEOGLU; LAWHON; LUSAS, 1990).

Membranas de osmose reversa e ultrafiltração têm sido utilizadas na recuperação do solvente da miscela (óleo/solvente) proveniente do processo de extração. No entanto, as membranas devem resistir à ação dos solventes utilizados e apresentar alta rejeição do óleo (KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990).

A viabilidade da separação do óleo e hexano através do uso de membranas ocorre devido à suas características e propriedades. Triacilgliceróis possuem massa molar aproximada de 900 g/mol, enquanto a massa molar do hexano é de 86 g/mol. Os tamanhos moleculares dos triacilgliceróis em meio de hexano e do próprio hexano são estimados em 16,2 e 7,5 Å, respectivamente. Além disso, a difusividade do hexano é superior à difusividade do óleo de soja e a razão entre elas torna-se maior com a redução do tamanho de poro (WU; LEE, 1999).

A composição química das membranas tem alto impacto no que se refere ao transporte de solventes orgânicos. Solventes apolares apresentam maiores fluxos em membranas de natureza hidrofóbica, notadamente as poliméricas, cujos mecanismos de separação envolvem interações polímero-solvente, solvente-soluto e soluto-polímero (BHANUSHALI *et al.*, 2001).

A aplicação de membranas poliméricas para uso orgânico requer estabilidade química e física frente ao hexano e a temperaturas em torno de 50 – 60 °C. Materiais como poliamida aromática, imida aromática, PVDF (polifluoreto de vinilideno) e politetrafluoretileno podem ser adequados (IWAMA, 1987).

A aplicação da tecnologia de membranas para separação óleo/solvente na miscela pode ser efetuada logo após a extração do óleo, resultando no óleo bruto para posterior refino. Neste sentido, Koseoglu e Engalgau (1990), propõem um processo combinado para a recuperação do hexano, aliando a utilização de membranas e a destilação convencional. O emprego da nanofiltração forneceria uma corrente rica em hexano, que seria enviada ao extrator de óleo, além de uma corrente rica em óleo, que poderia ser processada por destilação para recuperação do hexano restante. De acordo com esquema proposto por Raman, Cheryan e Rajagopalan (1996), após a filtração da miscela em membrana de nanofiltração compatível, o permeado, contendo principalmente hexano, passaria ao reciclo. O retentado poderia ser enviado para um segundo estágio de filtração, visando maximizar a recuperação do óleo. Os respectivos processos constam da Figura 7.

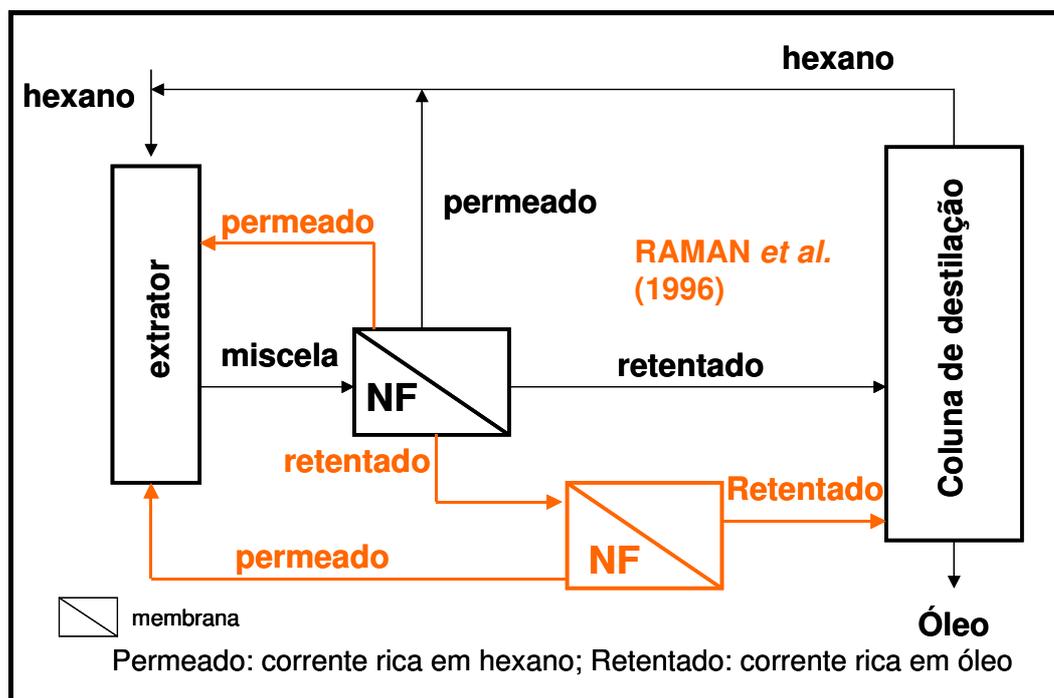


Figura 7 - Esquemas propostos por KOSEOGLU e ENGELGAU (1990) (—) e por RAMAN *et al.* (1996) (—) para recuperação do solvente após extração. NF: nanofiltração.

Alternativamente, a recuperação do solvente através de membranas pode ser realizada após a degomagem da miscela pelo processo de ultrafiltração, de forma que seja obtido óleo degomado isento de hexano. Segundo Snape e Nakajima (1996), a miscela óleo/hexano, previamente degomada a partir da ultrafiltração, poderia ser alimentada em um processo de nanofiltração, visando máxima recuperação do solvente, sendo o restante separado através de destilação, conforme a Figura 8.

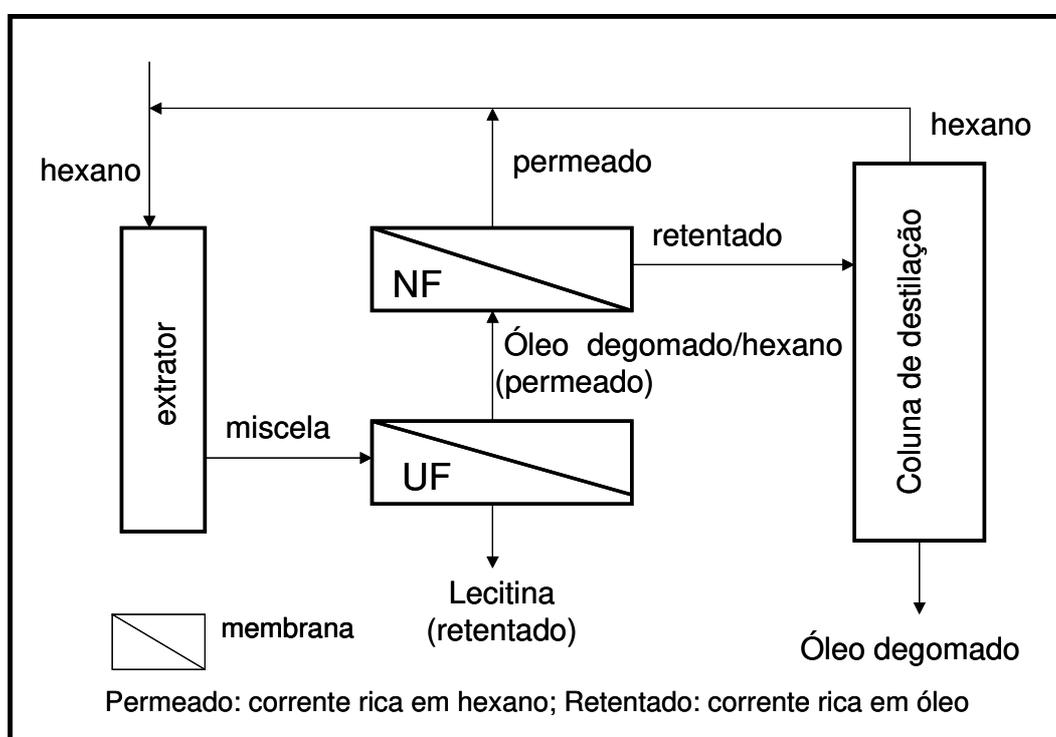


Figura 8 - Separação óleo/solvente após degomagem por ultrafiltração, proposto por SNAPE & NAKAJIMA (1996). UF: ultrafiltração; NF: nanofiltração.

Pagliari *et al.* (2003a) avaliaram a recuperação de solvente em misturas de óleo degomado de girassol/hexano com concentrações compreendidas entre 25 – 45 % (p/p) de óleo. As membranas, sintetizadas a partir de PVDF e preparadas pelo processo de inversão de fases, foram avaliadas em relação a seus fluxos e seletividade frente ao óleo. Os ensaios foram realizados em célula de 400 mL,

com área efetiva da membrana igual a $31,66 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ e agitação de 750 rpm. A melhor separação foi alcançada a pressões entre 4 e 6 bar, temperatura de 50 °C e 25 % de óleo na miscela, correspondendo a um fluxo de 30 L/m²h, em que obteve-se 17 % de óleo no permeado, com concentrações de 30 a 33 %.

Koseoglu, Lawhon e Lusas (1990), reportaram o uso de membranas de nano e ultrafiltração, visando a separação de óleo bruto de algodão (25 % p/p) em misturas contendo hexano, etanol e isopropanol como solventes. Foram testadas membranas de polissulfona, polímeros fluoretados, poliamida e acetato de celulose, com peso molecular médio de corte variando entre 150 e 1000 Da. Somente as membranas de poliamida (OSMO Sepa O, OSMO 192T-89, OSMO 192T-O, Osmonics) mostraram-se estáveis ao hexano. A melhor performance foi obtida com a membrana OSMO 192T-89, com peso molecular de corte entre 300 – 400 Da, fluxo de 7,14L/m²h, 21,6 % de óleo no permeado, resultando em retenção de óleo igual a 13,6%.

Wu e Lee (1999) utilizaram membranas cerâmicas porosas para ultrafiltração de miscela de óleo de soja/hexano, baseando-se nas diferentes difusividades entre o hexano e o óleo. Utilizou-se um extrato bruto de óleo de soja/hexano com 33 % de óleo, sem nenhum pré-tratamento. Realizou-se a filtração tangencial, com um disco de membrana com diâmetro de poros de 0,02 µm e espessura aproximada de 0,1 µm. As melhores condições de separação encontradas foram com pressão transmembrana igual a 4 Kgf/cm² e velocidade de agitação de 120 rpm. A concentração do óleo de soja decresceu de 33 % na alimentação para 27 % no permeado isto é, 20 % de rejeição. Os resultados sugerem que poros menores são essenciais para a eficiência da separação; contudo, o fluxo torna-se ainda mais baixo com a redução dos poros, implicando na necessidade de uma grande área de superfície de membrana. Deve-se observar que o diâmetro de poro considerado não é eficaz para a separação óleo/hexano, uma vez que encontra-se muito acima, aproximadamente 20.000 Da, em relação às moléculas em questão.

Raman, Cheryan e Rajagopalan (1996) avaliaram membranas de nanofiltração (fornecidas por Kiryat Weizmann, Israel), resistentes ao hexano, no processo de recuperação do solvente em miscela constituída de 20 % de óleo de soja refinado. Em um primeiro estágio, com fluxo médio de 9 L/m²h, 2,76 MPa e 24 °C, foi obtido um retentado com 45 % de óleo. Este foi novamente concentrado através de nove filtrações sucessivas em uma membrana similar, com um fluxo médio de 20 L/m²h, à mesma pressão e temperatura. A separação do óleo no sistema combinado foi de aproximadamente 99 %.

Geng, Lim e Tan (2002) investigaram a separação do solvente em miscela óleo de soja bruto/hexano (30 % v/v). Foram utilizadas membranas cerâmicas comerciais com diferentes tamanhos de poro (1kDa, 3kDa e 5kDa) e pressão máxima de 6 bar. A membrana de poro igual a 1KD forneceu resultados satisfatórios, com rejeição de 70 % de óleo, embora com baixos fluxos de permeado. Os autores sugerem que maiores fluxos podem ser alcançados a partir da aplicação de maior pressão.

Kuk, Hron e Abraham (1989) aplicaram membrana de poliamida, com massa molar de corte de 1000 Da, em misturas constituídas por etanol e óleo bruto de algodão. A recuperação do solvente foi de 99 %, com pressão de 2 a 4 bar, temperatura de 25 °C e fluxos de permeado variando entre 1 L/m²h e 4 L/m²h. Os autores concluem que pequenos diâmetros de poro resultam em baixos fluxos de permeado.

3.3.2 Degomagem

Segundo Subramanian e Nakajima (1997), é difícil separar triacilgliceróis (massa molar de 900 Da) e fosfolipídios (massa molar de 800 Da) por membranas de ultrafiltração devido à similaridade de suas massas molares. Entretanto os fosfolipídios tendem a formar micelas em meio não-polar de hexano ou óleo.

De acordo com Pardun (1988), micela é a associação de moléculas anfóteras que se agregam. A formação da micela dá-se acima de uma determinada concentração de monômeros denominada concentração crítica da micela (CMC). O seu tamanho é definido de acordo com sua massa molar e entende-se ainda que está relacionada com a massa molar dos fosfolipídios e com o número de monômeros utilizados para formá-la. A polaridade do solvente utilizado apresenta influência significativa sobre a micela de fosfolipídio. Na presença de benzeno, por exemplo, que possui constante dielétrica igual a 2 Debye, a fosfatidilcolina forma micela com 80 monômeros. O hexano apresenta constante dielétrica de 1,88 Debye (RYDBERG; MUSIKAS; CHOPIN, 1992), ou seja, este valor situa-se próximo do benzeno, caracterizando formação de uma micela com número de monômeros em alto nível de agregação.

A utilização de membranas no processo de degomagem de óleos vegetais tem sido exaustivamente pesquisada. Diferentes alternativas têm sido propostas, algumas baseadas na remoção de fosfolipídios a partir da miscela (óleo/hexano) e outras na remoção a partir do óleo sem adição de solventes. No primeiro caso, a maior dificuldade encontrada é a baixa estabilidade das membranas em solventes orgânicos e, no segundo caso, o baixo fluxo de permeado como consequência da alta viscosidade do óleo (OCHOA *et al.*, 2001).

PAGLIERO *et al.* (2003b) reportaram o uso de membranas de PVDF na degomagem de óleo bruto (soja e girassol) e hexano (25 % p/p), separadas a partir do método de inversão de fases. A membrana utilizada foi caracterizada por massa molar de corte de 6000 Da e tamanho médio de poro de 27,2 Å. Os ensaios foram realizados em células de 300 mL, com agitação constante de 750 rpm. A pressão transmembrana e a temperatura de operação variaram entre 2 e 6 bar e 30 – 50 °C, respectivamente. Em todas as condições estudadas os coeficientes de retenção foram superiores a 95 %, indicando alta permeo-seletividade da membrana sintetizada.

Koris e Vatai (2002) realizaram degomagem de óleo de soja e girassol, sem nenhum pré-tratamento, utilizando membrana polimérica tubular, com massa molar de corte de 15 kDa e área de superfície de 100 cm². As filtrações foram realizadas em escala laboratorial, com temperatura entre 40 – 60 °C, pressão entre 2 e 5 bar e vazões de 0,3 – 0,4 m³/h. Alcançou-se uma retenção constante de fosfolipídios (70 – 77 %) a 5 bar, 60 °C à vazão de 0,3 m³/h, para os dois óleos analisados.

Moura (2002) utilizou membrana de polietersulfona (PES) na degomagem de óleo de soja. A membrana foi preparada em laboratório pelo processo de inversão de fases, apresentando massa molar de corte de aproximadamente 70 KDa. Realizou-se ultrafiltração de óleo de soja bruto e da miscela (óleo/hexano) em célula de filtração perpendicular com agitação e pressurização com N₂. Óleos de soja com baixos e altos teores de fosfolipídios foram avaliados sob diferentes condições operacionais, a 50 °C. A redução de fosfolipídios para o óleo de soja bruto e miscela variou entre 56 % e 84 %, respectivamente, e 90 % para a miscela duplamente ultrafiltrada. Os resultados sugerem que a membrana testada possa ser utilizada para produzir um óleo comestível de qualidade “premium”.

Souza (2004) utilizou ultrafiltração para degomagem da miscela de óleo bruto de milho, através uma membrana cerâmica multicanal de alumina, diâmetro de poro de 0,05 microns, área de permeação de 0,2 m². Observou-se alta repetibilidade dos ensaios e os fluxos de permeado com o fator de concentração (Fc) de 4 variaram entre 40 e 120 kg/hm², valores estes expressivos e ainda não encontrados na literatura. A retenção de fósforo foi superior a 65% chegando a 93,5 %, resultando num teor de fósforo entre 22 e 124 mg.Kg⁻¹ para o óleo permeado a Fc 4.

Em trabalhos recentes Bei *et al.* (2004) e Soares *et al.* (2004) estudaram a degomagem de óleo bruto de soja em miscela (25% v/v), em escala piloto, utilizando membranas cerâmicas (alumina) multicanais com diâmetro de poro de 0,01µm, a 40°C, com pressões de 1,2 a 2 bar resultando em retenções ao redor

de 99% e fluxos de permeado variando de 21 a 55 L/m²h. Foi possível reduzir, a estas baixas pressões, os teores de fósforo de óleo de soja bruto de 858 mg.kg⁻¹ para 3,8 mg.kg⁻¹, ou seja, a valores factíveis para o emprego de refino físico.

3.3.3 Separação de ácidos graxos

Kumar e Bhowmickd (1996) realizaram em planta piloto, nanofiltração de mistura de ácidos graxos, óleo e álcool através de membranas de acetato de celulose, polissulfona e poliamida. Para a membrana de poliamida, com peso molecular médio de corte entre 500 e 600 Da, obtiveram fluxo de 67,36 L/m²h, à pressão de 7 bar e os seguintes resultados: 86,82% de ácidos graxos livres no permeado e 61,71% de ácidos graxos livres no retentado. Segundo os autores, a melhor separação dos triacilgliceróis de ácidos graxos livres e álcool ocorreu com poliamidas, pelo fato de serem membranas menos hidrofílicas e não terem sofrido compactação, possivelmente devido à baixa interação solvente – polímero, que evita o intumescimento da rede polimérica e conseqüente contração dos poros.

Kale, Katikaneni e Cheryan (1999), reportaram a desacidificação de óleo bruto de arroz em solvente através de nanofiltração em escala laboratorial. A concentração de ácidos graxos livres foi reduzida de 16,5 % para 3,7 % através da extração com metanol, na proporção de 1,8:1 metanol/óleo (massa) e foi recuperada por nanofiltração utilizando-se membranas comerciais (Osmonics, Film Tec). Segundo os autores, um sistema com dois estágios de membrana pode recuperar 97,8 % dos ácidos graxos livres e pode resultar em uma fonte de retentado final com 20% de ácidos graxos livres e que podem ser reciclados para uma outra extração de ácidos graxos.

Koike *et al.* (2002), avaliaram diferentes tipos de membranas poliméricas comerciais sem identificação de tamanho de poro (série NTGS – Nitto Denko, Japão) quanto às suas capacidades de separação de ácidos graxos livres. Utilizou-se óleo de girassol de alto teor de ácido oléico, anteriormente submetido à hidrólise enzimática, diluído em hexano ou etanol. Os ensaios foram realizados em

célula com capacidade de 100 mL, a 30°C e 40 bar. O melhor resultado foi obtido com membrana composta silicone/poliamida, para misturas óleo/hexano, em que a rejeição de ácidos graxos livres foi de 70,2 %, com fluxo de 1,1 kg/m²h.

3.3.4 Remoção de pigmentos

O alto custo de terra de branqueamento, associado a perdas de óleo e subsequentes problemas de descarte da terra tem levado a um interesse na aplicação de tecnologia de membranas para substituir o processo de clarificação tradicional (SNAPE; NAKAJIMA, 1996). Todos estudos realizados nesta área estão disponibilizados apenas em escala laboratorial.

Experimentos para performance de cor em célula de ultrafiltração de 400 mL com misturas de óleo – hexano (25% óleo) foram realizados por Koseoglu, Rhee e Lusas (1989). As leituras de cor do permeado para clorofila e β- caroteno foram reduzidas em média para 10% para os óleos brutos de girassol, soja, canola e amendoim. De quinze membranas, somente cinco foram estáveis ao hexano, mas sua identidade não foi revelada por razões comerciais.

Reddy e Nakajima (1996) verificaram em testes de célula de membranas a remoção de clorofila e β- caroteno de óleo de girassol e soja. Membranas de microfiltração de polietileno (0,03 μm) apresentaram baixo nível de redução de clorofila (< 4%) em contraposição a membranas de poliamida que levaram a 95% de redução. Baixos níveis de fluxo de permeado (0,1 a 0,2 kg.m⁻²h⁻¹) foram melhorados (200 vezes) com adição de 50% de hexano, com menor redução de clorofila (70%).

Experimentos utilizando óleo de soja bruto, sem adição de solventes orgânicos, foram realizados por Subramanian, Nakajima e Kawakatsu (1998). Foram testadas membranas poliméricas compósitas com silicone como camada ativa e polissulfona e poliamida como camadas de suporte, respectivamente. As condições de operação foram mantidas em 40°C, pressão de 30 bar e agitação de

800 rpm. A redução de clorofila no permeado variou de 74 a 80%, para as duas membranas estudadas.

Reddy *et al.* (2001) estudaram a clarificação de óleo de soja bruto e em solução com hexano (50 % p/p), através de duas membranas poliméricas compósitas de nanofiltração (NTGS – 2100 e NTGS – 1100, Nitto Denko, Japão) e uma membrana de polietileno para microfiltração. Os testes foram realizados em célula pressurizada por nitrogênio, com agitação de 500 rpm e temperatura de 40 °C. A membrana NTGS – 2100 propiciou os melhores resultados, com remoção de 96% e 72% de clorofila do óleo bruto e da solução óleo/hexano, respectivamente.

3.3.5 Estudo de componentes minoritários: tocoferóis

Tocoferóis são antioxidantes naturais presentes nos óleos vegetais, apresentando efeito benéfico sobre a qualidade dos mesmos. Portanto, estudos recentes têm focado a aplicação da tecnologia de membranas na preservação ou concentração destes compostos (SUBRAMANIAN *et al.*,2003).

A permeação preferencial de tocoferóis em relação a triacilgliceróis nos processos com membranas foi primeiramente observada por Subramanian *et al.* (1998), na filtração de óleos de amendoim e girassol brutos, em que se obteve permeados com altos teores de tocoferóis. Utilizou-se membrana polimérica preparada em laboratório, com silicone como camada ativa e polissulfona e poliimida como camada de suporte, sem descrição de características de poro. Os experimentos foram conduzidos a 30 bar, 40°C e 400 rpm. Os óleos de amendoim e girassol apresentaram retenções de tocoferóis de -60% e -96%, respectivamente. De acordo com os autores, tocoferóis parecem não apresentar afinidade com as micelas de fosfolipídios e a baixa massa molar destes compostos, aliado a possíveis interações com o material da membrana, resultariam em maior permeação, ou, da mesma forma, em valores negativos de retenção.

Estudos de Subramanian, Nakajima e Kawakatsu (1998) revelaram retenção negativa de tocoferóis (entre -18 e -24%) para óleo de soja bruto, através de filtração em membranas comerciais contendo silicone como camada ativa e polissulfona e poliimida como camadas de suporte (sem descrição de tamanho de poro), a 30 bar, 40°C e 800 rpm. Isto resultou em um aumento de 12-15% destes compostos no permeado. Experimentos com óleo de canola realizados nas mesmas condições elevaram o teor de tocoferóis no permeado em 25%.

Subramanian *et al.* (2003) reportaram a aplicação de membranas densas (não porosas) no estudo da permeação diferenciada de tocoferóis. Foi utilizada membrana com camada ativa de silicone e poliimida como camada de suporte (NTGS-2200, Nitto Denko, Japão). Os experimentos foram realizados com óleo de girassol alto oléico enriquecido com α -tocoferol, com pressão e temperatura variando entre 20 a 50 bar e 20 a 50°C, respectivamente. Tocoferóis apresentaram permeação preferencial quando comparados aos triacilgliceróis, correspondendo a valores de rejeição negativos (-30 a -52%). Todavia, o aumento da concentração de tocoferóis na alimentação acarretou diminuição da taxa de permeação dos mesmos, embora sem efeito significativo sobre o fluxo total. Os autores não fazem menção às características de poro da membrana.

Nagesha, Subramanian e Sankar (2003) avaliaram a seletividade de membranas densas com silicone e poliimida como camada ativa e de suporte, respectivamente, quanto à permeação de tocoferóis. Utilizou-se amostras de destilado do desodorizado de óleo de soja (DDOS), diluídas ou não em hexano e de destilado do desodorizado de óleo de soja esterificado, sem diluição. Para comparação foram selecionados sistemas modelo constituídos por ácido oléico e tocoferóis em diferentes proporções (80:20 e 50:50), diluídos ou não em hexano. Ao sistema modelo isento de hexano adicionou-se uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) de óleo de soja e tocoferóis (90:10). Os experimentos foram conduzidos em célula de filtração pressurizada com nitrogênio, a 30 bar, 30°C e 800 rpm. O estudo revelou que ocorreu permeação

preferencial de tocoferóis em relação aos outros constituintes de baixa massa molar (ácidos graxos livres e FAME). A seletividade da membrana quanto aos tocoferóis aumentou com o DDOS esterificado. A presença de hexano influenciou positivamente a permeação de tocoferóis, por propiciar maior solubilidade destes compostos em relação aos outros constituintes da alimentação. Os autores concluem que os processos com membranas apresentam boas perspectivas futuras no enriquecimento de tocoferóis do DDOS. Entretanto, experimentos em escala piloto seriam necessários para o desenvolvimento do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatística mensal – soja e derivados – 2004/2005**. Disponível em: <<http://www.abiove.com.br/abiov.html>>. Acesso em: 7set.2004.

ASBRIDGE, D.D. Soybean vs. Other Vegetable Oils as a Source of Edible Oil Products. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, 1995.

BASSETTI, F.J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. Campinas, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

BEI, N. *et al.* **Ultrafiltration of soybean crude oil micelle by ceramic membrane**. In: 6° WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Abstracts. Editado por Moscardi, F. *et al.*, Londrina, 2004

BELITZ, H.D.; GROSCH, W. Grasas y aceites comestibles. In: **Química de los alimentos**. Ed. Acribia, Zaragoza, Espanha. Cap.14, p.707-708, 1997.

BERNARDINI, E. Batch and continuous solvent extraction. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.53, p.275-283, 1976.

BHANUSHALI, D. *et al.* Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.189, p.1-21, 2001.

BOTTINO, A.; CAPANELLI, G.; PETIT-BOM, P. Pore size and pore – size distribution in microfiltration membranes. **Separation Science and Technology**. New York, v.26, n.10/11, p.1315-1327, 1991.

CAMPESTRE. **Óleo de soja**. Disponível em: <<http://www.campestre.ind.br/pg26html>>. Acesso em: 03out.2004.

CARR, R.A. Processing of Oilseeds Crops. In: **Oil crops of the world. Their breeding and utilization**. ROBELEN, G.; DOWNEY, R.S.; ASHRI, A. McGraw – Hill, New York, p.226 –259, 1989.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publ. Co., Illinois, 1998. 526p.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION JOINT WHO/FAO. “Standard for named vegetable oils” e “Standard for fats and oils not covered by individual standards”. Alinorm 99/17. Rome, 1999.

CONAB. **Dados econômicos da soja**. Disponível em:<<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 08out.2004.

CUPERUS, F.P.; NIJHUIS, H.H. Applications of membrane technology to food processing. **Trends in Food Science & Technology**. Colney, v.7, p.277-282, 1993.

EMBRAPA. **A expansão da soja**. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br>>. Acesso em: 26out.2004.

ERICKSON, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists’ Society, Champaign, Illinois, p.174-183, 1995a.

ERICKSON, D.R. Neutralization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists’ Society, Champaign, Illinois, p.184-202, 1995b.

ERICKSON, D.R. Bleaching/ Adsorption Treatment. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists’ Society, Champaign, Illinois, p.203-217, 1995c.

FAO. **Semillas oleaginosas, aceites y harinas oleaginosas**. Disponível em:<<http://www.fao.org>>. Acesso em: 08out.2004.

FREITAS *et al.* **Repensando a agricultura paulista: cadeia produtiva de óleos vegetais comestíveis (soja)**. São Paulo: Secretaria de Agricultura e Abastecimento, p.01-32, 1997.

GENG, A.; LIN, H.T.; TAM, Y. **Solvent recovery from edible oil extract using nano-filtration ceramic membranes**. In: World Conference and exhibition on oilseed and edible, industrial, and specialty oils, 2002. Istanbul, Turkey. Abstracts, p.17.

GUNSTONE, F.D. **Lipids in Food Chemistry: Biochemistry and Technology**. Pergamon International Library, 1983.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.B. **The Lipid Handbook**. Second edition. Chapman & Hall, London, 1994.

HWANG, S.T.; KAMMERMEYER, K. **Membranes in Separations**. New York: Wiley-Interscience, 1975. Apud: **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**, Lancaster, p.1, 1998.

HATJE, G. World importance of oils crops and their products. In: **Oils crops of the world: their breeding and utilization**. Mc Graw Hill, 1989. p.6-8.

HOFFMAN, G. **The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products**. Academic Press, San Diego, CA, 1989.

HUI, Y.H. Edible oil and fat products: general applications. **Bailey's industrial oil and fat products**. 5^o edition. New York: John Wiley and Sons, 1996, v.1, cap.10, p.311- 395.

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and na economical evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.64, n.9, p.244-250, 1987.

JOHNSON, L.A. Theoretical, comparative and historical analyses of alternative technologies for oilsseds extraction. In: WAN, P.J.; WAKELYN, P.J. **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997, p.4-47.

JONGENELEN, H.P.J. Energy conservation in solvent extraction plants. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.53, p.291-308, 1976.

JONSSON, C.; JONSSON, A.S. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.108, p.79-87, 1995.

KALE, V.; KATIKANENI, S.P.R.; CHERYAN, M. Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membrane technology. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign ,v.76, n.6, p.723-727, 1999.

KEMPER, T.G. Solvent recovery and loss management. . In: WAN, P.J.; WAKELYN, P.J. **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997, p.148-152.

KOIKE, S. *et al.* Separation of oil constituents in organic solvents using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign ,v.79, n.9, p.937-942, 2002.

KORIS, A.; VATAI, G. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. **Desalination**. Amsterdam, v. 148, p.149-153, 2002.

KOSEOGLU, S.S; ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in edible oil industry: an assessment. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.67, n.4, p.239-249, 1990.

KOSEOGLU, S.S; LAWHON, J.T.; LUSAS, E.W. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.67, n.5, p.315-322, 1990.

KOSEOGLU, S.S.; RHEE,K.C.; LUSAS, E.W. Membrane processing of crude vegetables oils: laboratory scale membrane degumming, refining and bleaching. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, p.182-188, 1989.

KUMAR, K. N.; BHOWMICKD, N. Separation of fatty acids/triacylglyceroids by membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.73, n.3, p.399-401, 1996.

KUK, M.S.; HRON, S.; ABRAHAM, G. Reverse osmosis membranes characteristics for partitioning triglyceride – solvent mixtures. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.66, n.9, p.1374-1380, 1989.

LIN, L.; RHEE, K.C.; KOSEOGLU, S.S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.134, p.101-108, 1997.

LIU, K. Expanding soybean food utilization. **Food Technology**. Chicago, v.54, n.7, p.46-58, 2000.

MODLER, W.H. Milk Processing. In: SHURYO, N.; MODLER, W.H. **Food Protein Processing Applications**, Wiley – VCH, Inc, United States of America, p.1-88, cap.1, 2000.

MOURA, J.M.L.N. **Degomagem de óleo de soja bruto através de ultrafiltração**. Campinas, 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

NAGESHA, G.K.; SUBRAMANIAN, R.; SANKAR, K.U. Processing of tocopherol and FA systems using a nonporous denser polymeric membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.80, n.4, p.397-402, 2003.

NÓBREGA, R.; CHAVES, R.M.D.M. Síntese e caracterização de membranas tipo fibra–oca para ultrafiltração. In: **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo, 1991. p.257-262.

OCHOA, N. *et al.* Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**. Amsterdam, v.22-23, p.417-422, 2001.

OSTERGAARD, B. **Applications of membrane processing in the dairy industry**. Diarmuid MacCarthy. In: Concentration and Drying of Foods, Elsevier Applied Science Publishers, England, 1989, p.133-145.

PAGLIERO, C.; *et al.* **Recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de girasol/hexano usando tecnología de membranas**. In: 4 °CONGRESO IBERO- AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS. Florianópolis, SC, Brasil. Resumos, p.51. Editado por Petrus, J.C.C.; Porto, L.M. e Laurindo, J.B. Florianópolis, SC, 2003a.

PAGLIERO, C.; *et al.* **Aplicación de membranas para el desgomado de aceite crudo de soja y girasol**. In: 4 °CONGRESO IBERO- AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS. Florianópolis, SC, Brasil. Resumos, p.51. Editado por Petrus, J.C.C.; Porto, L.M. e Laurindo, J.B. Florianópolis, SC, 2003b.

PARAÍSO, P.R.; ANDRADE, C.MG.; ZEMP, R.J. Destilação da miscela I: modelagem e simulação da evaporação do hexano. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.23, n.3, p.459 – 467, 2003.

PARDUN, H. **Die Pflanzenlecithine**. Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung pflanzlicher Phosphatidpräparate. Hafen- Mühlen- Werke, Augsburg (1988), 559p.

PARMENTIER, M.; FANNI, J.; LINDER, M. Revisiting crossflow filtration in oils and fats. **Processing**, vol. 12 abril de 2001, p. 411-418.

PAULSON, D.J.; WILSON, R.L.; SPATZ, D.D. Crossflow membrane technology and its applications. **Food Technology**, Chicago, v.12, p.77-87, 1984.

PERKINS, E.G. Composition of soybeans and soybeans products. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.174-183, 1995.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de sucos de frutas**. Campinas, 1997. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

PORTER, M.C. Ultrafiltration. In: PORTER, M.C. (Ed.) **Handbook of industrial membrane technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990.

RAMAN, L.P.; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology. **Fett/Lipid**. Leinfelden, v.98, p.10-14, 1996.

REDDY, K. *et al.* Decolorization of vegetable oils by membrane processing. **European Food Research Technology**. New York, v.213, p.212-218, 2001.

REDDY, K. K.; NAKAJIMA, M. Membrane decolorization of crude oil. **Int. Congr. Memb. Proc.** Yokohama, Japan. 1996. paper 894.

RENNER, E.; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A ed. **Application of ultrafiltration in the industry**. London, Elsevier Science. Cap.2, p.7-29, 1991.

RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G.R. **Principles and practices of solvent extraction**. New York, Marcel Dekker, Inc. 1992, 584p.

SAVASINI, J.A.A. *et al.* **Industrialização da soja**. In: MIYASAKA, S.; MEDINA, C., ed. *A soja no Brasil*. Campinas, ITAL, 1981, p.916.

SNAPE, J.B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**. Essex, v.30, p.1-41, 1996.

SOARES, M.S. *et al.* **Deodorization of soybean oil degummed by ultrafiltration using ceramic membrane**. In: 6° WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Abstracts. Editado por Moscardi, F. *et al.*, Londrina, 2004.

SOUZA, M.P. **Degomagem de miscela de óleo de milho (Zea mays, L.) por ultrafiltração**. Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

STAFIE, N., STAMATIALIS, D.F.; WESSLING, M. Insight into the transportation of hexane-solute systems through tailor-made composite membranes. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.228, p.103-116, 2004.

STRATHMANN, H. Synthetic membranes and their preparation. In: PORTER, M.C. (Ed.) **Handbook of industrial membrane technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990.

SUBRAMANIAN, R. *et al.* Membrane process for premium quality expeller-pressed vegetable oils. **Food Research International**. v.31, n.8, p.587 -593, 1998.

SUBRAMANIAN, R. *et al.* Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** Weinheim, v.103, p.93-97, 2001.

SUBRAMANIAN, R. *et al.* Application of dense membrane theory for differential permeation of vegetable oil constituents. **Journal of Food Engineering**. Essex, v.60, p.249-256, 2003.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; KAWAKATSU, T. Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes. **Journal of Food Engineering**. Essex, v.38, p.41-56, 1998

TANDY, D.C. Oilseed extraction. In: Wan, P.J. **Introduction to fats and oils technology**. 2ed. Champaign, IL: AOCS Press, p.59-84, 1992.

USDA, 2004. Foreign Agricultural Service. Disponível em: < www.usda.gov >
Acesso em 06 abril 2004.

USDA., 2004. **Foreign Agricultural Service**. Disponível em:
< <http://www.usda.gov> >. Acesso em: 02out.2004.

ZANETTI, E.L.S. **Industrialização da soja**. In: MIYASAKA, S.; MEDINA, C., ed. A soja no Brasil. Campinas, ITAL, 1981.

WAN, P.J. Hydrocarbon Solvents. In: WAN, P.J.; WAKELYN, P.J. **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997, p.170-185.

WIEDERMANN, L.; ERICKSON, D. Soybean oil: modern processing and utilization. **Inform**. Champaign, v.2, n.3, 1991.

WU, J.C.S; LEE, E.H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.154, p.251-259, 1999.

CAPÍTULO 2

RESISTÊNCIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS AO ATAQUE DO HEXANO COMO SOLVENTE NOS PROCESSOS DE FILTRAÇÃO

**Artigo que será enviado para revista Journal of Membrane
Science**

RESISTÊNCIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS AO ATAQUE DO HEXANO COMO SOLVENTE NOS PROCESSOS DE FILTRAÇÃO

RESUMO

A aplicação da tecnologia de membranas na área de óleos vegetais comestíveis está associada à recuperação de hexano da miscela proveniente do processo de extração dos mesmos, degomagem do óleo bruto e a etapas posteriores de refino, como a desacidificação e clarificação. Em todos estes processos, a presença do hexano reflete-se em maiores fluxos de permeado e portanto, no aumento da viabilidade destas operações. No entanto, o desenvolvimento desta alternativa tecnológica está vinculado à estabilidade química e resistência mecânica das membranas utilizadas, que em sua maioria estão representadas pelas poliméricas, que atendem aos inúmeros requisitos de separação. Este trabalho teve como objetivo avaliar quatro diferentes membranas poliméricas quanto à inércia das mesmas ao hexano. Foram utilizadas membranas comerciais SEPA produzidas por Osmonics (EUA), com as seguintes características: membrana de osmose reversa AK, composta por poliamida, com retenção nominal de 99% de NaCl; membranas de nanofiltração DK e DL, compostas por poliamida e polissulfona, com retenções nominais de 98% e 96% de MgSO₄, respectivamente; e membrana de nano/ultrafiltração GH, composta por poliamida e polissulfona, com massa molar de corte igual a 1000 Da. A estabilidade química das membranas ao hexano foi verificada mediante observação de seus fluxos de etanol antes e após a realização de uma filtração intermediária com hexano, de forma a verificar possíveis alterações morfológicas das membranas. Em todos os experimentos foram mantidas as condições operacionais de 10 bar, 40°C e agitação constante igual a 200 rpm. Membranas imersas em hexano por 48 horas e membranas intactas foram examinadas e comparadas por fotomicrografias através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), visando a determinação de possíveis alterações em suas estruturas nativas. Três das membranas estudadas (SEPA AK, SEPA DK e SEPA GH) não

evidenciaram perda de integridade, revelando-se factíveis ao uso em meio de hexano, podendo-se indicar seu uso para a área de óleos vegetais.

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas com membranas no processamento de óleos vegetais iniciaram-se no final da década de 80 e ainda se encontram em fase de estudos laboratoriais.

O processo convencional de refino de óleos é caracterizado por altos requerimentos energéticos, perdas de óleo neutro, necessidade de grandes quantidades de água e insumos químicos, perda de nutrientes e elevada produção de efluentes. Em contraste, o processamento através de membranas mostra-se notadamente mais simples, oferecendo vantagens em relação ao processo convencional devido ao baixo consumo energético, operação em temperaturas amenas, não adição de produtos químicos e retenção de nutrientes e de outros compostos desejáveis (SUBRAMANIAN *et al.*, 2001).

A aplicação da tecnologia de membranas na área de óleos está focada na recuperação do hexano da miscela proveniente do processo de extração, degomagem do óleo bruto e nas etapas posteriores de refino, como a desacidificação e clarificação. Entretanto, para as etapas de degomagem e aquelas relacionadas especificamente ao refino do óleo bruto, a presença de hexano pode ser considerada, pois implica em vantagens devido ao aumento de fluxos de permeado. No entanto, o desenvolvimento desta alternativa tecnológica depara-se com o problema da baixa estabilidade de membranas poliméricas, notadamente as de maior disponibilidade comercial, frente a solventes orgânicos como hexano.

Vários trabalhos sobre a estabilidade de membranas poliméricas a solventes orgânicos têm sido verificados na literatura. Contudo, poucos fazem menção aos materiais de composição das membranas estudadas, o que dificulta

sobremaneira uma avaliação rigorosa quanto à disponibilidade de polímeros factíveis à aplicação em meio de hexano. Segundo Bhanushali *et al.* (2001), a grande maioria das membranas disponíveis comercialmente apresenta baixa estabilidade a hidrocarbonetos apolares. Logo, o conhecimento de interações entre o solvente e o material da membrana é essencial para o desenvolvimento de membranas para uso orgânico e otimização de novos processos.

Gupta (1997) avaliou membranas de ultrafiltração na degomagem de óleo de soja em meio de hexano. Segundo o autor, materiais como poliamida (PA), polissulfona (PS), polifluoreto de vinilideno (PVDF), poliimida (PI) e poliacrilonitrila (PAN) poderiam ser utilizados. Ainda, de acordo com Iwama (1987), aplicação de membranas poliméricas para uso orgânico requer estabilidade química e física frente ao hexano e a temperaturas em torno de 50 – 60 °C. Materiais como poliamida aromática, imida aromática e politetrafluoretileno podem ser adequados.

A estabilidade de membranas em solventes orgânicos depende de características físico-químicas do solvente e das membranas. As interações solvente -membrana podem resultar em intumescimento, plasticização ou dissolução do material da membrana e sua subsequente perda de estrutura, ocasionando mudanças nas propriedades de separação e/ou perda da resistência mecânica sob pressão. As propriedades dos solventes, como volume molar, parâmetros de solubilidade, viscosidade, tensão superficial e constante dielétrica apresentam alta influência na estabilidade das membranas (TSUI; CHERYAN, 2004).

A perda da integridade estrutural de uma membrana pode ser verificada, na prática, mediante o acréscimo abrupto nos fluxos de permeado, que resulta do intumescimento ou ruptura da membrana; contrariamente, fluxos de permeado desprezíveis indicam a contração da matriz polimérica (YANG; LIVINGSTON; FREITAS DOS SANTOS, 2001).

De acordo com Kesting (1985), praticamente todas as membranas de nanofiltração são compósitas, usualmente com uma membrana de ultrafiltração

servindo como suporte para outro polímero que atua como camada seletiva. É possível que o intumescimento diferencial das camadas propicie deficiência e falha prematura da membrana.

Snape e Nakajima (1996) afirmam que as membranas poliméricas podem ser mantidas imersas em solventes orgânicos por diversas semanas sem alteração de suas propriedades. Todavia, a combinação de solventes orgânicos e pressões elevadas seria responsável pelas mudanças na estrutura e performance das mesmas. Assim, a monitoramento do fluxo de permeado com o tempo, sob o efeito da pressão, seria um dos principais métodos de avaliação da manutenção da estrutura de uma membrana.

Ochoa *et al.* (2001) sintetizaram em laboratório quatro diferentes membranas poliméricas para aplicação no processo de degomagem com miscela. As membranas foram preparadas pelo processo de inversão de fases, a partir de três diferentes materiais poliméricos: polifluoreto de vinilideno (PVDF), polietersulfona (PES) e polissulfona (PS). As membranas foram testadas quanto à estabilidade em hexano, através da verificação da permeabilidade ao longo da filtração, como indicativa do grau de modificação da estrutura da membrana. As membranas contendo PES e PS apresentaram diminuição da permeabilidade do solvente com o tempo, que, segundo os autores, ocorre devido à contração dos poros da membrana. A membrana contendo PVDF mostrou-se estável, indicando maior resistência deste material ao solvente.

Membranas de acetato de celulose foram utilizadas por Kuk, Hron e Abraham (1989) para recuperação de solvente em sistemas etanol/óleo de algodão. Estas foram progressivamente degradadas no decorrer das filtrações. Em contrapartida, das 18 membranas selecionadas por Koike *et al.* (2002) para desacidificação de óleo de girassol, apenas membranas de acetato de celulose mostraram-se resistentes ao hexano.

Koseoglu, Lawhon e Lusas (1990) estudaram sete membranas de osmose reversa e nanofiltração e cinco membranas de ultrafiltração na separação de óleo

de algodão de hexano, etanol e isopropanol (25% m/m). Somente uma membrana de poliamida com massa molar de corte de 300 a 400 Da foi estável ao hexano, porém, com baixos fluxos e baixas retenções de óleo.

Raman, Cheryan e Rajagopalan (1996) testaram treze membranas comerciais, fornecidas por fabricantes como Osmonics, Film Tec, Nitto Denko, Desalination Systems e Kiryat Weizmann, embora não informem sobre os materiais de composição das mesmas. Para avaliação da estabilidade, as membranas foram colocadas em uma célula de teste, carregada com hexano puro e o fluxo de permeado foi medido como função da pressão aplicada. Doze membranas mostraram instabilidade, ou seja, intumescimento (evidenciado por fluxos extremamente altos) ou contração da matriz polimérica (resultando em permeação nula). Apenas a membrana de Kiryat Weizmann (Israel) foi estável à exposição ao hexano. A 27,6 bar, observou-se um fluxo de 42 L/m²h, resultando em permeabilidade igual a 1,52 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ para o hexano.

Este trabalho teve como objetivo a avaliação de quatro membranas poliméricas planas quanto à resistência das mesmas ao hexano. Foram utilizadas membranas comerciais produzidas por Osmonics (EUA), com as seguintes características: membrana de osmose reversa AK, composta por poliamida, com retenção nominal de 99% de NaCl; membranas de nanofiltração DK e DL, compostas por poliamida e polissulfona, com retenções nominais de 98% e 96% de MgSO₄, respectivamente; e membrana de nano/ultrafiltração GH, composta por poliamida e polissulfona, com massa molar de corte igual a 1000 Da. A estabilidade química das membranas ao hexano foi verificada mediante observação de seus fluxos de etanol antes e após a realização de uma filtração intermediária com hexano, de forma a verificar possíveis alterações morfológicas das membranas. Cortes de cada uma das membranas imersas em hexano por 48 horas e cortes de membranas intactas foram examinadas por fotomicrografias através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), visando a determinação de possíveis alterações em suas estruturas nativas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Solventes

Os solventes utilizados nas filtrações foram: etanol anidro P.A. (99%) e hexano P.A., ambos da marca Synth.

2.2 Membranas

Foram utilizadas quatro diferentes membranas poliméricas planas, produzidas pela Osmonics (EUA). Suas especificações constam da Tabela 1.

Tabela 1. Membranas utilizadas nos ensaios de filtração.

DESCRIÇÃO	CLASSE	CARACTERÍSTICAS	POLÍMERO(S)
SEPA AK	OR	99% rejeição NaCl	Poliamida
SEPA DK	NF	98% rejeição MgSO ₄ (300 Da)	Poliamida/polissulfona
SEPA DL	NF	96% rejeição MgSO ₄ (500 Da)	Poliamida/polissulfona
SEPA GH	NF/UF	1000 Da	Poliamida/polissulfona

OR: osmose reversa; NF: nanofiltração; UF: ultrafiltração.

As membranas foram fornecidas no formato de folhas com dimensões de 0,30m x 0,30m. Para a realização dos experimentos, utilizaram-se cortes de membranas referentes a circunferências com 0,036m de diâmetro. A face opaca das membranas corresponde ao tecido de suporte, que deve estar voltada para baixo, sem contato direto com a alimentação. As proporções de poliamida e polissulfona presentes nas membranas SEPA DK, SEPA DL e SEPA GH não são fornecidas pelo fabricante.

2.3 Equipamentos utilizados nos experimentos

- ✓ Célula de filtração, composta pelos seguintes acessórios: célula de filtração com capacidade de 200mL, banho termostatizado, manômetro (1-40 bar) e cilindro de nitrogênio;
- ✓ Banho térmico Lauda Modelo MGW (-20 a 120°C), com precisão $\pm 0,1^\circ\text{C}$;
- ✓ Agitador magnético IKA Werke RCT (100 – 1000rpm);
- ✓ Metalizador Polaron SC 7620, com taxa de recobrimento de ouro de 0,5 angstroms/segundo.
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 440i com detector Oxford Modelo 7060.

2.4 Metodologia de filtração

A filtração dos solventes foi realizada em uma célula de filtração com capacidade de 200 mL, acoplada a manômetro (1-40 bar) e cilindro de nitrogênio. A área efetiva de membrana e o diâmetro da célula corresponderam a $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e 0,036m, respectivamente. A célula foi disposta sobre um agitador magnético e uma barra magnética foi colocada no interior para realizar a agitação, com o objetivo de simular filtração tangencial. A temperatura do sistema foi mantida constante através de um banho termostatizado com recirculação de água. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio e a pressão requerida foi aplicada através do ajuste do regulador de pressão do cilindro de nitrogênio. O permeado foi coletado através de um bocal localizado na parte inferior da célula, em proveta com graduação compatível. Para evitar a evaporação de solvente, o sistema de coleta foi mantido fechado. Um desenho esquemático da célula de filtração é mostrado na Figura 1.

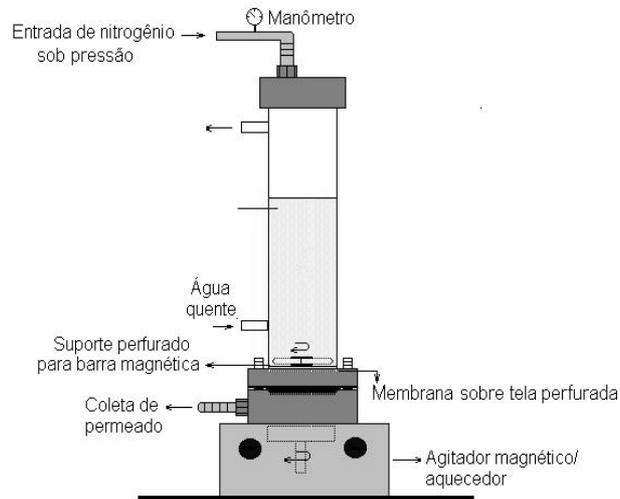


Figura 1. Célula de filtração utilizada nos ensaios com membranas poliméricas.

2.5 Testes de resistência ao hexano

Foram realizados testes com o intuito de verificar possíveis alterações morfológicas nas membranas por ação do hexano, através da comparação entre fluxos de etanol antes e após uma filtração intermediária realizada com hexano.

Utilizou-se o seguinte procedimento experimental, para cada uma das membranas:

- ✓ A membrana foi colocada na célula de filtração e mantida durante as filtrações consecutivas de etanol, hexano e novamente de etanol.
- ✓ Filtração inicial com etanol: a célula de filtração foi carregada com 200 mL de solvente puro e para a estabilização do sistema, procedeu-se ao aumento gradativo da pressão, com elevação de 1 bar a cada 10 minutos, até que a pressão de 10 bar fosse atingida. Nesta condição, o fluxo de etanol foi monitorado durante 1,5 horas. Findo este intervalo de tempo, a filtração foi finalizada, retirando-se da célula o solvente restante.

- ✓ Filtração intermediária com hexano: a célula de filtração foi carregada com 200 mL de hexano. A estabilização do sistema foi realizada como descrito para a filtração inicial de etanol. O fluxo de hexano também foi monitorado a 10 bar durante 1,5 horas, finalizando-se a filtração neste tempo e retirando-se da célula o solvente restante.
- ✓ Filtração final com etanol: seguiu o mesmo procedimento experimental descrito para as demais filtrações.

Os experimentos foram realizados em duplicata para cada uma das membranas e os fluxos dos solventes foram considerados a partir da média dos dois valores obtidos.

Devido à volatilidade do hexano, que poderia causar aumento de pressão indesejável na célula de filtração, a temperatura em todas as filtrações, inclusive com etanol, foi mantida em 40°C. A escolha da pressão (10bar) foi estipulada fixa por experimentos anteriores, segundo os quais, a utilização de maiores pressões limitava o tempo de filtração e exigia que a célula fosse novamente carregada com o solvente, sem que o tempo estipulado para cada filtração (1,5 horas) pudesse ser atingido. Em todos os experimentos, foi mantida agitação constante e igual a 200 rpm. O valor da agitação foi determinado baseando-se nos dados fornecidos pelo manual do fabricante do agitador magnético utilizado nos experimentos, em que cada nível de agitação do equipamento (referente aos números 1 a 10), corresponde a uma rotação nominal específica, para fluidos com densidade inferior a 1 g/cm³.

No cálculo do fluxo considerou-se a quantidade obtida de permeado em litros, por m² de membrana por hora. Utilizou-se a relação $J = \Delta V / (A.t)$, onde ΔV corresponde ao volume de permeado acumulado (em litros), A é a área efetiva da membrana (m²) e t é o tempo de filtração (hora) (RENNER; SALAM, 1991). Os fluxos, portanto, foram expressos em (L.m⁻².h⁻¹). Os fluxos dos solventes foram

graficados para cada membrana, visando observar possível aumento ou diminuição no fluxo de etanol após a filtração com hexano.

2.6 Verificação da permeabilidade ao hexano

Membranas intactas foram submetidas à filtração com hexano puro visando detectar possíveis mudanças na permeabilidade ao solvente ao longo do tempo de filtração.

A célula de filtração foi carregada com 200 mL de solvente puro e para a estabilização do sistema, procedeu-se ao aumento gradativo da pressão, com elevação de 1 bar a cada 10 minutos, até que a pressão de 10 bar fosse atingida. Nesta condição, o fluxo de hexano foi monitorado durante 1,5 horas, em temperatura e agitação constantes e iguais a 40°C e 200 rpm, respectivamente. Este teste foi realizado em triplicata para cada membrana estudada e o valor de permeabilidade foi considerado a partir da média dos três valores obtidos.

A permeabilidade ao hexano foi calculada através da relação $J_v = V/A.t.P$, onde V é o volume de permeado, A corresponde à área efetiva da membrana, t é o tempo de filtração e P é a pressão de trabalho (CHERYAN, 1998).

2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta é uma técnica muito utilizada no estudo da morfologia de membranas, pois permite uma caracterização rápida e precisa da superfície. A área a ser analisada é bombardeada por um fino feixe de elétrons de alta voltagem, e como resposta, radiações são emitidas e captadas, as quais fornecem informações sobre natureza da amostra.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para verificação da estabilidade de cada uma das membranas ao hexano, segundo o exame de duplicata de amostras de membranas intactas e de membranas que sofreram imersão neste solvente. Para o processo de imersão, as amostras foram mantidas

em recipientes de vidro devidamente selados contendo hexano, à temperatura ambiente, durante 48 horas.

A preparação das amostras para microscopia eletrônica de varredura requer a secagem das mesmas, pois a presença de água pode interferir no procedimento de análise. As amostras das membranas intactas e após a imersão em hexano foram recortadas nas dimensões de 0,7 x 0,7 cm e mantidas em estufa a 60°C por 48 horas. Após este tratamento, foram acondicionadas em dessecador.

Como as membranas são materiais poliméricos e, portanto, maus condutores de elétrons, foi necessário fazer uma metalização das amostras. Para isso, as amostras já recortadas das membranas foram fixadas em um porta amostras com diâmetro de 1cm e colocadas em um metalizador onde foi aplicado vácuo de $2 \cdot 10^{-2}$ Pa com subsequente recobrimento da superfície com uma fina camada de ouro (espessura de 92 angstroms). Em seguida, as amostras preparadas foram analisadas em microscópio, selecionando-se a melhor imagem dentre as duplicatas.

3. RESULTADOS

3.1 Testes com etanol e hexano

As performances referentes às filtrações de etanol inicial, hexano e etanol final, para as membranas AK, DK, DL e GH, são mostradas na Figura 2.

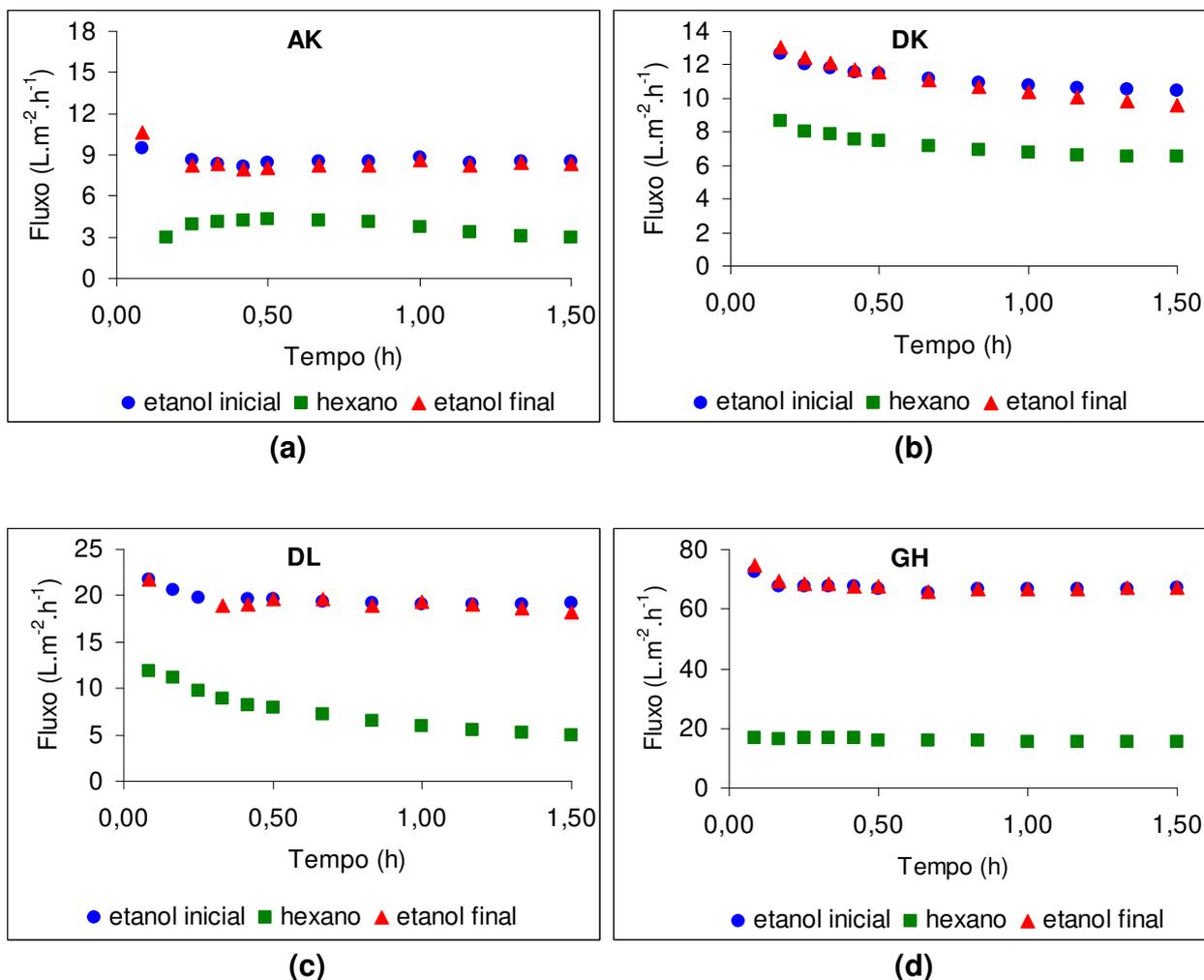


Figura 2. Fluxos de etanol e hexano nas membranas SEPA (Osmonics) (a) AK; (b) DK; (c) DL; (d) GH. Condições: 10 bar, 40°C e agitação igual a 200 rpm.

É possível observar que para as quatro membranas estudadas, o fluxo de etanol antes e após a permeação com hexano manteve-se praticamente constante, indicando, em uma análise primária, que as membranas parecem apresentar resistência química ao solvente. Alterações na morfologia das membranas poderiam ser verificadas através de fluxos anômalos para o etanol obtidos após permeação de hexano, caracterizados por aumento ou diminuição excessivos, referentes a possíveis rupturas ou contração dos poros, respectivamente. Maiores fluxos de hexano foram observados para a membrana GH, com valores próximos a 20,0 L/m²h.

Moura (2002) avaliou a estabilidade morfológica de uma membrana composta por polietersulfona (PES) através do seguinte procedimento experimental: filtração com água durante 3 horas, seguida por filtração com hexano durante 1,5 hora e, novamente, por uma segunda filtração com água por 3 horas. Mediante a comparação entre os fluxos inicial e final de água, observou-se que o hexano, aparentemente, não afetou as propriedades da membrana, já que o fluxo de água não se alterou de forma significativa.

Considerando-se o fato de que a água consiste em um solvente menos agressivo às membranas do que o etanol, os testes aqui apresentados deveriam contemplar este solvente em lugar do etanol utilizado. Entretanto, testes preliminares mostraram que a filtração de hexano após permeação de água revelou-se incompatível, possivelmente devido à natureza hidrofílica das membranas e conseqüente hidratação das mesmas, o que resultou em fluxos nulos de hexano.

Com o intuito de examinar a performance de cada uma das membranas quanto à compatibilidade química com o hexano, recorreu-se à verificação da permeabilidade a este solvente ao longo do tempo de filtração, conforme a Figura 3.

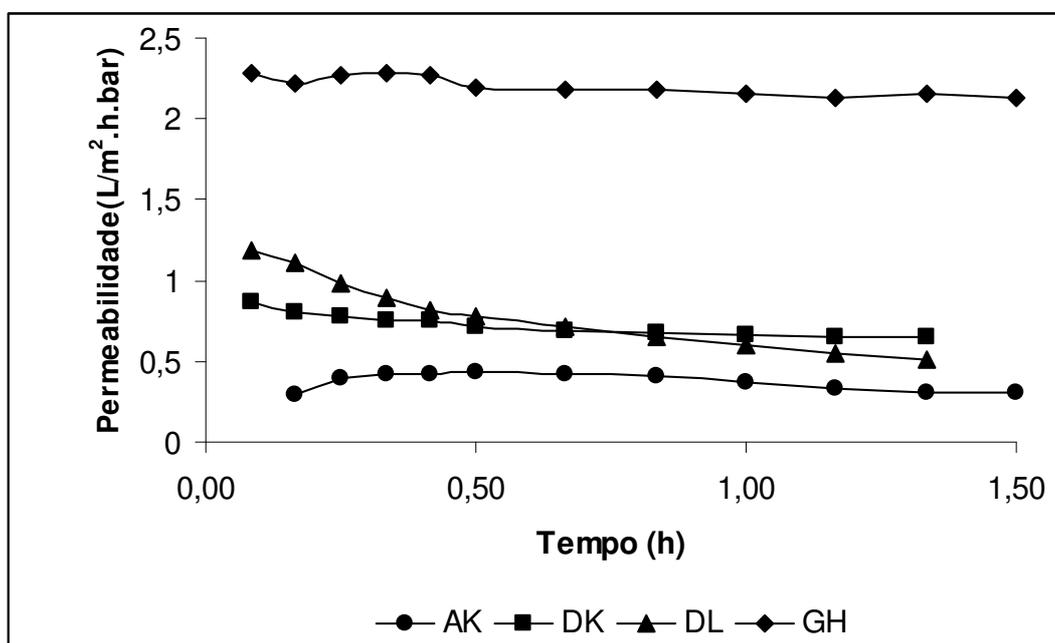


Figura 3. Permeabilidade das membranas ao hexano versus tempo de filtração, a 10 bar e 40°C.

Para a membrana GH foi verificado o maior valor de permeabilidade ao hexano (próximo a $2,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$) nas condições estudadas, fato também relacionado à sua característica de maior massa molar de corte (1000 Da) dentre as quatro membranas. Além disso, é possível observar que a permeabilidade ao solvente praticamente não sofreu decréscimo durante o tempo estipulado para a filtração, o que evidencia boa estabilidade desta membrana ao solvente. Na literatura existem poucos relatos sobre a permeabilidade de membranas poliméricas ao hexano, principalmente para membranas com características de massa molar de corte similares às membranas utilizadas neste trabalho. Koseoglu, Lawhon e Lusas (1990) reportaram a avaliação de uma membrana de poliamida de 1000 Da (SEPA O – Osmonics) quanto à sua permeabilidade a este solvente. Na condição operacional de 55 bar, o valor de permeabilidade foi igual a $0,05 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, considerado pelos autores como extremamente baixo para viabilizar a aplicação desta membrana em meio de hexano.

As membranas AK e DK também apresentaram-se praticamente estáveis quanto à permeabilidade ao hexano. Contrariamente, para a membrana DL observou-se decréscimo da permeabilidade ao longo da filtração, com valor inicial de 1,18 L/m².h.bar e valor final correspondendo a 0,51 L/m².h.bar, o que pode evidenciar certa modificação em sua estrutura.

3.2 Análises microscópicas

A análise microscópica permite a visualização estrutural das membranas e indicação de possíveis alterações na integridade das mesmas. As Figuras 4 a 7 mostram a microestrutura das membranas intactas e após imersão em hexano por 48 horas.

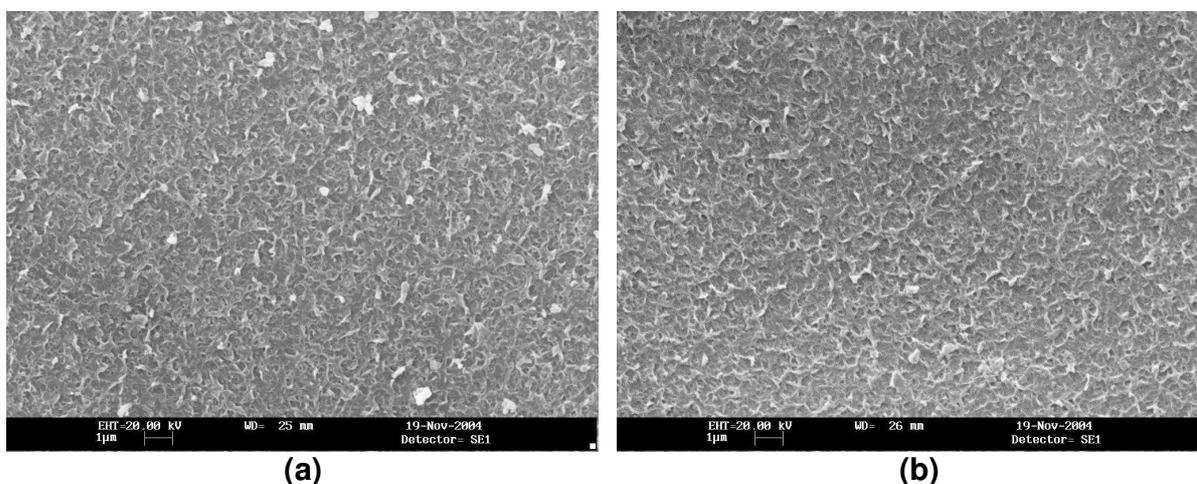


Figura 4. Fotomicrografias de superfície da membrana AK – poliamida. (a) membrana intacta (b) membrana imersa em hexano por 48 horas. Aumento: 15000X.

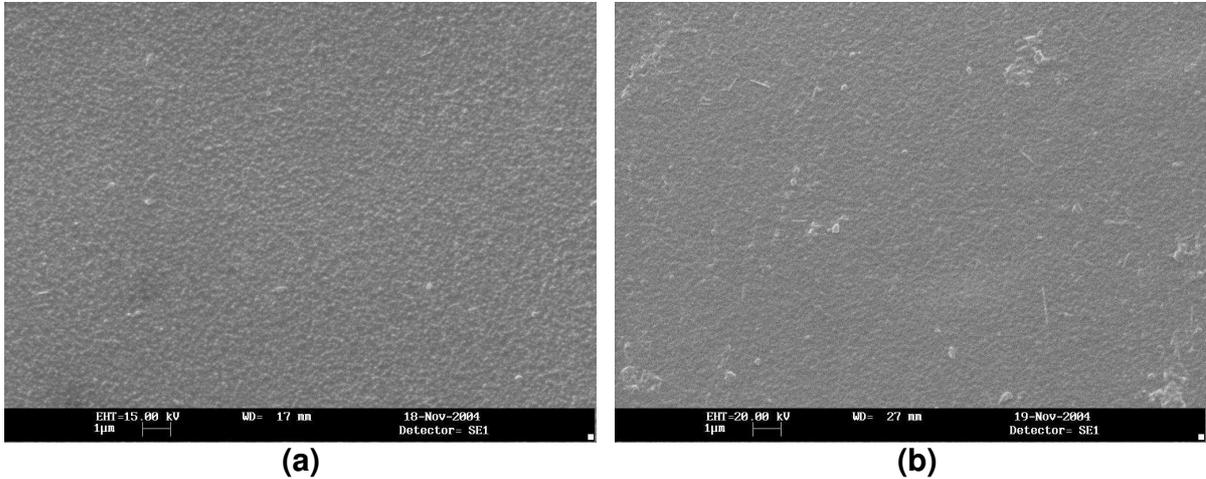


Figura 5. Fotomicrografias de superfície da membrana DK – poliamida e polissulfona. (a) membrana intacta (b) membrana imersa em hexano por 48 horas. Aumento: 15000X.

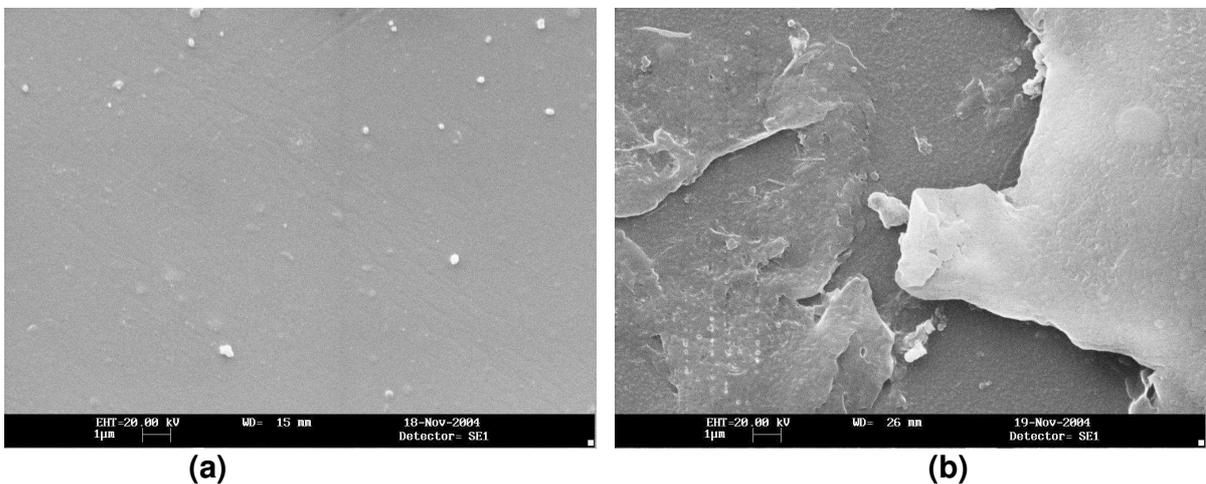


Figura 6. Fotomicrografias de superfície da membrana DL – Poliamida e polissulfona. (a) membrana intacta (b) membrana imersa em hexano por 48 horas. Aumento: 15000X.

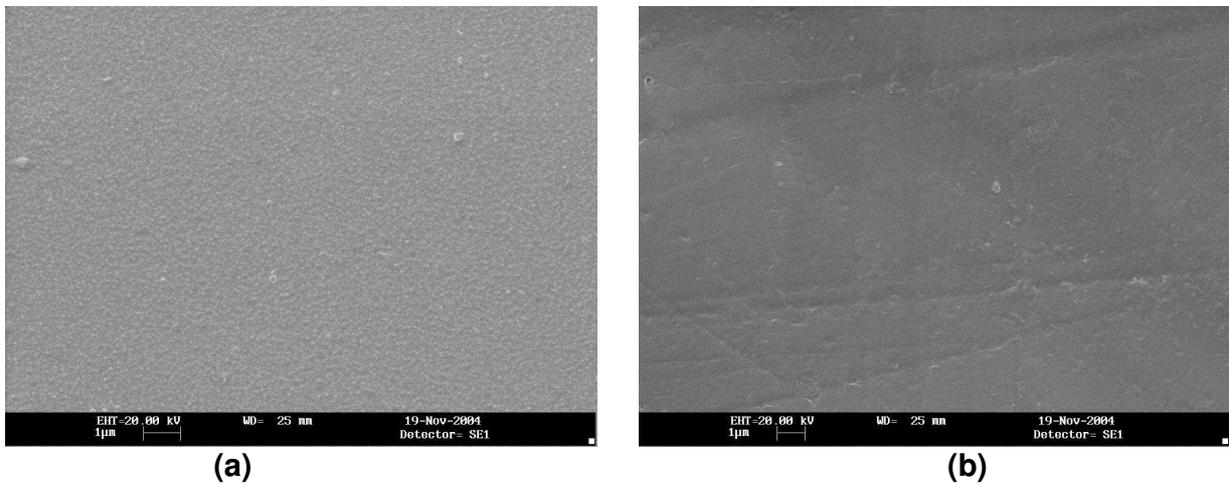


Figura 7. Fotomicrografias de superfície da membrana GH – Poliamida e polissulfona. (a) membrana intacta (b) membrana imersa em hexano por 48 horas. Aumento: 15000X.

A observação das Figuras 4 a 7 evidencia que a natureza do polímero de composição apresenta fator preponderante na estrutura característica das membranas. A membrana AK (Figura 4), composta apenas por poliamida, possui uma rede polimérica que difere visualmente das demais membranas. As demais membranas são compostas por poliamida e polissulfona e a distribuição percentual destes polímeros é variável segundo cada membrana. Isto reflete a particularidade de cada polímero em relação às suas propriedades intrínsecas de fluxo.

De acordo com as fotomicrografias das membranas AK e DK antes e após contato com hexano (Figuras 4 e 5), verifica-se que, aparentemente não houve alterações visuais na morfologia da superfície destas membranas por ação do solvente. Estas observações são concordantes com os testes realizados com as filtrações de etanol e com a manutenção da permeabilidade ao hexano destas membranas com o tempo.

Através da análise da Figura 7, nota-se que a integridade da membrana GH manteve-se após contato com hexano, embora a definição visual da camada

polimérica da amostra imersa no solvente revele-se um pouco comprometida. Tal fato pode resultar de interações específicas polímeros-solvente, mas não parece evidenciar instabilidade química ao hexano, conforme verificado nos testes de filtração.

A membrana DL (Figura 6) foi extremamente danificada pelo hexano, uma vez que, após sua imersão neste solvente, ocorreu o despreendimento e desagregação de sua camada polimérica, com modificação da estrutura nativa. Esta perda de integridade também pode estar relacionada à diminuição de sua permeabilidade ao hexano ao longo do tempo de filtração (Figura 3). A membrana DL possui os mesmos materiais de composição que as membranas DK e GH, ou seja, poliamida e polissulfona. Sua instabilidade diferencial ao hexano pode ser avaliada mediante a composição polimérica própria de cada membrana estudada, pois as proporções dos polímeros variam segundo a especificidade das mesmas e não são informadas pelo fabricante. A poliamida é notadamente reconhecida como um polímero que possui maior resistência ao hexano quando comparada a polissulfona (BILLMEYER, 1984). Logo, a menor resistência ao hexano apresentada pela membrana DL pode estar relacionada à maior concentração de polissulfona em sua composição em relação às membranas DK e GH, fato que caracterizaria instabilidade ao solvente. Neste sentido, conclui-se que o conhecimento da distribuição percentual dos polímeros em membranas compósitas é de extrema importância para a investigação da aplicabilidade das mesmas.

Seria esperado, para a membrana DL, que nos experimentos com etanol houvesse um acréscimo no fluxo de etanol após a permeação de hexano, fato que não foi verificado (Figura 2c). É possível que o tempo de filtração estipulado para o hexano (90 minutos) possa ter sido insuficiente para que o processo degradativo da membrana pudesse se estabelecer. Entretanto, foi observado declínio nos valores de permeabilidade ao hexano para esta membrana ao longo da filtração, o que possivelmente pode estar associado a certa contração nos poros da membrana, mas que não influenciou negativamente o fluxo subsequente de

etanol. Segundo Bhanushali *et al* (2001), em membranas de nanofiltração, a permeação de um solvente é função principalmente de seu volume molar. O etanol, com volume molar de 58,5 cm³/mol, poderia penetrar com mais facilidade na rede polimérica do que o hexano, com 131 cm³/mol. Portanto, é possível considerar que, embora possa ter ocorrido contração dos poros, este fenômeno não atingiu magnitude tal que pudesse impedir a permeação de moléculas de etanol. Além disso, pode-se admitir a hipótese de que a contração da rede polimérica da membrana DL na presença de hexano pode estar relacionada a um estágio inicial de degradação pelo solvente, que seria agravada por maior tempo de contato.

4. CONCLUSÕES

As membranas SEPA AK, SEPA DK e SEPA GH mostraram-se passíveis de aplicação em meio de hexano, uma vez que se apresentaram praticamente inertes a este solvente, podendo contribuir sobremaneira para a aplicação da tecnologia de membranas na área de óleos vegetais comestíveis.

Os fluxos característicos de etanol em cada membrana não sofreram alterações devido à permeação de hexano, em filtrações realizadas nas condições de 10 bar, 40°C e 200 rpm, durante 1,5 horas, para ambos os solventes. A permeabilidade das membranas ao hexano foi monitorada em iguais condições operacionais e tempo de filtração. Maiores valores de permeabilidade ao hexano foram observados para a membrana SEPA GH (próximos a 2,2 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹). Apenas para a membrana SEPA DL foi observado declínio significativo da permeabilidade ao solvente ao longo da filtração, com valor inicial de 1,18 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ e valor final correspondente a 0,51L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, evidenciando modificação em sua estrutura nativa.

Análises realizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com membranas intactas e membranas imersas em hexano durante 48 horas revelaram que a membrana SEPA DL foi degradada pelo solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHANUSHALI, D. *et al.* Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.189, p.1-21, 2001.

BILLMEYER, F.W. Heterochain thermoplastics. In: **Textbook of Polymer Science**. Ed. BILLMEYER, F.W. 3th ed. Wiley – Interscience Publication. New York, p.407-431, 1984.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publ. Co., Illinois, 1998. 526p.

GUPTA, A.K.S. Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration. US Patent 4062882, 1997.

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.64, n.9, p.244-250, 1987.

KESTING, R.E. **Synthetic Polymeric Membranes: a Structural Perspective**. Second edition. Wiley-Interscience Publication, New York, 1985, p.106, 348p.

KOIKE, S. *et al.* Separation of oil constituents in organic solvents using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.79, n.9, p.937-942, 2002.

KOSEOGLU, S.S.; LAWHON, J.T.; LUSAS, E.W. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.67, n.5, p.315-322, 1990.

KUK, M.S.; HRON, S.; ABRAHAM, G. Reverse osmosis membranes characteristics for partitioning triglyceride – solvent mixtures. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.66, n.9, p.1374-1380, 1989.

MOURA, J.M.L.N. **Degomagem de óleo de soja bruto através de ultrafiltração**. Campinas, 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

OCHOA, N. *et al.* Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**. Amsterdam, v.22-23, p.417-422, 2001.

RAMAN, L.P.; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology. **Fett/Lipid**. Leinfelden, v.98, p.10-14, 1996.

RENNER, E.; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A ed. **Application of ultrafiltration in the industry**. London, Elsevier Science. Cap.2, p.7-29, 1991.

SNAPE, J.B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**. Essex, v.30, p.1-41, 1996.

SUBRAMANIAN, R. *et al.* Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** Weinheim, v.103, p.93-97, 2001.

TSUI, E.M.; CHERYAN, M. Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.237, p.61-69, 2004.

YANG, X.J.; LIVINGSTON, A.G.; FREITAS DOS SANTOS, L. Experimental observations of nanofiltration with organic solvents. . **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.190, p.45-55, 2001.

CAPÍTULO 3

POTENCIALIDADE DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA USO NA PRESENÇA DE HEXANO

**Artigo que será enviado para revista Journal of Membrane
Science**

POTENCIALIDADE DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA USO NA PRESENÇA DE HEXANO

RESUMO

O óleo de soja é obtido industrialmente a partir da extração com hexano. Após a extração, recupera-se este solvente por destilação, com obtenção do óleo bruto. Os processos com membranas apresentam baixo consumo energético e têm sido propostos para substituir ou complementar as operações tradicionais de recuperação de hexano. Entretanto, a aplicabilidade de membranas poliméricas em meio não aquoso ainda é limitada, devido aos baixos fluxos obtidos com solventes, à baixa resistência química dos materiais poliméricos e à elevada hidrofiliabilidade das membranas disponíveis comercialmente. Este trabalho avaliou quatro membranas poliméricas planas quanto às suas permeabilidades à água, etanol e hexano, visando a exploração do caráter hidrofílico/hidrofóbico das mesmas e a ocorrência do possível fenômeno da compactação, com seleção da membrana mais adequada ao emprego em meio de hexano. Foram utilizadas membranas comerciais produzidas por Osmonics (EUA), com as seguintes características: membrana de osmose reversa AK, composta por poliamida, com retenção nominal de 99% de NaCl; membranas de nanofiltração DK e DL, compostas por poliamida e polissulfona, com retenções nominais de 98% e 96% de MgSO₄, respectivamente; e membrana de nano/ultrafiltração GH, composta por poliamida e polissulfona, com massa molar de corte igual a 1000 Da. Os fluxos de água, etanol e hexano foram avaliados em cada uma das membranas, com pressões variando entre 1 a 18 bar, a 40°C, com área efetiva de membrana igual a $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, decrescendo no sentido: água/etanol/hexano, para todas as membranas e evidenciando o caráter hidrofílico das mesmas. A permeabilidade das membranas aos solventes foi determinada a 12 bar e 40°C. A membrana GH apresentou a maior permeabilidade ao hexano (1,74 L/m².h.bar). Não foi verificada compactação das membranas na faixa de pressão estudada e com os solventes utilizados.

1. INTRODUÇÃO

O processo de produção de óleos vegetais requer a utilização de um solvente como meio de extração, originando uma miscela óleo/solvente, que contém entre 25 a 30% de óleo. A quase totalidade dos processos utiliza hexana como solvente. A separação óleo-solvente é usualmente realizada por destilação em um sistema multi-estágio, que requer quantidades de energia consideráveis, pois envolve mudança de fase do solvente (RAMAN; CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1996).

A recuperação do solvente consiste em uma das etapas mais críticas no processamento de óleos comestíveis, considerando-se os parâmetros econômicos, ambientais e de segurança envolvidos. Desse modo, os processos de separação por membranas mostram-se como uma alternativa tecnológica interessante para substituir ou complementar parte das etapas envolvidas no método convencional, uma vez que apresentam baixo consumo energético quando comparados às operações unitárias tradicionais empregadas (PAGLIERO *et al.*, 2003).

O transporte através de membranas em sistemas aquosos tem sido estudado com grande ênfase nas últimas décadas. Entretanto, o uso de osmose reversa e nanofiltração em sistemas não aquosos é consideravelmente esparso. Os novos desenvolvimentos na área de membranas para aplicações orgânicas poderiam ocasionar aplicações em indústrias de alimentos e farmacêuticas, visando a reciclagem de correntes compostas por solventes e recuperação seletiva de compostos orgânicos (BHANUSHALI; KLOOS; BHATTACHARYYA, 2002).

Embora a utilização de membranas poliméricas de nanofiltração para separações com solventes orgânicos seja proposta por um crescente número de autores, sua aplicação prática é usualmente limitada, devido à baixa estabilidade de membranas aos solventes, menores rejeições de solutos em comparação com as obtidas em soluções aquosas e principalmente aos baixos fluxos obtidos para os permeados (MACHADO; HASSON; SEMIAT, 2000).

O transporte de solventes em membranas poliméricas de nanofiltração e osmose reversa é função do tipo de polímero e natureza do solvente empregado, envolvendo interações polímero-solvente, solvente-soluto e soluto-polímero (BHANUSHALI *et al.*, 2001).

Segundo Guizard, Ayril e Julbe (2002), observações experimentais têm revelado que a permeação de solventes orgânicos através de membranas poliméricas não é baseada somente na viscosidade ou simples difusão molecular dos mesmos, mas depende de parâmetros adicionais, referentes a fenômenos de interação entre o solvente e a membrana. No caso específico de membranas de osmose reversa e nanofiltração, o modelo proposto para a permeabilidade de solventes puros é composto por fatores intrínsecos do solvente (volume molar, valor de sorção, viscosidade, constante dielétrica) e fatores intrínsecos da membrana (tensão superficial, materiais de composição, hidrofiliicidade e hidrofobicidade), consistindo em um mecanismo complexo e ainda pouco explorado.

Van der Bruggen, Geens e Vandecasteele (2002) ressaltam que a permeação de um solvente através dos poros de uma membrana somente é possível quando a diferença na energia superficial entre membrana e solvente é superada. Solventes apolares causam menor tensão superficial em membranas hidrofóbicas, fato que conduz a altos fluxos. Para membranas hidrofílicas, a tensão superficial aumenta quando um solvente relativamente apolar é utilizado, propiciando menores fluxos de solvente.

Membranas poliméricas típicas são constituídas por materiais como poliamida, polissulfona, acetato de celulose e polieterssulfona, entre outros. Estes materiais possuem grupos hidrofílicos e hidrofóbicos em sua estrutura, com predomínio dos primeiros, o que confere geralmente caráter hidrofílico às membranas. Portanto, verifica-se comumente grande afinidade pela água, o que resulta em seu transporte preferencial. Além disso, a água também possui alta habilidade para formação de ligações de hidrogênio com grupos hidrofílicos da camada ativa do

material polimérico, fato que promove seu transporte difusivo (MACHADO; HASSON; SEMIAT, 2000).

Um fenômeno a ser destacado em relação à aplicabilidade de membranas poliméricas para uso orgânico é a possível compactação das mesmas durante o processo de filtração. Estas apresentam tendência a absorver solventes orgânicos, o que pode caracterizar perda da estrutura nativa, principalmente a altas pressões (PAUL; EBRA-LIMA, 1970). A absorção de solventes orgânicos pelo material da membrana, verificada no fenômeno de compactação, resulta em seu intumescimento e contração da matriz polimérica. Conseqüentemente, as membranas tornam-se mais densas e isto concorre para o aumento na resistência ao fluxo de massa. O monitoramento do fluxo de permeado sob o efeito do aumento da pressão consiste em um método eficiente de avaliação da manutenção da estrutura de uma membrana (YANG; LIVINGSTON; FREITAS DOS SANTOS, 2001).

Um parâmetro muito importante utilizado para a quantificação do material que permeia a membrana, bem como para avaliar o caráter hidrofílico/hidrofóbico da mesma, consiste na exploração de sua permeabilidade em relação a determinados solventes orgânicos. A permeabilidade é um método de caracterização de membranas e está baseada no fato de que as propriedades do material que as constituem influenciam significativamente no fluxo de permeado (JONSSON; JONSSON, 1995). A permeabilidade (J_v) da membrana pode ser definida como $J_v = V/A.t.P$, onde V é o volume de permeado, A corresponde à área efetiva da membrana, t é o tempo de filtração e P é a pressão de trabalho (CHERYAN, 1998).

Bhanushali *et al.* (2001) avaliaram a permeação de solventes puros (água, etanol e hexano) em membranas hidrofílicas e hidrofóbicas, com o intuito de verificar a influência da natureza da membrana sobre a permeabilidade destes solventes. Foram utilizadas membranas com as seguintes especificações: membrana de osmose reversa DS (Osmonics), composta por poliamida e de

caráter hidrofílico; membrana compósita para nanofiltração MPF 50 (Koch), com silicone como camada ativa, responsável por propriedades hidrofóbicas. As filtrações de água, etanol e hexano foram realizadas a 13 bar, com área de membrana de 16cm^2 , em célula de filtração Sepa ST (Osmonics). Para a membrana DS, os valores de permeabilidade à água, etanol e hexano corresponderam a $0,8 \cdot 10^{-4}$, $0,5 \cdot 10^{-4}$ e $0,07 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$, respectivamente, verificando-se, portanto, maiores fluxos com o aumento da polaridade do solvente. Contrariamente, a membrana MPF 50 apresentou alta permeabilidade ao hexano ($7,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$), baixa ao etanol ($1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$) e insignificante à água ($0,01 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$). Os resultados revelam que o caráter hidrofílico ou hidrofóbico das membranas consiste em um fator crucial para que ocorra o transporte de solventes, de forma que o conhecimento das interações polímero-solvente é essencial para a seleção de uma membrana.

Van der Bruggen, Geens e Vandecasteele (2002) estudaram os fluxos de água, etanol e hexano em relação a membranas poliméricas para nanofiltração. Foram utilizadas três membranas reconhecidas como hidrofílicas, compostas por polietersulfona e uma membrana (MPF 50 – Koch) contendo silicone como pele filtrante, notadamente hidrofóbica. Os experimentos foram conduzidos a 20 bar e 25°C , com área de membrana correspondente a $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. O fluxo de solvente para a membrana MPF 50 aumentou com o decréscimo da polaridade do solvente: para o hexano foi obtido um fluxo de $1600 \text{ L/m}^2\text{h}$; baixos fluxos foram verificados com etanol ($102 \text{ L/m}^2\text{h}$) e os fluxos com água foram desprezíveis. Entretanto, para as membranas de polietersulfona, observou-se altos fluxos com água, fluxos intermediários com etanol e menores fluxos com hexano, isto é, com o decréscimo da polaridade do solvente. Segundo os autores, a baixa tensão superficial entre as interfaces polímero/solvente consistiria no principal fator favorável ao transporte de massa.

Kim *et al.* (2002) sintetizaram laboratorialmente membrana de poliimida com massa molar de corte igual a 20000 Da, analisando sua performance quanto à compactação a altas pressões e em relação aos fluxos de água, etanol, hexano e

acetona. O aumento progressivo no fluxo de permeado para os solventes ocorreu no sentido etanol/água/acetona/hexano. Não foi verificada compactação da membrana por nenhum dos solventes, em pressões até 5 bar. De acordo com os autores, o efeito do volume molar sobre o fluxo de solvente não pode ser explicado, devido ao tamanho de poro da membrana relativamente grande se comparado com o volume molar dos solventes. Assim, estes consideram que as forças viscosas representariam o principal fator de transporte de massa através de uma membrana de ultrafiltração, com base no fato de que os valores de viscosidade para estes fluidos crescem na ordem hexano < acetona < água < etanol. Os autores não fazem questionamentos sobre interações acerca da hidrofilicidade ou hidrofobicidade da membrana.

Yang, Livingston e Freitas dos Santos (2001) utilizaram membrana Desal – DK (Osmonics, EUA), de natureza hidrofílica segundo o fabricante, no estudo de permeação de quatro solventes: água, metanol, acetato de etila e tolueno, obtendo-se fluxos correspondentes a 230, 224, 66 e 18 L/m²h para os mesmos, respectivamente. Os autores concluem que este comportamento está intimamente relacionado à capacidade dos solventes de formarem ligações de hidrogênio com grupos disponíveis na camada ativa da membrana, que está associada aos valores de constante dielétrica dos mesmos (que correspondem a 80,3; 32,6; 6,4 e 2,4 para água, metanol, acetato de etila e tolueno, respectivamente).

O objetivo deste trabalho está focado na avaliação de quatro membranas poliméricas planas quanto à suas permeabilidades à água, etanol e hexano, visando a exploração do caráter hidrofílico/hidrofóbico das mesmas, além da seleção da membrana mais adequada à aplicação com hexano. Adicionalmente, foram monitorados os fluxos dos solventes com o aumento progressivo da pressão, com o intuito de verificar possível compactação das membranas ou modificação da estrutura nativa.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Solventes

Os solventes utilizados nas filtrações foram: água deionizada, etanol anidro P.A. (99%) e hexano P.A., ambos da marca Synth. Algumas propriedades físico-químicas dos mesmos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da água, etanol e hexano

Propriedade	água	etanol	HEXANO
Fórmula molecular	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃
Peso molecular	18,02	46,07	86,18
Volume molar (cm ³ /mol)	18,00	58,5	131,6
Densidade (g/mL) a 25°C	0,997	0,789	0,659
Viscosidade (cp) a 25°C	0,89	1,08	0,32
Polaridade	23,4	12,7	7,3
Constante dielétrica (ε)	78,3	24,3	1,9

Fonte: Hawley (1997).

2.2 Membranas

Foram utilizadas quatro diferentes membranas poliméricas planas, produzidas pela Osmonics (EUA). Suas especificações constam da Tabela 2.

Tabela 2. Membranas utilizadas nos ensaios de filtração.

DESCRIÇÃO	CLASSE	CARACTERÍSTICAS	POLÍMERO(S)
SEPA AK	OR	99% rejeição NaCl	Poliamida
SEPA DK	NF	98% rejeição MgSO ₄ (300 Da)	Poliamida/polissulfona
SEPA DL	NF	96% rejeição MgSO ₄ (500 Da)	Poliamida/polissulfona
SEPA GH	NF/UF	1000 Da	Poliamida/polissulfona

OR: osmose reversa; NF: nanofiltração; UF: ultrafiltração.

As membranas foram fornecidas no formato de folhas com dimensões de 0,30m x 0,30m. Para a realização dos experimentos, utilizaram-se cortes de membranas referentes a circunferências com 0,036m de diâmetro. A face opaca das membranas corresponde ao tecido de suporte, que deve estar voltada para baixo, sem contato direto com a alimentação. As proporções de poliamida e polissulfona presentes nas membranas SEPA DK, SEPA DL e SEPA GH não são fornecidas pelo fabricante.

2.3 Equipamentos utilizados nos experimentos

- ✓ Célula de filtração, composta pelos seguintes acessórios: célula de filtração com capacidade de 200mL, banho termostaticado, manômetro (1-40 bar) e cilindro de nitrogênio;
- ✓ Banho térmico Lauda modelo MGW (-20 a 120°C) com precisão $\pm 0,1^\circ\text{C}$;
- ✓ Agitador magnético IKA Werke RCT (100 – 1000rpm);

2.4 Metodologia de filtração

A filtração dos solventes foi realizada em uma célula de filtração com capacidade de 200 mL, acoplada a manômetro (1-40 bar) e cilindro de nitrogênio. A área efetiva de membrana e o diâmetro da célula corresponderam a $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e 0,036m, respectivamente. A célula foi disposta sobre um agitador magnético e

uma barra magnética foi colocada no interior para realizar a agitação, com o objetivo de simular filtração tangencial. A temperatura do sistema foi mantida constante através de um banho termostaticado com recirculação de água. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio e a pressão requerida foi aplicada através do ajuste do regulador de pressão do cilindro de nitrogênio. O permeado foi coletado através de um bocal localizado na parte inferior da célula, em proveta com graduação compatível. Para evitar a evaporação de solvente, o sistema de coleta foi mantido fechado. Um desenho esquemático da célula de filtração é mostrado na Figura 1.

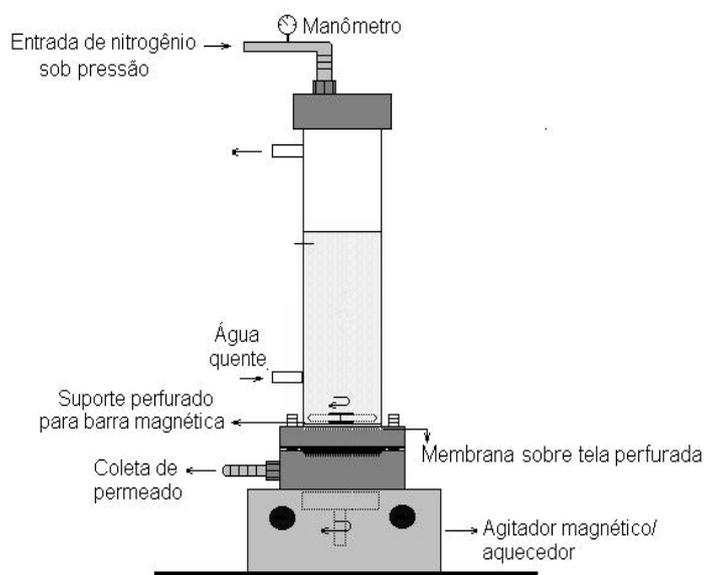


Figura 8. Célula de filtração utilizada nos ensaios com membranas poliméricas.

2.5 Condições de medida de fluxo e permeabilidade

Os fluxos de água, etanol e hexano em cada uma das membranas foram determinados conforme a seguinte condição operacional: a célula foi carregada com 200 mL de solvente e inicialmente realizou-se filtração durante 1 hora a 1 bar, para estabilização do sistema; procedeu-se ao aumento progressivo da pressão, mantendo-se as pressões de 3, 6, 9, 12, 15 e 18 bar durante o intervalo de 30 minutos cada. Os fluxos de permeado foram calculados a cada 10 minutos a uma

dada pressão. Assim, o fluxo de permeado em cada uma das pressões descritas foi considerado a partir da média das três medidas realizadas. Todos os ensaios foram realizados a 40°C e com agitação de 200 rpm. O valor da agitação foi determinado baseando-se nos dados fornecidos pelo manual do fabricante do agitador magnético utilizado nos experimentos, em que cada nível de agitação do equipamento (referente aos números 1 a 10), corresponde a uma rotação nominal específica, para fluidos com densidade inferior a 1 g/cm³. As membranas não sofreram nenhum tipo de pré-tratamento inicial.

No cálculo do fluxo considerou-se a quantidade obtida de permeado em litros, por m² de membrana por hora. Utilizou-se a relação $J = \Delta V / (A.t)$, onde ΔV corresponde ao volume de permeado acumulado (em litros), A é a área efetiva da membrana (m²) e t é o tempo de filtração (hora) (RENNER; SALAM, 1991). Os fluxos, portanto, foram expressos em (L.m⁻².h⁻¹).

Para o cálculo da permeabilidade foi escolhida a pressão de 12 bar e a mesma foi calculada através da relação $J_v = V / (A.t.P)$, onde V é o volume de permeado, A corresponde à área efetiva da membrana, t é o tempo de filtração e P é a pressão de trabalho (CHERYAN, 1998).

Utilizou-se cortes de membranas intactos para cada experimento e não ocorreu a reutilização dos mesmos. Os valores tabelados, referentes aos fluxos e permeabilidade aos solventes, correspondem a medidas de triplicatas de cortes das mesmas membranas.

3. RESULTADOS

3.1 Performance de filtração das membranas

Para todas as membranas estudadas, observou-se uma relação praticamente linear entre as variáveis pressão e fluxo de solvente. A Figura 2 ilustra os fluxos de solventes nas membranas AK, DK, DL e GH, respectivamente.

Os valores de fluxo correspondentes às triplicatas realizadas para cada membrana, bem como o desvio padrão associado, constam nas tabelas do apêndice.

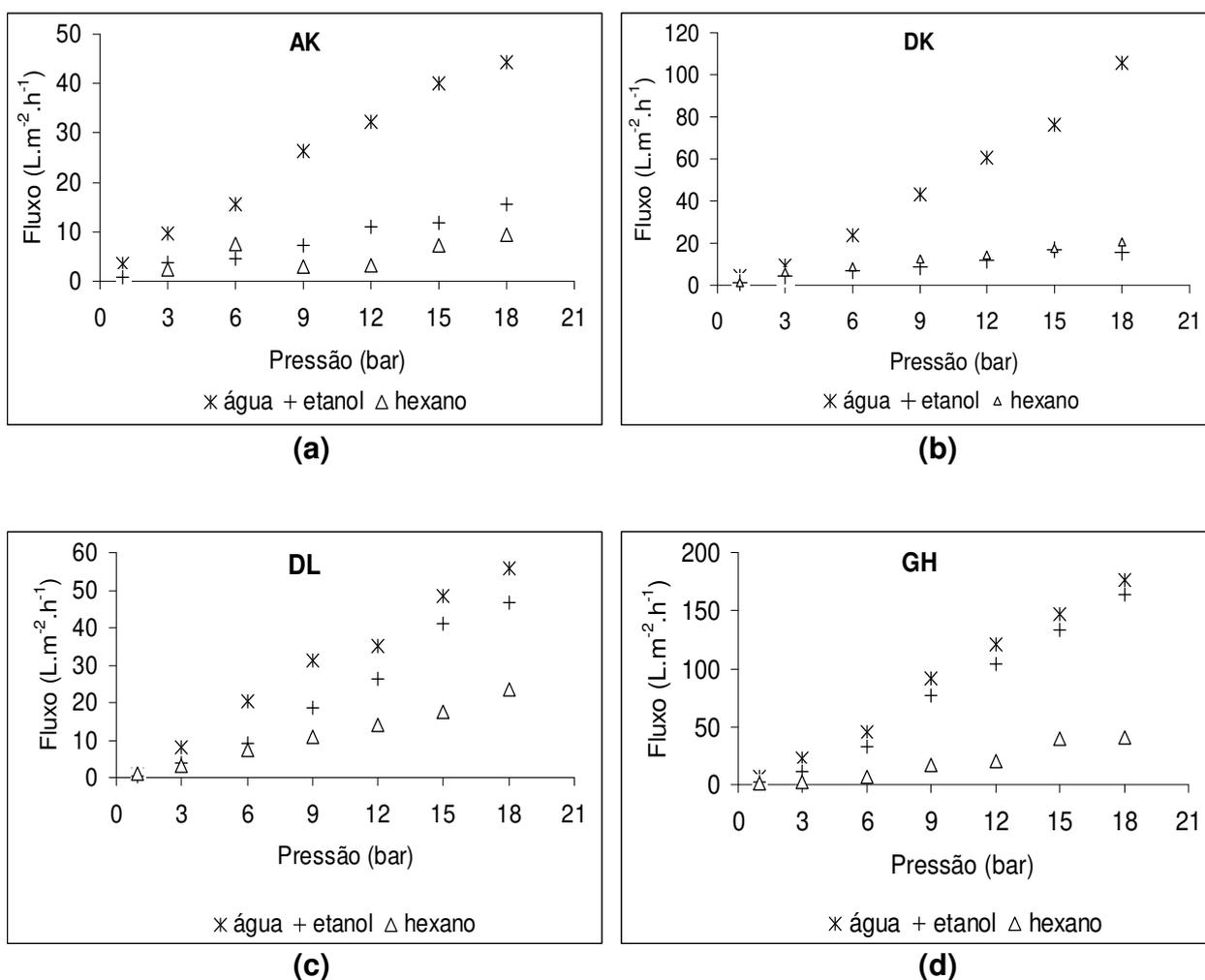


Figura 9. Fluxos de água, etanol e hexano nas membranas SEPA (Osmonics): (a) AK; (b) DK; (c) DL; (d) GH, a diferentes pressões de permeação, a 40°C e agitação de 200 rpm.

Nenhuma das membranas sofreu compactação na faixa de pressão estudada e com os solventes utilizados, com boas indicações de estabilidade. Segundo Sforça (1995), se a interação solvente-polímero for intensa, pode ocorrer imobilização do permeante na matriz polimérica (intumescimento), provocando

uma contração nos poros da membrana, o que resulta na diminuição do fluxo de permeado, verificada no processo de compactação. Quando a estrutura da membrana é mantida, o comportamento típico do fluxo de permeado é linear com o aumento da pressão, como observado neste trabalho.

Os maiores fluxos encontrados foram os relativos à água para todas as membranas. Observou-se que, em termos gerais, os fluxos de solventes mostraram-se: água > etanol > hexano, para as membranas AK, DL e GH. Para a membrana DK, os fluxos de etanol e hexano revelaram-se similares.

Os valores de fluxo mais altos foram verificados para a membrana GH, possivelmente devido à sua maior massa molar de corte em relação às demais membranas, fato que propicia menor resistência à transferência de massa.

As membranas DL e DK, embora apresentem características nominais de rejeição muito similares, apresentaram fluxos de água com magnitudes díspares. Os menores valores de fluxos, para todos os solventes, foram obtidos com a membrana AK, fato consistente com seu desempenho como membrana de osmose reversa. É possível verificar também que as membranas AK e DL apresentaram performances de filtração muito semelhantes em relação à água. Adicionalmente, observa-se grande proximidade entre os fluxos de água e etanol para as membranas DL e GH, enquanto que os fluxos de etanol e hexano encontram-se próximos para a membrana AK e praticamente iguais para a membrana DK.

As diferenças de comportamento entre as membranas quanto aos fluxos de solventes, acima citadas, podem ser avaliadas mediante a composição polimérica própria de cada membrana. A membrana AK possui como pele filtrante apenas poliamida, enquanto as demais membranas têm como camada ativa uma mistura entre poliamida e polissulfona, em proporções que variam segundo cada membrana e não informadas pelo fabricante. Portanto, como a permeação de um solvente também é função da composição química da pele filtrante e do estreitamento da rede polimérica, a variação nos teores e tipos de polímeros pode

explicar as maiores ou menores seletividades em relação a um determinado solvente.

Tais singularidades podem ser evidenciadas através da verificação das propriedades físico-químicas atribuídas aos polímeros constituintes das quatro membranas em questão. Poliamidas são produtos de reação entre diaminas primárias ou secundárias e ácidos dibásicos, em que o grupo estrutural de maior importância é representado pelo grupamento amida (— CONH —), que possui alta capacidade para formação de ligações de hidrogênio e confere caráter hidrofílico ao polímero (KESTING, 1985). A polissulfona consiste em um elastômero obtido a partir de sais fenólicos e diclorofenilssulfona, em proporções variáveis segundo a aplicação. Suas propriedades químicas são dependentes do número de grupos aromáticos presentes na estrutura, que podem ocasionar menor afinidade pela água e justificam sobremaneira seu uso com solventes orgânicos (BILLMEYER, 1984).

Portanto, os resultados obtidos evidenciam o caráter predominantemente hidrofílico das quatro membranas e que as mesmas podem apresentar propriedades diversas segundo as contribuições de cada um dos polímeros de composição. Portanto, a causa de diferentes desempenhos observados para as membranas em relação aos solventes poderia estar relacionada, primariamente, às diferenças percentuais entre a distribuição polimérica das mesmas. Além disso, é possível considerar que cada uma das membranas possa conter polímeros com características individuais, uma vez que a polimida e a polissulfona encontram-se disponíveis com grande variabilidade quanto às suas estruturas e propriedades químicas, permitindo aplicações específicas.

A observação dos gráficos da Figura 2, a despeito das características de massa molar de corte das membranas e fluxos associados, evidencia que maior hidrofiliabilidade está relacionada às membranas AK (devido à poliamida, hidrofílica) e DK e, em menor grau, às membranas DL e GH. Assim, é possível que estas últimas apresentem em suas composições maiores teores de polissulfona em

relação à membrana DK, o que poderia minimizar suas propriedades hidrofílicas. Adicionalmente, é possível que a fração polimérica correspondente à polissulfona, para a membrana DK, contenha em sua estrutura menor quantidade de grupos aromáticos, tornando-a mais hidrofílica.

Tsui e Cheryan (2004) reportaram o uso das membranas DK e GH na filtração de água e etanol. Os fluxos de etanol corresponderam a 15% e 27% dos fluxos obtidos com água, para as membranas DK e GH, respectivamente. Nas condições operacionais de 14 bar e 21°C, o fluxo de etanol para a membrana DK foi igual a 10 L/m²h e para a membrana GH, obteve-se fluxo próximo a 20 L/m²h. Estes valores revelaram-se inferiores aos obtidos neste trabalho, provavelmente devido a utilização de menor temperatura de trabalho. Os autores ressaltam o caráter hidrofílico das membranas utilizadas, mas não discutem acerca dos fenômenos envolvidos neste tipo de permeabilidade preferencial.

3.2 Permeabilidade e efeito das propriedades dos solventes

O desempenho das membranas em relação à permeação de cada um dos solventes pode ser mais facilmente verificado quando se utiliza o conceito de permeabilidade, que contempla o transporte de massa sob uma condição específica de pressão. A Figura 3 apresenta os valores de permeabilidade de cada membrana à água, etanol e hexano.

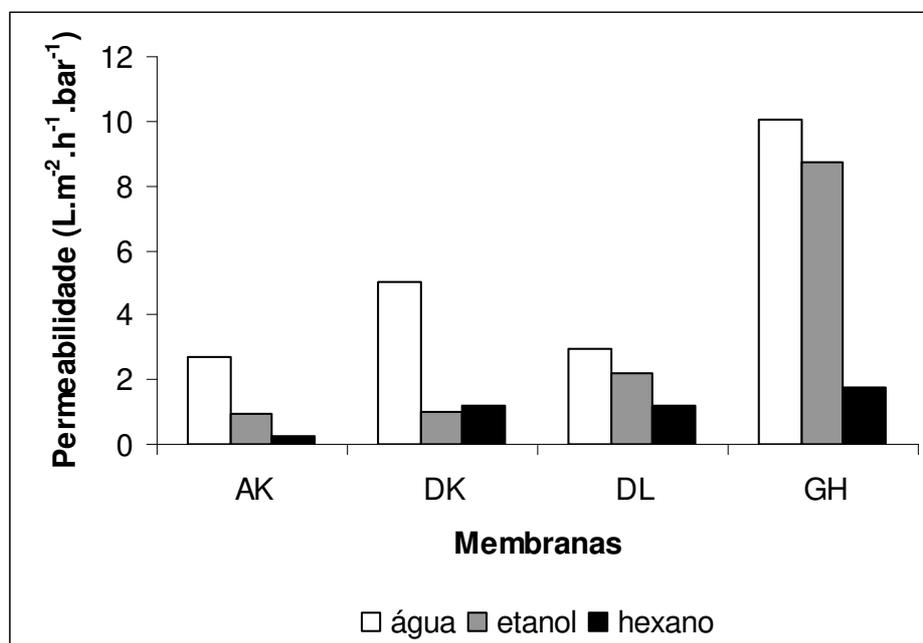


Figura 10. Permeabilidade das membranas SEPA AK, DK, DL e GH (Osmonics) à água, etanol e hexano, exibidas a 12 bar e 40°C.

Os valores de permeabilidade condizem com as características de resistência ao transporte de massa apresentadas pelas membranas: são menores para a membrana de osmose reversa, intermediários para as membranas de nanofiltração e maiores para a membrana de 1000 Da, que possui maior massa molar de corte. Isto também representa que os resultados práticos estão consistentes com as informações fornecidas pelo fabricante.

Os valores de permeabilidade também confirmam a permeação preferencial da água em detrimento do etanol e hexano. A permeabilidade ao hexano é consideravelmente baixa para todas as membranas, principalmente para a membrana AK. Contudo, a membrana GH ainda apresenta a melhor condição para o transporte de hexano, representando a melhor escolha para emprego em meio deste solvente. Entretanto, vale ressaltar que sua maior permeabilidade ao hexano (1,74 L/m².h.bar) também é função de maior massa molar de corte desta membrana quando comparada às demais.

É interessante observar que para a membrana AK, a única composta exclusivamente por poliamida, apresenta permeabilidade desfavorável ao hexano. Isto concorre para o aumento das dificuldades da aplicação de membranas de poliamida na presença deste solvente, apesar do fato de este polímero possuir notável resistência química ao hexano. As membranas AK e DK, por sua vez, exibem considerável permeabilidade preferencial à água, em detrimento dos demais solventes, o que evidencia suas propriedades hidrofílicas diferenciadas. Para as membranas DL e GH, no entanto, esta diferença revela-se menos pronunciada, podendo estar associada à menor hidrofílicidade das mesmas, como discutido anteriormente.

Dentre os parâmetros explorados para analisar a permeabilidade seletiva de uma membrana, é de extrema importância considerar os aspectos referentes ao solvente em questão. Segundo Machado, Hasson e Semiat (2000), a permeabilidade específica a um solvente depende em grande parte de suas propriedades físico-químicas.

Podemos analisar os resultados aqui obtidos através de contribuições de trabalhos de Bhanushali *et al* (2001). De acordo com estes autores, em uma membrana de ultra e microfiltração, é possível assumir com relativa segurança que o tamanho de poro da membrana é significativamente maior que o tamanho da molécula de solventes usualmente empregados, como água, etanol, metanol, hexano e acetona. Neste caso, o fator de controle do transporte de solventes seria basicamente a viscosidade dos mesmos. Em membranas de osmose reversa e nanofiltração, conhecidas como membranas densas, não há uma estrutura de poro bem definida. Logo, o transporte de solventes seria realizado principalmente por solubilidade e difusão e modulado por uma combinação de fatores, como exclusão estérica e forças de interação superficial (atração/repulsão) entre o polímero e o solvente. Desta forma, o volume molar assumiria o fator preponderante sobre a permeabilidade, em detrimento das forças viscosas. A água, com volume molar de $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$, poderia penetrar com mais facilidade na rede polimérica do que o etanol, com $58,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e igualmente, o etanol teria

preferência sobre o hexano, com $131 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Tabela 1). Ainda, conforme Bhanushali, Kloos e Bhattacharyya (2002), o processo de permeação de água é favorecido por sítios hidrofílicos e grupos carregados presentes no polímero. Todavia, os fluxos em sistemas não aquosos seriam consideravelmente menores, devido à limitada capacidade de formação de pontes de hidrogênio apresentada pelos álcoois e ausência destas ligações no caso de solventes orgânicos.

De acordo com estas considerações, é possível analisar o desempenho geral das quatro membranas. A hidrofiliabilidade das membranas e as propriedades físico-químicas dos solventes (notadamente o volume molar associado a cada um deles) consistiriam nos fatores responsáveis pela permeabilidade preferencial à água, seguida por etanol e hexano. Adicionalmente, nota-se que as membranas DL e GH apresentam maior permeabilidade relativa ao etanol. Apesar da possível menor hidrofiliabilidade das mesmas, deve-se considerar ainda que, uma vez que estas membranas possuem os maiores valores de massa molar de corte, a permeação das moléculas de etanol, que possuem volume molar menor que o hexano, pode ser favorecida.

A aplicação de membranas poliméricas em meio orgânico, portanto, deve considerar o desenvolvimento de novos materiais ou aditivos que, uma vez resistentes a solventes orgânicos, também possam propiciar características de hidrofobicidade tais que permitam maiores fluxos de permeado.

Neste sentido, fluxos de permeado adequados estão condicionados à possibilidade de aplicação da tecnologia de membranas em escala industrial, considerando estudos sobre a viabilidade de área de membrana exigida e a concomitante utilização de pressões que respeitem padrões de segurança característicos do processo de recuperação de solvente.

4. CONCLUSÕES

Este estudo permitiu verificar que o desempenho de membranas poliméricas disponíveis comercialmente (SEPA AK, SEPA DK, SEPA DL, SEPA GH –Osmonics, EUA), quanto aos fluxos de solventes pode ser considerado uma função da pressão, de propriedades específicas dos solventes e dos materiais constituintes das membranas. De forma geral, para as quatro membranas estudadas observou-se boa reprodutibilidade das medidas com os diferentes cortes utilizados. Os maiores fluxos foram detectados para água, seguida pelo etanol e hexano, evidenciando o caráter hidrofílico das mesmas. A membrana SEPA GH (1000Da, composta por polissulfona e poliamida) apresentou maior permeabilidade ao hexano, portanto uma maior possível aplicabilidade com este solvente. Não foi verificada, nas condições operacionais de 40°C e pressão máxima de 18 bar, a compactação das membranas com os solventes empregados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHANUSHALI, D. *et al.* Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.189, p.1-21, 2001.

BHANUSHALI, D.; KLOSS, S., BHATTACHARYYA, D. Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute-solute coupling. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.208, p.343-359, 2002.

BILLMEYER, F.W. Heterochain thermoplastics. In: **Textbook of Polymer Science**. Ed. BILLMEYER, F.W. 3th ed. Wiley – Interscience Publication. New York, p.407-431, 1984.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publ. Co., Illinois, 1998. 526p.

GUIZARD, C.; AYRAL, A.; JULBE, A. Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes. **Desalination**. Amsterdam, v. 147, p.275-280, 2002.

HAWLEY, G.G. **Condensed Chemical Dictionary**. New York: Litton Educational Publishing, Inc, 5thed. 1977. 957p.

JONSSON, C.; JONSSON, A.S. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.108, p.79-87, 1995.

KESTING, R.E. **Synthetic Polymeric Membranes: a Structural Perspective**. Second edition. Wiley-Interscience Publication, New York, 1985, p.106, 348p.

KIM, I. *et al.* Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.205, p.113-123, 2002.

MACHADO, D.R; HASSON, R.; SEMIAT, R. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part II. Transport model. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.166, p.63-69, 2000.

PAGLIERO, C.; *et al.* **Recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de girasol/hexano usando tecnología de membranas**. In: 4 °CONGRESSO IBERO- AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS. Florianópolis, SC, Brasil. Resumos, p.51. Editado por Petrus, J.C.C.; Porto, L.M. e Laurindo, J.B. Florianópolis, SC, 2003.

PAUL, D.R.; EBRA-LIMA, O.M. The mechanism of liquid transport through highly swollen polymeric membranes. **Journal of Applied Polymer Science**. Cleveland, v.15, p.2199-2210, 1970.

RAMAN, L.P.; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology. **Fett/Lipid**. Leinfelden, v.98, p.10-14, 1996.

RENNER, E.; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A ed. **Application of ultrafiltration in the industry**. London, Elsevier Science. Cap.2, p.7-29, 1991.

SFORÇA, M.L. **Membranas de poliamida para ultra e nanofiltração**. Campinas, 1995. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

TSUI, E.M.; CHERYAN, M. Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.237, p.61-69, 2004.

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**. Oxford, v.57, p.2511-2518, 2002.

YANG, X.J.; LIVINGSTON, A.G.; FREITAS DOS SANTOS, L. Experimental observations of nanofiltration with organic solvents. . **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.190, p.45-55, 2001.

APÊNDICE

Tabela 1. Medidas de fluxo de água, etanol e hexano, realizadas em triplicata, para membrana SEPA AK, a diferentes pressões de permeação e a 40°C.

Pressão (bar)	Fluxo 1 (L/m²h)	Fluxo 2 (L/m²h)	Fluxo 3 (L/m²h)	Média (L/m²h)	Desvio Padrão
Água					
1	3,67	3,92	2,7	3,43	0,64
3	9,1	9,8	10,5	9,8	0,70
6	14,98	15,01	17,02	15,67	1,17
9	25,93	26,9	26,43	26,42	0,49
12	31,74	33,11	32,02	32,29	0,72
15	40,77	38,62	40,37	39,92	1,14
18	43,34	44,07	45,82	44,41	1,27
Etanol					
1	0,76	0,81	0,5	0,69	0,17
3	3,24	3,38	4,81	3,81	0,87
6	4,55	4,92	4,63	4,7	0,19
9	6,89	6,52	8,25	7,22	0,91
12	11,12	9,24	12,58	10,98	1,67
15	11,36	10,99	12,87	11,74	1,00
18	15,79	15,92	15,3	15,67	0,33
Hexano					
1	----	----	----	----	----
3	0,44	0,36	0,94	0,58	0,31
6	1,59	1,98	3,87	2,48	1,22
9	2,74	2,66	3,39	2,93	0,40
12	3,77	3,44	2,12	3,11	0,87
15	8,04	7,71	5,91	7,22	1,15
18	9,58	8,36	10,23	9,39	0,95

Tabela 2. Medidas de fluxo de água, etanol e hexano, realizadas em triplicata, para membrana SEPA DK, a diferentes pressões de permeação e a 40°C.

Pressão (bar)	Fluxo 1 (L/m²h)	Fluxo 2 (L/m²h)	Fluxo 3 (L/m²h)	Média (L/m²h)	Desvio Padrão
Água					
1	3,62	4,03	4,98	4,21	0,70
3	9,11	9,19	9,87	9,39	0,42
6	22,14	22,67	26,17	23,66	2,19
9	42,34	41,09	45,66	43,03	2,36
12	62,89	61,93	57,1	60,64	3,10
15	77,41	76,33	75,22	76,32	1,10
18	104,2	103,29	109,52	105,67	3,37
Etanol					
1	1,62	1,22	1,27	1,37	0,22
3	4,99	3,97	3,88	4,28	0,62
6	6,03	6,24	8,85	7,04	1,57
9	8,34	8,66	9,4	8,8	0,54
12	12,31	11,26	11,65	11,74	0,53
15	17,93	16,61	15,29	16,61	1,32
18	15,12	15,98	15,91	15,67	0,48
Hexano					
1	0,43	0,61	1,9	0,98	0,80
3	5,44	6,03	6,68	6,05	0,62
6	8,26	8,76	9,38	8,8	0,56
9	11,79	12,07	13,13	12,33	0,71
12	14,14	15,04	14,32	14,5	0,48
15	17	17,62	17,67	17,43	0,37
18	19,88	19,98	21,25	20,37	0,76

Tabela 3. Medidas de fluxo de água, etanol e hexano, realizadas em triplicata, para membrana SEPA DL, a diferentes pressões de permeação e a 40°C.

Pressão (bar)	Fluxo 1 (L/m²h)	Fluxo 2 (L/m²h)	Fluxo 3 (L/m²h)	Média (L/m²h)	Desvio Padrão
Água					
1	1,11	0,97	0,11	0,73	0,54
3	7,75	9,33	7,04	8,04	1,17
6	21,42	19,78	19,55	20,25	1,02
9	30,33	30,29	33,25	31,29	1,70
12	34,86	35,94	34,86	35,22	0,62
15	47,74	49,91	47,64	48,43	1,28
18	57,12	56,18	54,01	55,77	1,60
Etanol					
1	0,13	0,28	0,13	0,18	0,09
3	3,2	2,77	5,13	3,7	1,26
6	8,69	9,13	9,84	9,22	0,58
9	17,32	18,54	20,84	18,9	1,79
12	25,88	27,31	26,07	26,42	0,78
15	40,13	39,18	43,96	41,09	2,53
18	47,72	46,63	45,66	46,67	1,03
Hexano					
1	1,4	0,82	0,57	0,93	0,43
3	2,99	3,73	2,61	3,11	0,57
6	6,88	7,12	8,02	7,34	0,60
9	12,01	10,03	10,54	10,86	1,03
12	14,96	13,38	13,93	14,09	0,80
15	16,66	17,52	18,65	17,61	1,00
18	21,09	22,42	26,93	23,48	3,06

Tabela 4. Medidas de fluxo de água, etanol e hexano, realizadas em triplicata, para membrana SEPA GH, a diferentes pressões de permeação e a 40°C.

Pressão (bar)	Fluxo 1 (L/m²h)	Fluxo 2 (L/m²h)	Fluxo 3 (L/m²h)	Média (L/m²h)	Desvio Padrão
Água					
1	5,95	6,12	7,04	6,37	0,59
3	21,96	22,02	23,46	22,48	0,85
6	43,44	46,13	45,52	45,03	1,41
9	92,72	93,44	89,81	91,99	1,92
12	124,12	122,17	114,76	120,35	4,94
15	144,79	145,18	150,31	146,76	3,08
18	177,93	178,48	171,95	176,12	3,62
Etanol					
1	1,94	2,38	2,16	2,16	0,22
3	9,56	10,99	12,03	10,86	1,24
6	31,12	32,34	36,05	33,17	2,57
9	75,2	77,44	76,32	76,32	1,12
12	102,13	105,25	106,12	104,5	2,10
15	132,9	134,77	133,01	133,56	1,05
18	168,92	163,65	160,57	164,38	4,22
Hexano					
1	0,72	0,83	1,39	0,98	0,36
3	1,93	1,84	2,38	2,05	0,29
6	7,73	6,92	7,37	7,34	0,41
9	15,81	16,55	17,83	16,73	1,02
12	21,99	19,32	21,21	20,84	1,37
15	38,14	39,66	41,09	39,63	1,48
18	40,48	41,19	41,6	41,09	0,57

CAPÍTULO 4

RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE EM MISCELAS ÓLEO DE SOJA/HEXANO: EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO

Artigo que será enviado para revista Journal of Food Engineering

RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE EM MISCELAS ÓLEO DE SOJA/HEXANO: EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO

RESUMO

Os processos de separação com membranas podem ser utilizados na recuperação do solvente empregado na extração de óleos vegetais comestíveis, com o intuito de substituir ou complementar parte das etapas envolvidas no método convencional (baseado em um sistema de destilação multi-estágio), viabilizando a redução do custo energético associado ao processo. A aplicação desta tecnologia pode ser efetuada logo após a extração do óleo, resultando no óleo bruto para posterior refino; ou, sob a perspectiva do emprego mais abrangente das separações por membranas no processamento de óleos, após a degomagem da miscela pelo processo de ultrafiltração. Neste último caso, há que se considerar a presença de baixos teores de fosfolipídios na alimentação, responsáveis pela formação de micelas reversas em meio de hexano, que por sua vez, podem agregar óleo por oclusão ou formarem depósitos na superfície da membrana, interferindo em suas propriedades de retenção. Os objetivos deste trabalho foram a seleção de uma membrana polimérica para a dessolventização de misturas óleo de soja/hexano e a avaliação do efeito do teor de fósforo na alimentação sobre suas características de retenção e fluxo de permeado. As seguintes condições operacionais foram mantidas em todos os experimentos: mistura óleo/hexano com concentração de óleo igual a 20% (m/m), 30 bar, 40°C e agitação igual a 300 rpm, com as filtrações finalizadas a fator de concentração (F_c) igual a 2. O teor de fósforo na alimentação não exerceu efeito significativo no percentual de retenção de óleo, entretanto teve efeito negativo sobre o fluxo de permeado. Foi possível reter 40% de óleo nestas condições. Membrana de poliamida/polissulfona de 1000 Da (Osmonics) apresentou-se inerte ao hexano e fluxos na faixa de $19,02 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ foram observados.

1. INTRODUÇÃO

O processo de produção de óleos vegetais requer a utilização de um solvente como meio de extração, originando uma miscela óleo/solvente que deve ser posteriormente submetida a um complexo processo de destilação para obtenção do óleo bruto livre de solvente. As técnicas de separação por membranas apresentam-se como uma alternativa tecnológica interessante para substituir parte das etapas envolvidas no método convencional. A principal vantagem no uso desta tecnologia é a redução do custo energético associado ao processo (PAGLIERO *et al.*, 2003). Estima-se que cerca de $2,1 \cdot 10^{12}$ KJ/ano podem ser economizados através de um sistema baseado na separação por membranas (KOSEOGLU; LAWHON; LUSAS, 1990).

A quase totalidade dos processos utiliza hexano como solvente. A separação óleo-solvente é usualmente realizada por destilação em um sistema multi-estágio, que requer quantidades de energia consideráveis, pois envolve mudança de fase do solvente (RAMAN; CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1996).

Membranas de osmose reversa e nanofiltração têm sido utilizadas, em escala laboratorial, na recuperação do solvente da miscela. No entanto, as membranas devem resistir à ação dos solventes e apresentar alta rejeição de óleo (KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990). Segundo Iwama (1987), a aplicação de membranas poliméricas para uso orgânico requer estabilidade química e física frente ao hexano e a temperaturas em torno de 50 – 60 °C. Materiais como poliamida aromática, imida aromática, polifluoreto de vinilideno (PVDF) e politetrafluoretileno podem ser adequados.

A viabilidade da separação do óleo e hexano através do uso de membranas ocorre devido à suas características e propriedades. Triacilgliceróis possuem peso molecular aproximado de 900 g/mol, enquanto o peso molecular do hexano é de 86 g/mol. Os tamanhos moleculares dos triacilgliceróis em meio de hexano e do

próprio hexano são estimados em 16,2 e 7,5 Å, respectivamente. Além disso, a difusividade do hexano é superior à difusividade do óleo de soja e a razão entre elas torna-se maior com a redução do tamanho de poro (WU; LEE, 1999).

Koseoglu, Lawhon e Lusas (1990), reportaram o uso de membranas de nano e ultrafiltração, visando a separação de óleo bruto de algodão (25 % p/p) em mistelas contendo hexano, etanol e isopropanol como solventes. Foram testadas membranas de polissulfona, polímeros fluoretados, poliamida e acetato de celulose, com massa molar de corte variando entre 150 e 1000 Da. Somente as membranas de poliamida (OSMO Sepa O, OSMO 192T-89, OSMO 192T-O, Osmonics) mostraram-se estáveis ao hexano. A melhor performance foi obtida com a membrana OSMO 192T-89, com peso molecular de corte entre 300 – 400 Da, fluxo de 7,14L/m²h e 21,6 % de óleo no permeado.

Wu e Lee (1999) utilizaram membranas cerâmicas porosas para ultrafiltração de miscela de óleo de soja/hexano, baseando-se nas diferentes difusividades entre o hexano e o óleo. Utilizou-se óleo bruto de soja/hexano com 33 % de óleo, sem nenhum pré-tratamento. Realizou-se filtração tangencial, com um disco de membrana com diâmetro de poros de 0,02 µm e espessura aproximada de 0,1 µm. As melhores condições de separação encontradas foram com pressão transmembrana igual a 4 Kg/cm² e velocidade de agitação de 120 rpm. A concentração do óleo de soja decresceu de 33 % na alimentação para 27 % no permeado isto é, 20 % de rejeição. Os resultados sugerem que poros menores são essenciais para a eficiência da separação; contudo, o fluxo torna-se ainda mais baixo com a redução dos poros, implicando na necessidade de uma grande área de superfície de membrana. Deve-se observar que o diâmetro de poro considerado não é eficaz para a separação óleo/hexano, uma vez que encontra-se em uma faixa de tamanho muito superior em relação às moléculas a serem separadas.

A aplicação da tecnologia de membranas para separação óleo/solvente na miscela pode ser efetuada logo após a extração do óleo, resultando no óleo bruto

para posterior refino. Neste sentido, Koseoglu e Engelgau (1990), propõem um processo combinado para a recuperação do hexano, aliando a utilização de membranas e a destilação convencional. O emprego da nanofiltração forneceria uma corrente rica em hexano, que seria enviada ao extrator de óleo, além de uma corrente rica em óleo, que poderia ser processada por destilação para recuperação do hexano restante. No entanto, esta opção pode ter como conseqüência baixos fluxos de permeado, devido à alta viscosidade do óleo bruto.

Alternativamente, a recuperação do solvente através de membranas pode ser realizada após a degomagem da miscela pelo processo de ultrafiltração, de forma que seja obtido óleo degomado isento de hexano. Os fosfolipídios presentes em óleos vegetais brutos consistem em surfactantes naturais, originando miscelas com massa molar de corte de 20.000 Daltons ou mais, facilitando a separação por filtração (GUPTA, 1997). Segundo Snape e Nakajima (1996), a miscela óleo/hexano, previamente degomada a partir da ultrafiltração, poderia ser alimentada em um processo de nanofiltração, visando máxima recuperação do solvente, sendo o restante separado através de destilação.

Neste sentido, embora a etapa de degomagem através de membranas de micro e ultrafiltração encontre-se relativamente fundamentada na literatura pertinente, praticamente não existem trabalhos sobre a dessolventização da miscela obtida após este processo, ou seja, com óleo contendo baixos teores de fosfolipídios. Sabe-se que as micelas formadas podem agregar moléculas de triacilgliceróis, ácidos graxos e pigmentos, mediante o processo de oclusão (LIN; RHEE; KOSEOGLU, 1997). Além disso, a deposição de micelas reversas na superfície de uma membrana pode alterar suas propriedades de retenção, através da formação de uma camada que funciona como membrana secundária (KIM *et al.*, 2002). Portanto, questiona-se se a presença de baixos teores de fosfolipídios na alimentação, no processo de dessolventização por membranas, poderia possibilitar maiores retenções de óleo, maximizando a recuperação do hexano.

Os objetivos deste trabalho constam de:

- ✓ Seleção de uma membrana polimérica para estudos subseqüentes sobre a recuperação de solvente em misturas óleo/hexano, mediante suas características de fluxo;
- ✓ Avaliação do efeito do tipo de alimentação sobre o fluxo de permeado e retenção de óleo, através da utilização de misturas de diferentes naturezas: contendo apenas óleo de soja refinado ou óleo de soja previamente degomado por ultrafiltração (com baixos teores de fosfolipídios).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria prima

Para a composição das misturas óleo/solvente utilizou-se:

- ✓ Óleo de soja refinado, adquirido em comércio local;
- ✓ Amostras de óleo de soja previamente degomado através de ultrafiltração em membrana cerâmica de alumina, com as seguintes características: 19 canais, 1 m de comprimento, diâmetro de poro igual a $0,01\mu\text{m}$ e área de permeação de $0,20\text{ m}^2$. Foram utilizados permeados obtidos por Soares (2004), com os seguintes teores de fósforo: 4,3 ; 17,5 e $49,6\text{ mg.kg}^{-1}$.
- ✓ Hexano comercial da marca Synth.

2.2 Membranas

Foram utilizadas quatro diferentes membranas poliméricas planas, produzidas pela Osmonics (EUA). Suas especificações constam da Tabela 1.

Tabela 1. Membranas utilizadas nos ensaios de filtração.

DESCRIÇÃO	CLASSE	CARACTERÍSTICAS	POLÍMERO(S)
SEPA AK	OR	99% rejeição NaCl	Poliamida
SEPA DK	NF	98% rejeição MgSO ₄ (300 Da)	Poliamida/polissulfona
SEPA DL	NF	96% rejeição MgSO ₄ (500 Da)	Poliamida/polissulfona
SEPA GH	NF/UF	1000 Da	Poliamida/polissulfona

OR: osmose reversa; NF: nanofiltração; UF: ultrafiltração.

As membranas foram fornecidas no formato de folhas com dimensões de 0,30m x 0,30m. Para a realização dos experimentos, utilizaram-se cortes de membranas referentes a circunferências com 0,036m de diâmetro. A face opaca das membranas corresponde ao tecido de suporte, que deve estar voltada para baixo, sem contato direto com a alimentação. As proporções de poliamida e polissulfona presentes nas membranas SEPA DK, SEPA DL e SEPA GH não são fornecidas pelo fabricante.

2.3 Equipamentos utilizados nos experimentos

- ✓ Célula de filtração, composta pelos seguintes acessórios: célula de filtração com capacidade de 200mL, banho termostaticado, manômetro (1-40 bar) e cilindro de nitrogênio;
- ✓ Banho térmico Lauda Modelo MGW (-20 a 120°C), com precisão $\pm 0,1^\circ\text{C}$;
- ✓ Rotoevaporador Fisatom;
- ✓ Agitador magnético IKA Werke RCT (100 – 1000rpm).
- ✓ Metalizador Polaron SC 7620, com taxa de recobrimento de ouro de 0,5 angstroms/segundo.
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 440i com detector Oxford Modelo 7060.

2.4 Metodologia de filtração

As filtrações das misturas foram realizadas em uma célula de filtração com capacidade de 200 mL, acoplada a manômetro (1-40 bar) e cilindro de nitrogênio. A área efetiva de membrana e o diâmetro da célula corresponderam a $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e 0,036m, respectivamente. A célula foi disposta sobre um agitador magnético e uma barra magnética foi colocada no interior para realizar a agitação, com o objetivo de simular filtração tangencial. A temperatura do sistema foi mantida constante através de um banho termostaticado com recirculação de água. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio e a pressão requerida foi aplicada através do ajuste do regulador de pressão do cilindro de nitrogênio. O permeado foi coletado através de um bocal localizado na parte inferior da célula, em proveta com graduação compatível. Para evitar a evaporação de solvente, o sistema de coleta foi mantido fechado. Um desenho esquemático da célula de filtração é mostrado na Figura 1.

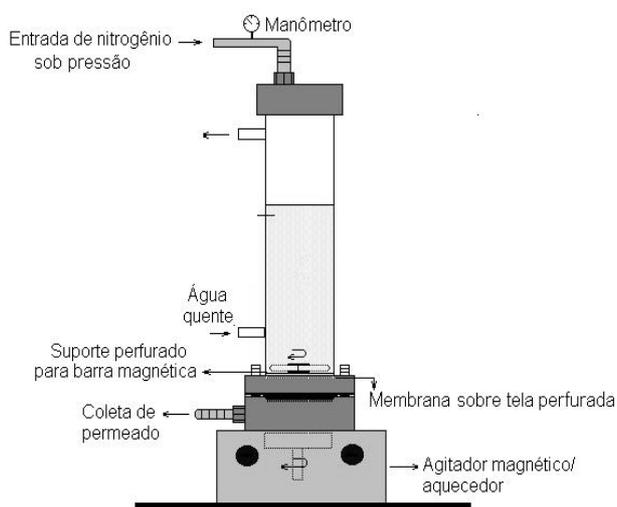


Figura 11. Célula de filtração utilizada nos ensaios experimentais.

2.5 Definição dos parâmetros de processamento

2.5.1 Temperatura

De acordo com trabalhos anteriores realizados por Hasegawa (2000), reforçando Iwama (1987), a temperatura de 50°C fornece melhor fluxo para óleos vegetais. Segundo Lin, Rhee e Koseoglu (1997), deve-se utilizar uma temperatura que seja inferior ao ponto de ebulição do solvente, que neste caso é próximo de 70°C. Devido à volatilidade do hexano, capaz de acarretar aumento indesejável de pressão no interior da célula, a temperatura de filtração foi mantida em 40°C em todos os experimentos realizados.

2.5.2 Agitação

Segundo Wu e Lee (1999), sistemas contendo óleo/hexano podem ter acréscimo no fluxo de permeado em valores de agitação superiores a 120 rpm, devido à minimização da concentração por polarização. De acordo com Kim *et al.*, agitação superior a 150 rpm deve ser considerada. Agitação constante e igual a 300 rpm foi utilizada em todos os experimentos, simulando filtração tangencial. O valor da agitação foi determinado baseando-se nos dados fornecidos pelo manual do fabricante do agitador magnético utilizado nos experimentos, em que cada nível de agitação do equipamento (referente aos números 1 a 10), corresponde a uma rotação nominal específica, para fluidos com densidade inferior a 1 g/cm³.

2.5.3 Fator de concentração (Fc)

O fator de concentração quantifica a redução do volume de miscela da alimentação atingida pela filtração. É calculada como a razão entre a massa inicial de miscela e a massa final de concentrado: $F_C = M_A/M_R$, onde M_A = massa de miscela na alimentação e M_R = massa de miscela no retentado. Com exceção dos testes para seleção da membrana de estudo, em todos os demais experimentos a alimentação foi concentrada 2 vezes ($F_C=2$).

2.5.4 Concentração da alimentação

Após a extração por solvente, a miscela contém cerca de 25-30% de óleo (KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990). De acordo com Kim *et al.* (2002), quanto maior o teor de óleo, maior será a viscosidade da miscela, o que acarreta pronunciada diminuição no fluxo de permeado. Devido ao caráter exploratório deste trabalho, a concentração das mistelas foi mantida em 20% de óleo (m/m).

2.5.5 Pressão de trabalho

Quanto maior a pressão utilizada, maior o fluxo obtido na nanofiltração. Existe uma limitação operacional de pressão máxima de 40 bar na célula de filtração. Optou-se, portanto, por manter pressão de 30 bar em todos os experimentos.

2.6 Pré-tratamento das membranas

Segundo Van der Bruggen, Geens e Vandecasteele (2002), a imersão de membranas poliméricas em hexano pode causar um efeito de agrupamento dos sítios hidrofóbicos e hidrofílicos presentes na camada ativa. Desta forma, membranas hidrofílicas podem ter essa propriedade reduzida. Ainda, de acordo com Snape e Nakajima (1996), o pré-tratamento de uma membrana com o solvente de trabalho pode evitar o colapso de seus poros quando sob o efeito da pressão, além de proporcionar aumento no fluxo de permeado. As membranas foram imersas em hexano puro durante 24 horas, anteriormente a todas as filtrações realizadas.

2.7 Seleção da membrana

Para os testes seletivos foram realizadas filtrações (em triplicata) de miscela composta por óleo de soja refinado e hexano (20% m/m) para cada

membrana descrita na Tabela 1. A célula foi carregada com 100g de miscela. A pressão foi mantida em 30 bar em todos os experimentos. Os fluxos de miscela foram monitorados e os experimentos foram finalizados quando atingido o tempo de 2,5 horas.

2.8 Experimentos com a membrana GH

Os experimentos com a membrana selecionada (GH – 1000Da) foram realizados com o intuito de verificar a influência do tipo de alimentação sobre o fluxo de permeado e retenção do óleo. Para isso, utilizou-se mistelas conforme descrito abaixo:

- ✓ Mistelas compostas por óleo de soja refinado, com filtrações em triplicata;
- ✓ Mistelas compostas por óleo de soja degomado por ultrafiltração, segundo descrição na Tabela 2. Estes experimentos foram realizados em duplicata para cada uma das amostras.

O teor de fosfolipídios no óleo degomado pode ser expresso através da relação: % Fosfolipídios = Teor de Fósforo x Fator, onde se considera o teor de fósforo em porcentagem (%) e o valor numérico para o fator é igual a 30. (ERICKSON, 1995).

Tabela 2. Amostras de óleo de soja (degomado por ultrafiltração) utilizadas nos experimentos.

Óleo degomado	Teor de fósforo (mg.kg ⁻¹)
A	4,3
B	17,5
C	49,6

Fonte: Soares (2004)

Para que a capacidade de filtração da membrana fosse maximizada, esta foi colocada na célula de filtração e procedeu-se à filtração de hexano puro, nas seguintes condições operacionais: 1 hora a 10bar, 1 hora a 20 bar e 1 hora a 30 bar. Esta filtração preliminar foi realizada seguindo recomendações do próprio fabricante, visando evitar compactação da membrana e colapso dos poros por utilização de pressões iniciais demasiadamente altas.

Após esta filtração, a célula foi carregada com 100g de miscela e os experimentos foram finalizados a $F_c=2$. Para cada experimento utilizou-se uma membrana intacta.

No cálculo do fluxo considerou-se a quantidade obtida de permeado em litros, por m^2 de membrana por hora. Utilizou-se a relação $J = V/(A.t)$, onde V corresponde ao volume de permeado acumulado (em litros), A é a área efetiva da membrana (m^2) e t é o tempo de filtração (hora) (RENNER; SALAM, 1991). Os fluxos, portanto, foram calculados a partir do volume de permeado acumulado, a cada 10 minutos durante as duas primeiras horas de filtração e, subseqüentemente, a cada 30 minutos até que fosse atingido o fator de concentração 2 ($F_c=2$), e estão expressos em (L/m^2h).

2.9 Parâmetros de desempenho da membrana GH

O controle dos teores de óleo e solvente no permeado e retentado foi realizado através de gravimetria, com pesagem inicial destas frações seguida de evaporação de todo o hexano (rotoevaporador) e manutenção subsequente das amostras em estufa a $100^\circ C$ por duas horas, para eliminação de quaisquer resíduos de solvente. Após o resfriamento das amostras em dessecador, estas foram novamente pesadas, de forma a determinar a retenção de óleo.

O coeficiente de retenção do óleo (%R) foi calculado como:

$$\% R = [(C_{al} - C_{per}) \cdot 100] / C_{al} , \quad (1)$$

onde C_{al} e C_{per} são os teores de óleo na alimentação e permeado, respectivamente, a um dado fator de concentração.

2.10 Análise estatística

Os percentuais de retenção de óleo obtidos nos experimentos foram analisados estatisticamente, por Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey para determinação de diferença significativa ($p \leq 0,05$), utilizando-se o programa Statistica 5.5.

2.11 Análise microscópica

Esta é uma técnica muito utilizada no estudo da morfologia de membranas, pois permite uma caracterização rápida e precisa da superfície. A área a ser analisada é bombardeada por um fino feixe de elétrons de alta voltagem, e como resposta, radiações são emitidas e captadas, as quais fornecem informações sobre natureza da amostra.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para verificação da deposição de solutos na superfície da membrana selecionada, segundo o exame de amostra de um corte de membrana intacta e de amostra de um corte da membrana utilizada na filtração de miscela contendo o óleo degomado C.

A preparação das amostras para microscopia eletrônica de varredura requer a secagem das mesmas, pois a presença de água pode interferir no procedimento de análise. Amostras das membranas foram recortadas nas dimensões de 0,07 x 0,07 cm e mantidas em estufa a 60°C por 48 horas. Após este tratamento, foram acondicionadas em dessecador.

Como as membranas deste trabalho são preparadas a partir de materiais poliméricos, portanto, maus condutores de elétrons, foi necessário fazer uma metalização das amostras. Para isso, as amostras já recortadas das membranas

foram fixadas em um porta amostras com diâmetro de 1cm e colocadas em um metalizador onde foi aplicado vácuo de 2.10^{-2} Pa com subsequente recobrimento da superfície com uma fina camada de ouro (espessura de 92 angstroms). Em seguida, as amostras preparadas foram analisadas em microscópio.

3. RESULTADOS

3.1 Seleção da membrana

Os testes seletivos das membranas, a princípio, deveriam avaliar a performance de cada uma das membranas quanto à suas capacidades de retenção de óleo. No entanto, os fluxos obtidos com as membranas DK e DL em ensaios preliminares, com mistelas óleo de soja refinado/hexano, mostraram-se extremamente baixos, dificultando a imposição de um fator de concentração específico. Além disso, os baixos fluxos de permeado e conseqüentemente o longo tempo de filtração requerido resultaram em grandes perdas de hexano por evaporação, inviabilizando balanços de massa corretos. Para a membrana AK, absolutamente, não ocorreu filtração de miscela nos testes preliminares e a possibilidade de sua utilização foi descartada. Este fato pode estar relacionado ao fato de que esta é uma membrana de osmose reversa e portanto, com características de poro inadequadas à filtração dos componentes da alimentação.

Assim, para que o fluxo de miscela em cada membrana pudesse ser nominalmente confirmado, estes foram monitorados durante 2,5 horas, em triplicata, para as membranas DK, DL e GH.

Os fluxos (correspondentes à média dos valores obtidos em triplicata) de permeado para miscela óleo de soja refinado/hexano (20%*m/m*) para as membranas estudadas são apresentados na Figura 2.

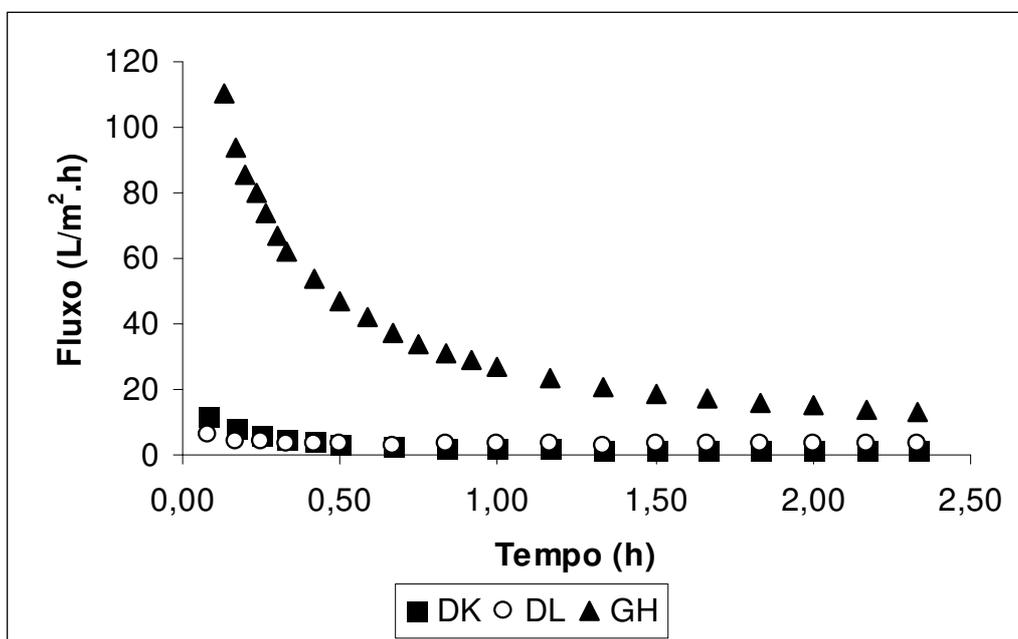


Figura 12. Fluxos de permeado para as membranas DK, DL e GH, com miscela óleo de soja refinado/hexano (20%*m/m*), a 30 bar, 40°C e 300 rpm. Filtrações finalizadas a 2,5 horas.

Os fluxos de permeado ao final das filtrações que constam na Figura 2 foram, em média, iguais a 1,22; 3,61 e 19,02 L/m².h, correspondendo aos fatores de concentração atingidos de 1,02; 1,03 e 1,45, para as membranas DK, DL e GH, respectivamente. Logo, devido à sua característica de melhor fluxo, a membrana GH foi selecionada para os estudos subseqüentes.

Os baixos fluxos obtidos com as membranas DK, DL e o fluxo nulo com a membrana AK refletem que membranas de tamanho de poro muito reduzido, como aquelas destinadas à osmose reversa, podem mostrar-se inadequadas a perspectivas industriais na área de tecnologia de óleos.

3.2 Experimentos com a membrana GH

3.2.1 Efeito da alimentação sobre o fluxo de permeado

Através da Figura 3 pode-se verificar a performance de filtração da membrana GH referente às diferentes alimentações utilizadas. Os valores (médios) de fluxos determinados quando atingido o fator de concentração 2 corresponderam a 21,01 L/m²h; 20,39 L/m²h; 11,00 L/m²h e 8,3 L/m²h, para as mistelas contendo óleo refinado e os óleos A, B e C, respectivamente.

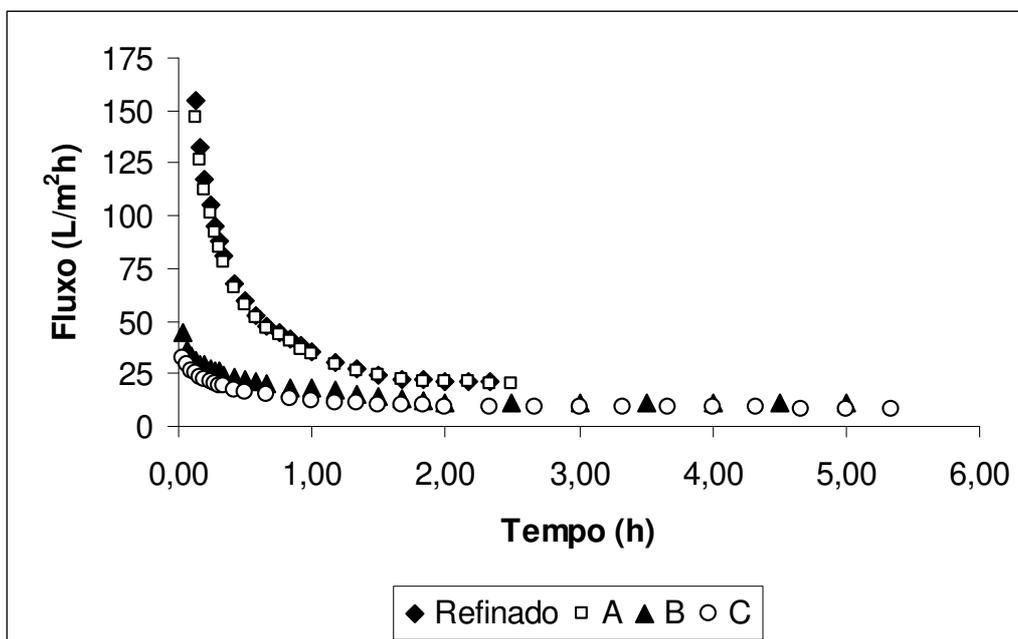


Figura 13. Curvas de permeado de mistelas compostas por óleo refinado e óleos degomados A, B e C (20%*m/m*) a $F_c=2$. Condições: 30 bar, 40°C e 300rpm. Membrana Osmonics SEPA GH (1000 Da).

As diferenças encontradas entre os valores de fluxo de permeado, observando-se que as condições operacionais foram idênticas em todos os experimentos, podem ser explicadas mediante as diferentes proporções de solutos (fosfolipídios) em cada tipo de alimentação e em relação aos fenômenos responsáveis pelo acréscimo na resistência à transferência de massa, representados principalmente pela formação da camada gel e colmatagem.

Segundo Cheryan (1998), o fluxo de permeado é inversamente proporcional à viscosidade da alimentação. O acréscimo de solutos na alimentação concorre para o aumento de sua viscosidade e densidade, justificando menores fluxos de permeado. Hafidi, Pioch e Ajana (2003) estudaram a permeação de óleo de girassol refinado em membranas de micro e ultrafiltração, poliméricas e cerâmicas. A adição de pequenas quantidades de fosfolipídios ao óleo refinado, em teores de 0,2 a 1%, resultou em um aumento na resistência ao fluxo entre 60 a 130%.

Pode-se observar que as curvas referentes as misturas com óleo refinado e com o óleo degomado A apresentam similaridade, o que evidencia que o teor de fósforo igual a $4,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ praticamente não contribui para alterações no fluxo de permeado. Quando o teor de fósforo é aumentado para $17,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, entretanto, o tempo de filtração para que seja atingido o fator de concentração 2 é duplicado. Contudo, entre as misturas com teores de fósforo iguais a $17,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $49,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ não se verificam diferenças significativas de fluxos. Experimentos que contemplem mistura contendo óleo degomado com teores de fósforo entre 5 mg.kg^{-1} e 20 mg.kg^{-1} poderiam colaborar para a análise do comprometimento do fluxo de permeado em função do teor de fósforo na alimentação, visando a determinação do máximo teor de fósforo que não incorra em substancial diminuição do transporte de massa através da membrana.

Além da variabilidade entre as concentrações de solutos da alimentação, como já discutido anteriormente, é possível analisar tal comportamento sob o aspecto da formação de misturas em meio de hexano. De acordo com Wu e Lee (1999), mesmo pequenas quantidades de fosfolípidios no óleo podem acarretar a formação de micelas reversas, que, pelo efeito da pressão, tendem a se acumular na superfície da membrana com conseqüente diminuição no fluxo de permeado. No entanto, a formação das micelas ocorre somente acima de uma determinada concentração de monômeros denominada concentração crítica da micela (CMC). O seu tamanho é definido de acordo com sua massa molar e entende-se ainda que está relacionada com a massa molar dos fosfolípidios e com o número de monômeros utilizados para formá-la (PARDUN, 1988).

Estudos aprofundados conduzidos por Hancer *et al.* (2002) tiveram como objetivo determinar a concentração crítica da micela (CMC) em sistemas compostos por óleo de soja e hexano (30%*m/m*), ou seja, o teor de fósforo necessário para que os monômeros em solução iniciem a formação de micelas. A partir de óleo de soja refinado e fosfolípidios adicionados em crescentes concentrações, determinou-se que o teor de fósforo mínimo igual 20 mg.kg^{-1} é necessário para que ocorra a formação de micelas (embora com baixo nível de

agregação) em tais sistemas. Entretanto, os autores ressaltam que este valor deve estar associado a um meio totalmente anidro, pois a presença de água reflete no aumento da CMC.

Desta forma, é possível considerar que o teor de fósforo igual a $4,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ seria insuficiente para formação de micelas e os fosfolipídios poderiam estar distribuídos apenas como monômeros, justificando, portanto, a semelhança entre as alimentações compostas pelo óleo refinado e pelo óleo degomado A.

Através da observação das curvas na Figura 3, verifica-se um declínio pronunciado do fluxo de permeado com o tempo, típica dos processos com membranas. De acordo com Sablani *et al.* (2001) este decréscimo é ocasionado por fenômenos que limitam o transporte de massa, como a polarização por concentração e subsequente formação da camada gel. A polarização por concentração se estabelece rapidamente, provocando uma queda acentuada do fluxo de permeado nos instantes iniciais da filtração, devido ao aumento da concentração de macromoléculas na superfície da membrana. A partir desta fase, uma situação de equilíbrio ocorre quando a concentração de partículas próximas à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade, ocorrendo a formação de uma camada de gel, devido à precipitação por supersaturação de macromoléculas e ocasionando uma resistência adicional ao fluxo de permeado (SABLANI *et al.*, 2001). A Figura 4 ilustra o declínio característico no fluxo de permeado no processo de filtração com membranas.

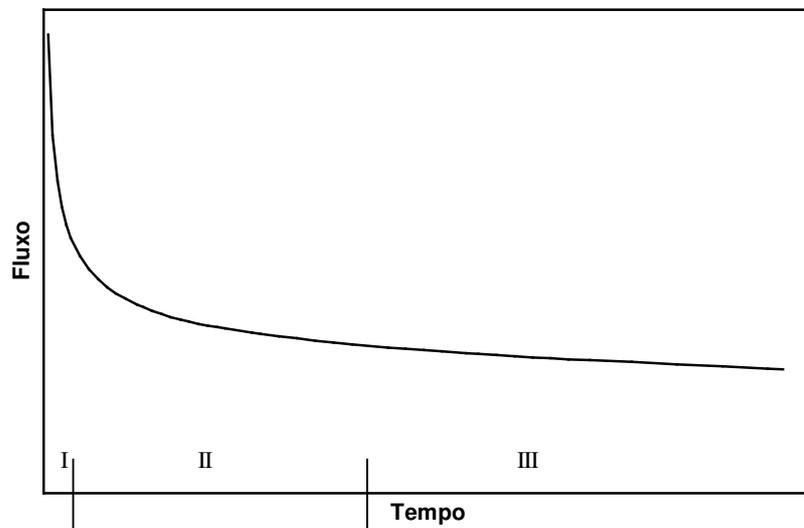


Figura 4. Estágios do declínio do fluxo de permeado durante o processo de filtração com membrana. I - polarização por concentração; II - formação da camada de gel; III - consolidação da camada de gel. Fonte: Marshall; Daufin (1995).

Mediante estes conceitos, é provável que o comportamento das curvas para as misturas de óleo degomado B e C se justifique através de rápida formação da polarização por concentração e da camada de gel, uma vez que existem maiores teores de solutos e maior número possível de micelas reversas formadas, ou seja, maior deposição de material na superfície da membrana. Contrariamente, para as curvas referentes às misturas contendo óleo refinado e o óleo degomado A, estes fenômenos são consolidados em maior intervalo de tempo, o que propicia maiores fluxos de permeado no início da filtração.

Além das razões anteriormente citadas, uma causa adicional para o declínio de fluxo de permeado pode ser relacionada ao fenômeno da colmatagem, que consiste na ação mecânica de bloqueamento dos poros superficiais e/ou internos da membrana, dependendo de sua morfologia (CHERYAN, 1998).

Segundo Kesting (1985), quando uma membrana apresenta distribuição de diâmetro de poros muito próxima à dos diâmetros dos solutos presentes na

solução, a colmatagem é favorecida, principalmente a altas pressões. Este fato é particularmente crítico no caso deste trabalho, já que os triacilgliceróis apresentam massa molar igual a 900 Da e a massa molar de corte da membrana é igual a 1000 Da. Logo, a passagem das moléculas de triacilgliceróis através dos poros da membrana é favorecida pela elevada pressão utilizada, embora tais moléculas possam ficar retidas, em alto grau, bloqueando os poros da membrana. Isto consistiria em um fator adicional para que os fluxos de permeado na estabilização correspondam aos baixos valores verificados.

3.2.2 Análise microscópica

A deposição de solutos durante a filtração, relacionada aos fenômenos responsáveis pela queda típica no fluxo de permeado, foi verificada através de fotomicrografias realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com amostras da membrana GH intacta e após a filtração de miscela contendo o óleo degomado C ($49,6 \text{ mg.kg}^{-1}$), conforme a Figura 5.

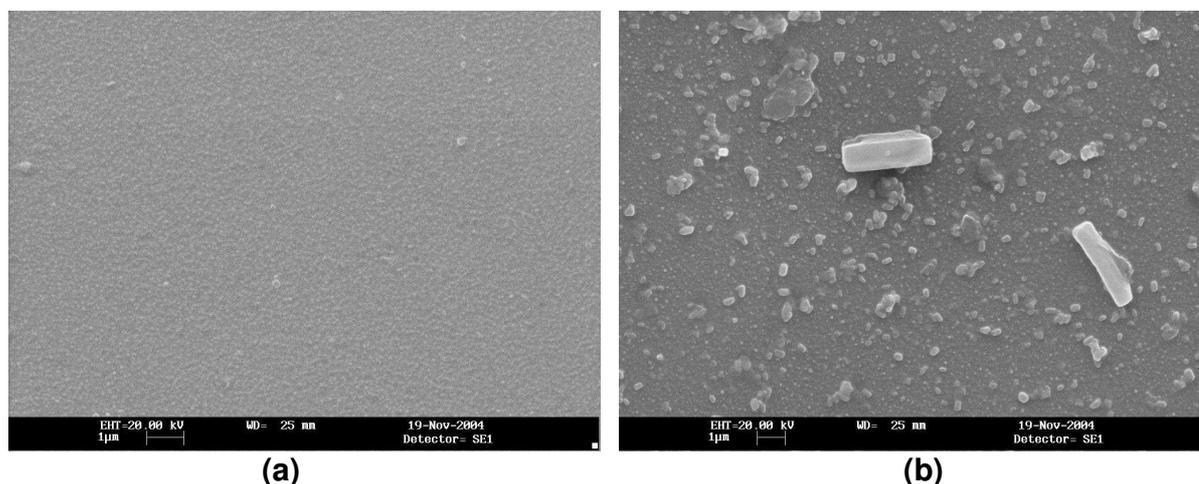


Figura 5. Fotomicrografias de superfície da membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da): (a) sem nenhum tratamento; (b) após filtração de miscela contendo óleo degomado C ($49,6 \text{ mg.kg}^{-1}$) 20% (m/m).

É possível observar que ocorrem alterações visuais na superfície da membrana por deposição de solutos, relacionada portanto à concentração por polarização, formação da camada gel e possível colmatagem, evidenciando o impacto destes fenômenos sobre o declínio de fluxo observado.

3.2.3 Retenção de óleo

Na Tabela 3 são apresentados os valores de retenção de óleo para fator de concentração (F_c) igual a 2 para a membrana GH, referentes aos experimentos realizados, a pressão de 30bar e 40°C.

Tabela 3. Valores do percentual de retenção de óleo ($F_c = 2$) dos experimentos com miscela a 30 bar e 40°C, com membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da).

Alimentação	Experimento	Cal (% m/m)	Cper (% m/m)	Retenção (%)
Óleo refinado	1	20,00	12,94	35,30 ^a
	2	20,00	11,00	40,58 ^a
	3	20,00	13,02	34,92 ^a
Óleo degomado A	1	19,84	12,42	37,40 ^a
	2	19,84	11,64	41,35 ^a
Óleo degomado B	1	20,34	11,59	42,01 ^a
	2	20,34	13,29	34,66 ^a
Óleo degomado C	1	20,02	11,88	40,66 ^a
	2	20,02	12,91	35,51 ^a
DMS				2,4722

DMS = Diferença Mínima Significativa pelo Teste de Tukey

Os valores com a mesma letra não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância)

Cal: concentração de óleo na alimentação

Cper: concentração de óleo no permeado

Os valores encontrados para a retenção de óleo não diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) entre si, o que revela que esta resposta foi independente do teor de fósforo na alimentação. Além disso, não foi observada nenhuma tendência ao aumento ou diminuição na retenção conforme o teor de fósforo.

De acordo com a observação da Tabela 2 verifica-se que a retenção de óleo, nas condições estudadas, situou-se em torno de 40%, que pode ser discutido em relação aos resultados obtidos na literatura com a utilização de

membranas com massa molar de corte igual a 1000 Da ou similares. Geng, Lin e Tam (2002), por exemplo, investigaram a separação do solvente em miscela óleo de soja bruto/hexano (30 % v/v), com retenções de óleo correspondente a 70% e fluxos de permeado próximos a 2 L/m²h; com pressão máxima de 6 bar. Kuk, Hron e Abraham (1989), por sua vez, aplicaram membrana de poliamida em misturas constituídas por etanol e óleo bruto de algodão. A recuperação do solvente foi de 99 %, com pressão de 2 a 4 bar, temperatura de 25 °C e fluxos de permeado variando entre 1 L/m²h e 4 L/m²h. Entretanto, Raman, Cheryan e Rajagopalan (1996) avaliaram membranas de nanofiltração no processo de recuperação do solvente em miscela constituída de 20 % de óleo de soja refinado, a 27,6 bar e 24 °C, com fluxo médio de 9 L/m²h; ou seja, em condições muito similares às utilizadas neste trabalho, obtendo retenções de 45 % de óleo. Verifica-se, portanto, que a utilização de menores pressões parece conduzir a maiores retenções de óleo, embora resultem em fluxos de permeado incompatíveis com os processos industriais de recuperação de solvente. Em contrapartida, altas pressões podem comprimir demasiadamente os triacilgliceróis em direção à rede polimérica, permitindo a sua passagem em maior quantidade através dos poros da membrana. Condições adequadas de filtração estão relacionadas a características satisfatórias de retenção de óleo pela membrana e de fluxo de permeado, exigindo maior exploração no que se refere a parâmetros específicos do processo, como pressão, temperatura e agitação.

Embora o aumento no teor de fósforo na alimentação tenha ocasionado decréscimo no fluxo de permeado, a presença destes compostos parece não modular a permeação de triacilgliceróis, seja através do simples aumento na viscosidade da alimentação, mediante a oclusão dos mesmos nas possíveis micelas formadas ou através de deposição destas micelas sobre a superfície da membrana. É possível, neste último caso, considerar que as micelas formadas, devido aos baixos teores de fósforo, sejam relativamente esparsas, de forma a não alterar as propriedades de retenção do sistema.

4. CONCLUSÕES

No processo de dessolventização de misturas óleo de soja refinado/hexano, a membrana SEPA GH (Osmonics), com massa molar de corte igual a 1000 Da, foi selecionada como consequência de apresentar os maiores fluxos dentre as demais membranas disponíveis (SEPA AK, SEPA DL e SEPA DK, Osmonics). O fluxo de permeado máximo obtido com esta membrana, dentre todos os experimentos realizados, foi igual a $21,00 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, a fator de concentração igual a 2 ($F_c = 2$), com mistura 20% óleo de soja refinado/hexano, nas condições operacionais de 30 bar, 40°C e agitação de 300 rpm.

Verificou-se que o aumento no teor de fósforo na alimentação teve efeito negativo sobre o fluxo de permeado, possivelmente devido à rápida formação da polarização por concentração e da camada gel, embora não tenha apresentado influência significativa na retenção de óleo pela membrana. Em geral, os valores de retenção de óleo situaram-se próximos a 40%.

Seria possível, portanto, o uso de membrana polimérica composta por poliamida e polissulfona, com massa molar de corte igual a 1000 Da, após processo eficiente de degomagem de mistura óleo/hexano por ultrafiltração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publ. Co., Illinois, 1998. 526p.

ERICKSON, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.174-183, 1995.

GENG, A.; LIN, H.T.; TAM, Y. **Solvent recovery from edible oil extract using nano-filtration ceramic membranes**. In: World Conference and exhibition on oilseed and edible, industrial, and specialty oils, 2002. Istanbul, Turkey. Abstracts, p.17.

GUPTA, A.K.S. Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration. US Patent 4062882, 1997.

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA, H. Adsorptive fouling of inorganic membranes during microfiltration of vegetable oils. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** Weinheim, v.105, p.138-148, 2003.

HANCER, M. et al. Micellization and adsorption of phospholipids and soybean oil onto hydrophilic and hydrophobic surfaces in nonaqueous media. **Colloids and Surfaces.** v.204,p.31-41,2002.

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society.** Champaign, v.64, n.9, p.244-250, 1987.

KESTING, R.E. **Synthetic Polymeric Membranes: a Structural Perspective.** Second edition. Wiley-Interscience Publication, New York, 1985, p.106, 348p.

KIM, I. *et al.* Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science.** Amsterdam, v.205, p.113-123, 2002.

KOSEOGLU, S.S; ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in edible oil industry: an assessment. **Journal of American Oil Chemists' Society.** Champaign,v.67, n.4, p.239-249, 1990.

KOSEOGLU, S.S; LAWHON, J.T.; LUSAS, E.W. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas. **Journal of American Oil Chemists' Society.** Champaign, v.67, n.5, p.315-322, 1990.

KUK, M.S.; HRON, S.; ABRAHAM, G. Reverse osmosis membranes characteristics for partitioning triglyceride – solvent mixtures. **Journal of American Oil Chemists' Society.** Champaign,v.66, n.9, p.1374-1380, 1989.

LIN, L.; RHEE, K.C.; KOSEOGLU, S.S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization. **Journal of Membrane Science.** Amsterdam, v.134, p.101-108, 1997.

MARSHALL, A. D.; DAUFIN, G. Physico-Chemical Aspects of Membrane Fouling by Dairy Fluids. **Fouling and Cleaning in Pressure Driven Membranes Processes.** International Dairy Federation. p. 8-29. 1995.

PAGLIERO, C.; *et al.* **Recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de girasol/hexano usando tecnología de membranas.** In: 4 °CONGRESSO IBERO- AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS. Florianópolis, SC, Brasil. Resumos, p.51. Editado por Petrus, J.C.C.; Porto, L.M. e Laurindo, J.B. Florianópolis, SC, 2003.

PARDUN, H. **Die Pflanzenlecithine.** Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung pflanzlicher Phosphatidpräparate. Hafen- Mühlen- Werke, Augsburg (1988), 559p.

RAMAN, L.P.; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology. **Fett/Lipid.** v.98, p.10-14, 1996.

RENNER, E.; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A ed. **Application of ultrafiltration in the industry.** London, Elsevier Science. Cap.2, p.7-29, 1991.

SABLANI, S.S. *et al.* Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. **Desalination.** Amsterdam, v. 141, p.269-289, 2001.

SNAPE, J.B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering.** Essex, v.30, p.1-41, 1996.

SOARES, M.S.S. **Processamento de óleo de soja utilizando ultrafiltração em miscela na etapa de degomagem e na obtenção de lecitina .** Campinas, 2004. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

STATISTICA for windows StatSoft, Inc. (1995). [Computer programmer manual]. Tulsa, OK: StatSoft, inc., 2325 East 13th Street, Tulsa, OK 74104, (918) 583-4149.

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.

WU, J.C.S; LEE, E.H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science.** Amsterdam, v.154, p.251-259, 1999.

CAPÍTULO 5

RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE EM MISCELAS ÓLEO DE SOJA/HEXANO: EFEITO DA PRESSÃO E TEMPERATURA

**Artigo que será enviado para revista Journal of American Oil
Chemists' Society**

RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE EM MISCELAS ÓLEO DE SOJA/HEXANO: EFEITO DA PRESSÃO E TEMPERATURA

RESUMO

O processo usual de obtenção de óleos a partir de sementes oleaginosas consiste na extração por solvente, representado pelo hexano. A miscela óleo/hexano gerada é submetida a um complexo processo de destilação para recuperação do solvente. A tecnologia de membranas apresenta alto potencial no que se refere à complementação ou substituição de operações de dessolventização tradicionais. Adicionalmente, seu emprego poderia resultar em concomitante desacidificação do óleo, como uma alternativa interessante ao refino químico clássico. O objetivo deste trabalho foi estudar a separação de hexano e ácidos graxos livres em miscela de óleo de soja refinado com adição de 5% de ácido oléico (25% óleo m/m), em escala laboratorial, utilizando uma membrana polimérica plana composta por polissulfona e poliamida, com massa molar de corte de 1000 Da. Através do estabelecimento de um planejamento experimental fatorial 2^2 completo, com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais, foi avaliado o efeito das variáveis independentes, pressão (13 – 27 bar) e temperatura (21 a 49°C), sobre o fluxo de permeado, retenção de óleo e separação de ácidos graxos livres. Os maiores valores para o fluxo de permeado foram observados nas condições de 25 bar e 45°C, bem como a 27 bar e 35°C, situando-se em 30,00 L.m⁻².h⁻¹. A melhor performance de separação, ou seja, maior percentual de retenção de óleo (67,12%) foi verificada a 15 bar e 45°C, embora com baixo fluxo de permeado associado (8,17 L.m⁻².h⁻¹). O aumento na pressão favoreceu o fluxo de permeado e acarretou diminuição na retenção de óleo e ácidos graxos livres pela membrana. Maiores temperaturas, no entanto, apresentaram efeito positivo sobre o fluxo de permeado e retenção de óleo, além de promoverem o aumento na permeação de ácidos graxos livres.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de membranas nos processos de separação apresenta-se como uma tecnologia fortemente promissora para o processo convencional de produção de óleos vegetais, uma vez que se caracteriza por condições brandas de processamento, menor consumo energético e retenção de nutrientes desejáveis. O interesse na aplicação de membranas em tecnologia de lipídios tem crescido bastante nos últimos anos, uma vez que os processos que as utilizam simplificam a tecnologia e possibilitam fácil mudança de escala, refletindo uma tendência por operações menos dispendiosas e tecnologicamente mais avançadas (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

A potencialidade de processos específicos de separação por membranas, como a osmose reversa e a nanofiltração, tem sido direcionada principalmente a etapas do processamento de óleos que envolvem o fracionamento de correntes nas quais os componentes de interesse estão representados pelo hexano, triacilgliceróis e ácidos graxos livres, ou seja, que apresentam massas molares entre 90 a 900 Da (KOOPS; YAMADA; NAKAO, 2001).

A quase totalidade dos processos de extração de óleos a partir de sementes oleaginosas utiliza hexano como solvente, originando uma mistura óleo/solvente denominada miscela. A separação óleo-solvente é usualmente realizada por destilação em um sistema multi-estágio, que requer quantidades de energia consideráveis, pois envolve mudança de fase do solvente (RAMAN; CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1996).

As técnicas de separação por membranas apresentam-se como uma alternativa tecnológica interessante para substituir ou complementar parte das etapas envolvidas no método convencional de dessolventização de mistelas. A principal vantagem no uso desta tecnologia é a redução do custo energético associado ao processo (PAGLIERO *et al.*, 2003). Estima-se que cerca de $2,1 \cdot 10^{12}$ KJ/ano podem ser economizados através de um sistema baseado na separação

por membranas (KOSEOGLU; LAWHON; LUSAS,1990). Como vantagens adicionais, deve-se considerar a total adequação desta nova tecnologia às questões ambientais e de segurança, uma vez que os riscos de explosão são minimizados (STAFIE; STAMATIALIS; WESSLING, 2004).

Até o presente momento, a recuperação do hexano através da tecnologia de membranas tem sido investigada somente em escala laboratorial, com a utilização majoritária de membranas poliméricas, comercialmente disponíveis ou sintetizadas especialmente para esta finalidade. No entanto, estes materiais são relativamente caros e sob condições experimentais podem apresentar estabilidade limitada (STAFIE; STAMATIALIS; WESSLING, 2004).

Uma membrana ideal para a recuperação de solvente deve combinar requerimentos específicos de alta rejeição de óleo com fluxos de permeados adequados a escalas industriais, além de resistências mecânica e térmica compatíveis com o processo . A escolha de uma membrana deve portanto considerar aspectos relacionados a tamanho de poro característico, interações membrana-solvente e membrana-solutos. Materiais como poliamida aromática, imida aromática, polifluoreto de vinilideno (PVDF) e politetrafluoretileno parecem ser adequados (KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990; IWAMA, 1987).

A viabilidade da separação do óleo e hexano através do uso de membranas ocorre devido às propriedades físico-químicas dos mesmos. Triacilgliceróis possuem peso molecular aproximado de 900 g/mol, enquanto o peso molecular do hexano é de 86 g/mol. Os tamanhos moleculares dos triacilgliceróis em meio de hexano e do próprio hexano são estimados em 16,2 e 7,5 Å, respectivamente (WU; LEE, 1999). Os parâmetros físicos que caracterizam a separação das moléculas de triacilgliceróis e hexano por membranas estão descritos na Tabela 1.

Tabela 3. Parâmetros físicos - triacilgliceróis e hexano.

Propriedade	Óleo de soja	Hexano
Densidade a 25°C	0,918	0,659
Viscosidade (cp) a 25°C	50,09	0,32
PE (°C)	~ 280	68,7
Peso molecular (g/mol)	~ 900	86,18
Volume molecular (cm ³ /mol)	980.39	13,16
Tamanho molecular (Å)	~ 16,2	~ 7,5

Fonte: Wu e Lee (1999).

Um elemento adicional que pode contribuir para a separação é o fato de que a difusividade do hexano é superior à difusividade dos triacilgliceróis e a razão entre elas torna-se maior com a redução do tamanho de poro (WU; LEE, 1999), como exemplificado na Tabela 2.

Tabela 4. Relação entre a difusividade do hexano e dos triacilgliceróis segundo o tamanho de poro para a separação.

Tamanho de poro	Difusividade (cm ² /s)x10 ⁶		Difusividade hexano/ triacilgliceróis
	Triacilgliceróis	Hexano	
∞	9,08	40,8	4,5
0,02μm	6,82	36,7	5,4
0,01μm	3,18	32,6	10,3
5nm	0,73	19,6	26,8

Fonte: Wu e Lee (1999).

Pagliari *et al.* (2003) avaliaram a recuperação de solvente em misturas de óleo degomado de girassol/hexano com concentrações compreendidas entre 25 –

45 % (p/p) de óleo. As membranas, sintetizadas a partir de PVDF e preparadas pelo processo de inversão de fases, foram avaliadas em relação a seus fluxos e seletividade frente ao óleo. Os ensaios foram realizados em célula de 400 mL, com área efetiva da membrana igual a $31,66 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ e agitação de 750 rpm. A melhor separação foi alcançada a pressões entre 4 e 6 bar, temperatura de 50 °C e 25 % de óleo na miscela, correspondendo a um fluxo de 30 L/m²h, em que obteve-se 17 % de óleo no permeado, com concentrações de 30 a 33 %.

Koseoglu, Lawhon e Lusas (1990), reportaram o uso de membranas de nano e ultrafiltração, visando a separação de óleo bruto de algodão (25 % p/p) em misturas contendo hexano, etanol e isopropanol como solventes. Foram testadas membranas de polissulfona, polímeros fluoretados, poliamida e acetato de celulose, com peso molecular médio de corte variando entre 150 e 1000 Da. Somente as membranas de poliamida (OSMO Sepa O, OSMO 192T-89, OSMO 192T-O, Osmonics) mostraram-se estáveis ao hexano. A melhor performance foi obtida com a membrana OSMO 192T-89, com peso molecular de corte entre 300 - 400 Da, fluxo de 7,14L/m²h e 21,6 % de óleo no permeado, em pressão de 55 bar.

Wu e Lee (1999) utilizaram membranas cerâmicas porosas para ultrafiltração de miscela de óleo de soja/hexano, baseando-se nas diferentes difusividades entre o hexano e o óleo. Utilizou-se um extrato bruto de óleo de soja/hexano com 33 % de óleo, sem nenhum pré-tratamento. Realizou-se filtração tangencial, com um disco de membrana com diâmetro de poros de 0,02 µm e espessura aproximada de 0,1 µm. As melhores condições de separação encontradas foram com pressão transmembrana igual a 4 Kg/cm² e velocidade de agitação de 120 rpm. A concentração do óleo de soja decresceu de 33 % na alimentação para 27 % no permeado isto é, 20 % de rejeição. Os resultados sugerem que poros menores são essenciais para a eficiência da separação; contudo, o fluxo torna-se ainda mais baixo com a redução dos poros, implicando na necessidade de uma grande área de superfície de membrana. Deve-se observar que o diâmetro de poro considerado não é eficaz para a separação

óleo/hexano, uma vez que se encontra em uma faixa de tamanho muito superior em relação às moléculas a serem separadas.

Stafie, Stamatialis e Wessling (2004) estudaram a recuperação óleo/solvente em misturas contendo óleo de girassol refinado e hexano, com teores de óleo iguais a 8%, 9% e 30% (m/m). A membrana utilizada foi preparada em laboratório, com poliacrilonitrila (PAN) como camada de suporte e dimetilpolisiloxano (PMDS) como camada ativa, que, segundo os autores, confere caráter hidrofóbico. Entretanto, não há menção sobre suas características de massa molar de corte ou resistência destes materiais ao hexano. Pressões entre 1 a 7 bar foram testadas, a temperatura constante de 20°C. Verificou-se que o aumento na concentração de alimentação exerceu efeito negativo sobre a retenção de óleo e que o aumento da pressão conduziu a maiores valores de retenção de óleo, ou seja, maior eficiência de separação. O melhor resultado foi obtido a 7 bar e teor de óleo igual a 8% (m/m), com fluxo de permeado de 15 L/m²h e retenção correspondente igual a 90%. Os autores salientam que, quando a pressão é aumentada, o aumento no fluxo de hexano é superior ao aumento relativo no fluxo de óleo, justificando maiores retenções a pressões elevadas. Todavia, é necessário ressaltar, que a despeito do bom desempenho verificado para a separação óleo/hexano, a utilização de mistura contendo baixa concentração de óleo (8%) revela-se inconsistente com a prática industrial de extração de óleos vegetais comestíveis.

O emprego da nanofiltração na tecnologia de óleos também está relacionado à separação dos ácidos graxos livres presentes na matriz lipídica, que poderia resultar em total ou parcial desacidificação do óleo, excluindo a necessidade de insumos químicos e grandes quantidades de água, além de evitar as perdas de óleo neutro que caracterizam o processo convencional de refino químico. A grande maioria dos estudos relacionados ao assunto contempla a utilização de solventes, como hexano, etanol ou acetona e apresentam elevado potencial de exploração no que se refere a parâmetros específicos de processo,

como pressão, temperatura e escolha de membranas compatíveis (GIBBINS, 2002).

Koike *et al.* (2002), avaliaram diferentes tipos de membranas poliméricas comerciais sem identificação de tamanho de poro (série NTGS – Nitto Denko, Japão) quanto à suas capacidades de separação de ácidos graxos livres. Utilizou-se óleo de girassol alto oléico anteriormente submetido à hidrólise enzimática, diluído em hexano ou etanol. Os ensaios foram realizados em célula com capacidade de 100 mL, a 30°C e 40 bar. O melhor resultado foi obtido com membrana composta silicone/poliamida (NTGS 2100), para misturas óleo/hexano, em que a retenção de ácidos graxos livres foi negativa e igual a - 70,2 %, ou seja, ocorreu efetiva desacidificação do óleo. Com resultados também de desacidificação, Kumar e Bhowmickd (1996) realizaram em planta piloto, nanofiltração de mistura de ácidos graxos, óleo e álcool através de membranas de acetato de celulose, polissulfona e poliamida. Para a membrana de poliamida, com massa molar de corte entre 500 e 600 Da, obtiveram fluxo de 67,36 L/m²h, à pressão de 7 bar. Os teores de ácidos graxos livres na alimentação e no permeado corresponderam a 61,71% e 86,82%, respectivamente. Segundo os autores, a melhor separação dos triacilgliceróis de ácidos graxos livres e álcool ocorreu com poliamidas, porque são membranas menos hidrofílicas, resultando em menor compactação.

Zwijnenberg *et al.* (1999) utilizaram membrana de poliamida (nanofiltração) preparada em laboratório, na separação de dois tipos de mistura: óleo de girassol/acetona e ácidos graxos provenientes do óleo de breu/acetona. Os ensaios foram realizados a 20 bar e 20°C, com área efetiva de membrana igual a 37 cm². Misturas contendo óleo de girassol/acetona tiveram suas concentrações variando de 10 a 50% (em óleo), resultando em uma retenção de triacilgliceróis praticamente constante, entre 92-94%. A rejeição de ácidos graxos livres (AGL) foi estudada utilizando-se frações separadas contendo 10% AGL e 10% AGL metilados, ambas em acetona, obtendo-se para ambas 48 – 54% de retenção, ou seja, aumento destes compostos no retentado. Segundo os autores, uma vez que

moléculas de AGL e AGL metilados diferem significativamente em polaridade mas não em tamanho, a diferença de tamanho entre triacilgliceróis e AGL consistiria no principal mecanismo de separação entre os mesmos, em detrimento da diferença de polaridade.

Este trabalho teve como objetivo o estudo da recuperação de solvente em misturas óleo de soja refinado/hexano, através da utilização de uma membrana comercial polimérica plana, composta por polissulfona e poliamida, com massa molar de corte igual a 1000 Da. A performance da membrana foi avaliada mediante sua capacidade de reter o óleo e quanto a seus fluxos específicos de permeado. Adicionalmente, procurou-se determinar a potencialidade da mesma na separação de ácidos graxos livres do sistema.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.6 Matéria prima

Para a composição da misturas óleo/solvente utilizou-se:

- ✓ Óleo de soja refinado, adquirido em comércio local;
- ✓ Hexano comercial da marca Synth;
- ✓ Ácido oléico P.A. da marca Synth.

2.7 Membrana

Foi utilizada uma membrana polimérica plana (SEPA GH, Osmonics, EUA), com camada ativa composta por polissulfona e poliamida, apresentando massa molar de corte igual a 1000 Da. A membrana foi adquirida com dimensões de 0,30m x 0,30m. Para a realização dos experimentos, utilizaram-se cortes de membranas referentes a circunferências com 0,036m de diâmetro. A face opaca da membrana corresponde ao tecido de suporte, que deve estar voltada para baixo, sem contato direto com a alimentação.

2.8 Óleo para composição das mistelas

Com o intuito de verificar o comportamento da membrana quanto à separação de ácidos graxos livres, adicionou-se ácido oléico ao óleo de soja refinado, na concentração de 5% (m/m). Este produto foi homogeneizado e utilizado em todos os experimentos realizados neste estudo.

2.9 Mistelas

A alimentação utilizada em cada experimento, referente a 100g de mistela, foi preparada anteriormente a cada filtração realizada, utilizando-se para isso 25% (m/m) do óleo de soja refinado com adição de 5% de ácido oléico (item 2.3) em meio de hexano puro.

2.10 Equipamentos utilizados nos experimentos

- ✓ Célula de filtração, composta pelos seguintes acessórios: célula de aço inox para filtração com capacidade de 200mL, banho termostático, manômetro (1-40 bar) e cilindro de nitrogênio;
- ✓ Banho térmico Lauda Modelo MGW (-20 a 120°C), com precisão $\pm 0,1^\circ\text{C}$;
- ✓ Rotoevaporador Fisatom;
- ✓ Agitador magnético IKA Werke RCT (100 – 1000rpm);
- ✓ Titulador automático Titroline Easy Interface RS – 232 – C

2.11 Metodologia de filtração

As filtrações das mistelas foram realizadas em uma célula de filtração com capacidade de 200 mL, acoplada a manômetro (1-40 bar) e cilindro de nitrogênio. A área efetiva de membrana e o diâmetro da célula corresponderam a $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e 0,036m, respectivamente. A célula foi disposta sobre um agitador magnético e uma barra magnética foi colocada no interior para realizar a agitação, com o

objetivo de simular filtração tangencial. A temperatura do sistema foi mantida constante através de um banho termostatizado com recirculação de água. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio e a pressão requerida foi aplicada através do ajuste do regulador de pressão do cilindro de nitrogênio. O permeado foi coletado através de um bocal localizado na parte inferior da célula, em proveta com graduação compatível. Para evitar a evaporação de solvente, o sistema de coleta foi mantido fechado. Um desenho esquemático da célula de filtração é mostrado na Figura 1.

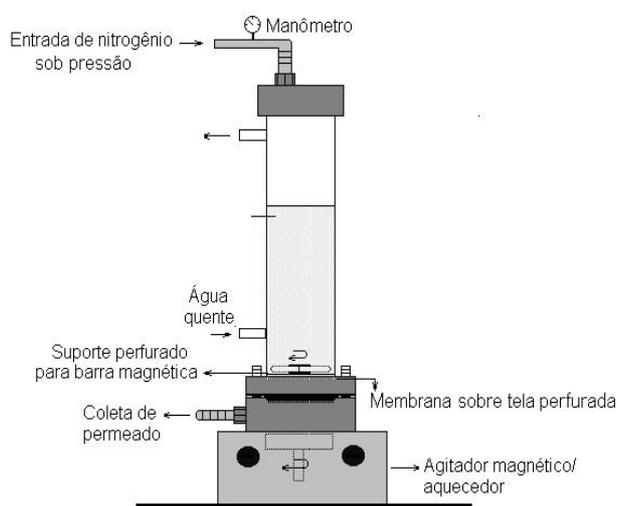


Figura 14. Célula de filtração utilizada nos ensaios experimentais.

2.12 Definição dos parâmetros de processamento

2.12.1 Agitação

Segundo Wu e Lee (1999), sistemas contendo óleo/hexano podem ter acréscimo no fluxo de permeado em valores de agitação superiores a 120 rpm, devido à minimização da concentração por polarização. De acordo com Kim *et al.*, agitação superior a 150 rpm deve ser considerada. Agitação constante e igual a 300 rpm foi utilizada em todos os experimentos. O valor da agitação foi

determinado baseando-se nos dados fornecidos pelo manual do fabricante do agitador magnético utilizado nos experimentos, em que cada nível de agitação do equipamento (referente aos números 1 a 10), corresponde a uma rotação nominal específica, para fluidos com densidade inferior a 1 g/cm^3 .

2.12.2 Fator de concentração (Fc)

O fator de concentração quantifica a redução do volume de miscela da alimentação atingida pela filtração. É calculada como a razão entre a massa inicial de miscela e a massa final de concentrado: $F_C = M_A/M_R$, onde M_A = massa de miscela na alimentação e M_R = massa de miscela no retentado. Com exceção dos testes para seleção da membrana de estudo, em todos os demais experimentos a alimentação foi concentrada 2 vezes ($F_C=2$).

2.12.3 Concentração da alimentação

Após a extração por solvente, a miscela contém cerca de 25-30% de óleo (KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990). De acordo com Kim *et al.* (2002), quanto maior o teor de óleo, maior será a viscosidade da miscela, o que acarreta pronunciada diminuição no fluxo de permeado. A concentração das misturas foi de 25% em óleo (m/m) em todos os experimentos.

2.13 Condicionamento da membrana

Segundo Van der Bruggen, Geens e Vandecasteele (2002), a imersão de membranas poliméricas em hexano pode causar um efeito de agrupamento dos sítios hidrofóbicos e hidrofílicos presentes na camada ativa. Desta forma, membranas hidrofílicas podem ter essa propriedade reduzida. Ainda, de acordo com Snape e Nakajima (1996), o pré-tratamento de uma membrana com o solvente de trabalho pode evitar o colapso de seus poros quando sob o efeito da pressão, além de proporcionar aumento no fluxo de permeado. Anteriormente a

cada experimento realizado, a membrana GH foi imersa em hexano puro durante 24 horas e a seguir colocada na célula de filtração, procedendo-se à filtração de hexano puro a 30°C, nas seguintes condições operacionais: 1 hora a 10bar, 1 hora a 20 bar e 1 hora a 30 bar. Esta filtração preliminar foi realizada seguindo recomendações do próprio fabricante, visando verificar possíveis distorções no fluxo padrão de hexano, evitar compactação da membrana ou colapso dos poros por utilização de pressões iniciais demasiadamente altas e para maximização de sua capacidade filtrante.

2.14 Filtração das misturas

Após a filtração de hexano, a membrana foi mantida na célula de filtração e esta foi carregada com 100g de mistura e os experimentos foram finalizados a $F_C=2$. Para cada experimento utilizou-se um corte de membrana intacta. As condições operacionais em cada experimento são descritas no planejamento experimental.

2.15 Planejamento experimental

Foi estabelecido um planejamento experimental fatorial 2^2 completo do tipo composto rotacional central, com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais, baseado na Metodologia de Superfície de Resposta (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1996). A temperatura e a pressão de trabalho foram as variáveis independentes estudadas no processo de recuperação de hexano de mistura do óleo de soja (25% m/m), estabelecidas em níveis codificados : $-\alpha$, -1, 0, +1, $+\alpha$. Os níveis codificados e decodificados das variáveis estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 5. Delineamento experimental fatorial completo 2^2 , composto por 2 variáveis independentes em 2 níveis, com três repetições no ponto central (C), para a recuperação de hexano em miscela.

Tratamento	Níveis codificados		Níveis reais	
	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	15	25
2	+1	-1	25	25
3	-1	+1	15	45
4	+1	+1	25	45
5	0	0	20	35
6	0	0	20	35
7	0	0	20	35
8	-1,41	0	13	35
9	+1,41	0	27	35
10	0	-1,41	20	21
11	0	+1,41	20	49

2.16 Cálculo do fluxo de permeado

No cálculo do fluxo considerou-se a quantidade obtida de permeado em litros, por m^2 de membrana por hora. Utilizou-se a relação $J = V/(A.t)$, onde V corresponde ao volume de permeado acumulado (em litros), A é a área efetiva da membrana (m^2) e t é o tempo de filtração (hora) (RENNER; SALAM, 1991). Os fluxos, portanto, foram calculados a partir do volume de permeado acumulado, a cada 10 minutos durante as duas primeiras horas de filtração e,

subseqüentemente, a cada 30 minutos até que fosse atingido o fator de concentração 2 ($F_c=2$), e estão expressos em (L/m^2h).

2.17 Parâmetros de desempenho da membrana GH

O controle dos teores de óleo e solvente no permeado e retentado foi realizado através de gravimetria, com pesagem inicial destas frações seguida de evaporação de todo o hexano (rotoevaporador) e manutenção subsequente das amostras em estufa a $100^\circ C$ por duas horas, para eliminação de quaisquer resíduos de solvente. Após o resfriamento das amostras em dessecador, estas foram novamente pesadas, de forma a determinar a retenção de óleo.

A determinação da porcentagem de ácidos graxos livres na alimentação, permeado e retentado foi realizada por titulação em titulador automático com solução de hidróxido de sódio $0,05N$, utilizando-se para isto $0,5g$ de amostra diluída em $40 mL$ de etanol previamente neutralizado. O coeficiente de retenção, para óleo ou ácidos graxos livres, ($\%R$) foi calculado como:

$$\% R = [(Cal - C_{per}) \cdot 100] / Cal, \quad (1)$$

onde Cal e C_{per} são os teores dos mesmos na alimentação e permeado, respectivamente, a um dado fator de concentração.

3. RESULTADOS

3.1 Condicionamento da membrana

Segundo Kesting (1985), o condicionamento de uma membrana polimérica envolve sua imersão no solvente de trabalho e filtração deste sob pressão apropriada para que se garanta a remoção de preservantes e umectantes da superfície da membrana e de dentro dos poros. Além disso, é possível um aumento na permeação do solvente e melhoria na performance da membrana. Isto

se reflete no aumento do fluxo, maior integridade da membrana e evita sua compactação a altas pressões.

A Figura 2 mostra o fluxo de hexano padrão obtido na filtração preliminar com este solvente, correspondente à média de cinco diferentes filtrações.

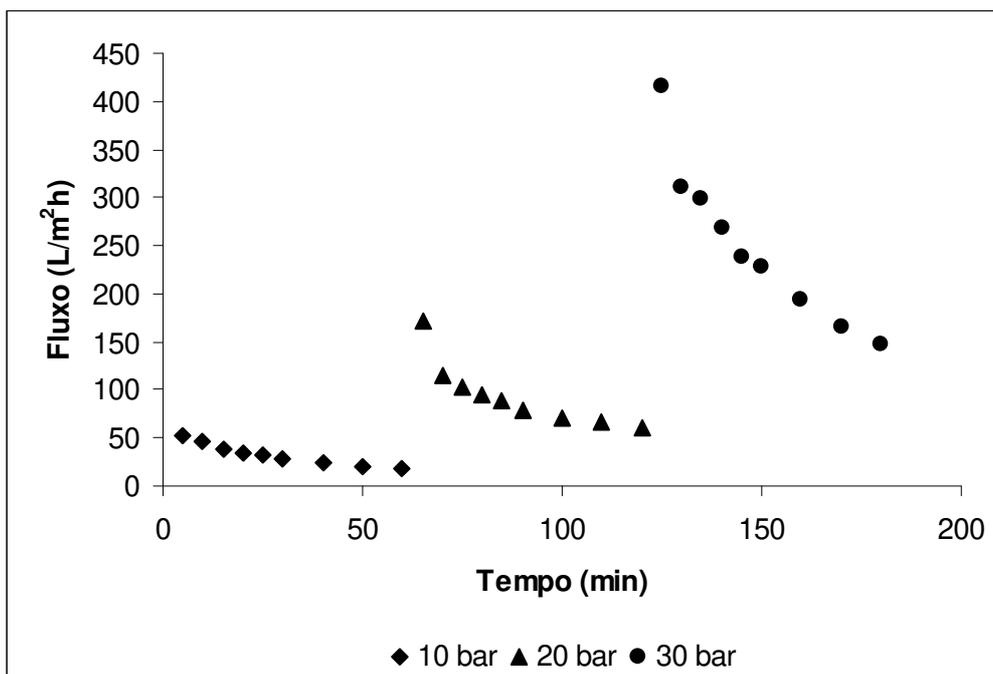


Figura 15. Fluxos de hexano no condicionamento da membrana. Condições: 10, 20 e 30 bar e 30°C. Valores correspondentes à média de cinco diferentes filtrações.

Os cortes de membrana que, durante este pré-tratamento, apresentaram fluxos de hexano demasiadamente altos em comparação ao fluxo padrão determinado foram descartados, possivelmente por apresentarem regiões que, em virtude do próprio manuseio, não possuíam total integridade.

3.2 Fluxo de permeado

Na Tabela 4 são apresentados os valores de fluxo de permeado para fator de concentração (F_c) igual a 2,0 para a membrana GH, nos 11 experimentos,

conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , sob concentração de 25% de óleo de soja em hexano, agitação de 300 rpm.

Tabela 6. Valores de fluxo de permeado ($F_c = 2,0$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , concentração de 25% óleo (m/m) a agitação de 300 rpm. Membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da) pré- condicionada em hexano.

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Fluxo (L/m ² h)
1	15	25	10,53
2	25	25	11,54
3	15	45	8,17
4	25	45	30,29
5	20	35	8,44
6	20	35	8,98
7	20	35	9,02
8	13	35	7,65
9	27	35	30,00
10	20	21	6,97
11	20	49	9,39

É possível observar que as respostas de fluxo apresentaram boa repetibilidade nos pontos centrais. As curvas de fluxo, para todos os experimentos, constam da Figura 3.

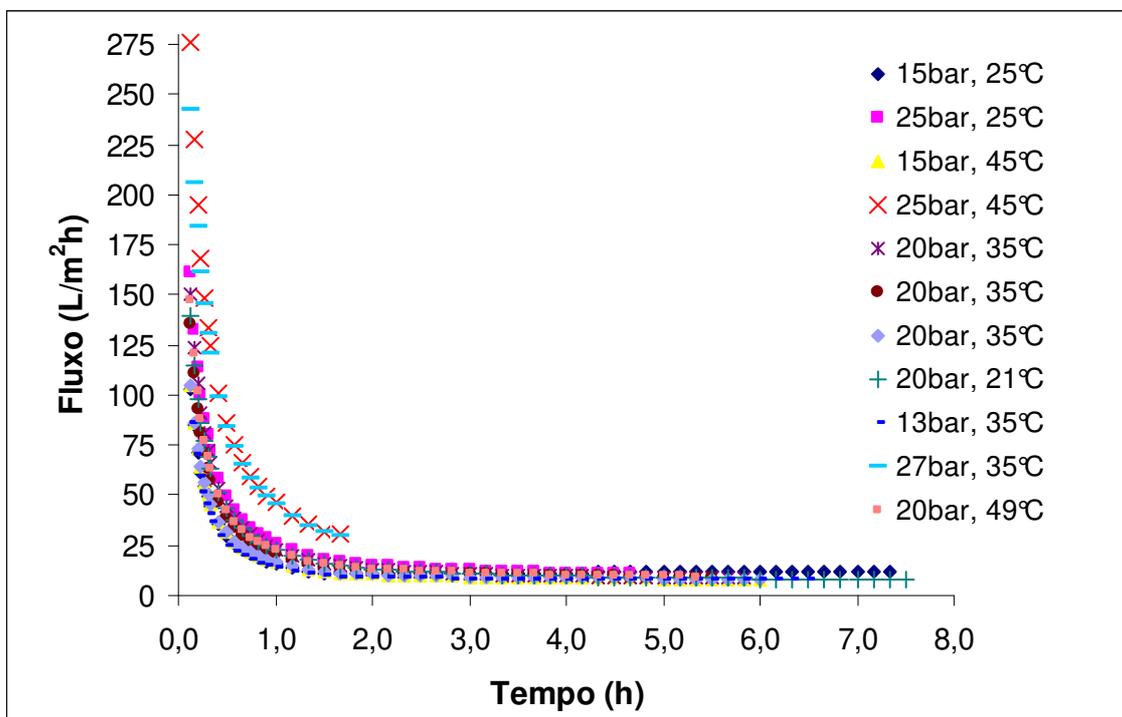


Figura 3. Curvas de fluxo de permeado versus tempo de filtração, miscela 25% óleo (m/m) e agitação de 300 rpm.

Todos os experimentos apresentaram curvas típicas de queda de fluxo em função do tempo. Porém, deve-se observar que este declínio revelou-se pronunciado, de forma a se considerar que os fenômenos relacionados à concentração por polarização, formação da camada gel e colmatagem podem apresentar particular importância no sistema em estudo. Logo, seria factível considerar que a proximidade entre a massa molar de corte da membrana (1000 Da) a massa molar dos triacilgliceróis (900 Da) consistiria em um fator agravante para a promoção de tais fenômenos e conseqüente declínio do fluxo de permeado.

As respostas de fluxo de permeado variaram entre 7 e 30 L/m²h, com maioria situada entre 8 e 11 L/m²h. Os experimentos nos quais se obteve fluxos de permeado mais elevados (30 L/m²h) foram o 4 e o 9, caracterizados por uma combinação entre pressões e temperaturas relativamente altas, com duração

aproximada de 1,7 horas. Para os experimentos 8 e 10, referentes à aplicação, respectivamente, da menor pressão e menor temperatura de trabalho, verificou-se os menores fluxos de permeado, próximos a 7 L/m²h. No caso específico do experimento 10, o tempo de filtração requerido para que o fator de concentração 2,0 fosse atingido foi de, aproximadamente 10 horas. É possível verificar que provavelmente há interações entre os parâmetros estudados que resultam em diferentes desempenhos em relação ao fluxo de permeado e conseqüentemente em um maior ou menor tempo de filtração.

3.3 Separação óleo/hexano

A performance da membrana quanto à separação de solvente foi avaliada baseando-se em sua capacidade de retenção de triacilgliceróis (óleo) em detrimento do hexano. Na Tabela 5 são apresentados os valores de retenção de óleo para fator de concentração $F_c=2$, nos 11 experimentos, conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , para 25% (m/m) de óleo na alimentação e agitação de 300 rpm.

Tabela 7. Valores de retenção de óleo ($F_c = 2,0$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , concentração de 25% óleo (m/m) a agitação de 300 rpm. Membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da) pré-condicionada em hexano.

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Óleo no permeado (%)	Retenção (%)
1	15	25	8,56	64,99
2	25	25	14,62	40,88
3	15	45	8,00	67,12
4	25	45	14,54	42,11
5	20	35	12,10	51,91
6	20	35	12,19	51,51
7	20	35	11,92	52,59
8	13	35	8,37	65,07
9	27	35	15,86	36,67
10	20	21	12,65	49,18
11	20	49	11,44	53,39

Os valores de retenção de óleo variaram entre 36,67 a 67,12%, com boa repetibilidade para as respostas nos pontos centrais. Verifica-se que as melhores retenções de óleo ocorreram nos experimentos 1, 3 e 8, em que utilizou-se as menores pressões. Contrariamente, a menor retenção foi observada para o experimento 9 (36,67%), caracterizado pela maior pressão entre as demais, indicando possível influência deste parâmetro sobre a permeação de triacilgliceróis.

Adicionalmente, observa-se que, a uma dada pressão (15, 20 ou 25 bar), o aumento de temperatura acarretou um pequeno aumento na retenção de óleo, provavelmente devido ao aumento relativo na difusividade do hexano através dos

poros da membrana. Contudo, examinado-se os resultados dos experimentos 8 (65,07%) e 9 (36,67%), realizados a mesma temperatura (35°C) e com pressões referentes a 13 e 27 bar, respectivamente, o efeito preponderante da pressão sobre a retenção de óleo fica evidenciado.

É necessário ressaltar, além disso, que para os experimentos que apresentaram os maiores valores de retenção de óleo não foram observados concomitantemente altos fluxos de permeado (Tabela 4), fato que poderia significar uma desvantagem para o processo.

Considerando os experimentos com retenções de óleo entre 65 a 67%, observa-se que a concentração de óleo decresce de 25% da alimentação para valores próximos a 8% no permeado, que apresenta, portanto, teores de hexano em torno de 92%. De acordo com estudos de viabilidade econômica propostos por Koseoglu e Engelgau (1990), o permeado resultante de um processo caracterizado por retenção de 70% do óleo poderia ser novamente alimentado no processo de extração. Este sistema combinado acarretaria economia de energia estimada em 4% da energia total consumida em todos os estágios da extração e refino de óleos vegetais comestíveis. Portanto, o resultado aqui obtido torna-se atrativo para a etapa de recuperação de hexano em miscela, em escala industrial, segundo critério dos autores citados.

Entretanto, é preciso salientar que estes resultados estão associados a retentados contendo aproximadamente 40% em óleo, ou seja, ainda com alto teor de hexano. Foram realizados testes referentes a possível segunda filtração deste retentado novamente com a membrana GH, inviabilizados mediante a obtenção de fluxos de permeado extremamente baixos (1,02 L/m²h). Logo, seria interessante a verificação da aplicabilidade de diferentes membranas para o prosseguimento do processo.

3.4 Separação de ácidos graxos livres

A porcentagem de ácidos graxos livres, %AGL, determinado para o óleo da alimentação dos 11 experimentos foi igual a 4,78% (expresso como ácido oléico). A Tabela 6 mostra os resultados da retenção de ácidos graxos livres para fator de concentração $F_c=2$, nos 11 experimentos, conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , para 25% (m/m) de óleo na alimentação e agitação de 300 rpm, em que os valores variaram entre 9,6 e 46,7%.

Tabela 6. Valores de retenção de ácidos graxos livres ($F_c = 2,0$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , concentração de 25% óleo (m/m) a agitação de 300 rpm. Membrana SEPA GH Osmonics (1000 Da) pré-condicionada em hexano.

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	(%) AGL* no permeado	Retenção (%)
1	15	25	2,68	43,99
2	25	25	3,92	17,96
3	15	45	2,83	40,79
4	25	45	4,22	11,72
5	20	35	3,52	26,33
6	20	35	3,51	26,48
7	20	35	3,54	25,87
8	13	35	2,55	46,73
9	27	35	4,32	9,59
10	20	21	3,48	29,24
11	20	49	3,61	24,50

* (%) AGL: porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico.

Similarmente ao que foi observado para a retenção de óleo, as maiores retenções de ácidos graxos livres corresponderam aos experimentos 1 (43,99%), 3 (40,79%) e 8 (46,73%), notadamente os caracterizados por pressões mais baixas. A menor retenção (9,59%) também foi verificada para o experimento 9, com a maior pressão de trabalho. Isto evidencia que menores pressões estão associadas às maiores retenções, principalmente quando os resultados dos experimentos 8 (46,73%) e 9 (9,59%) são comparados, pois estes estão relacionados à menor e maior pressão aplicada, respectivamente.

Entretanto, analisando os resultados com mesma pressão (15, 20 e 25 bar), observa-se que os experimentos com maior temperatura para uma dada pressão tiveram suave diminuição na retenção de ácidos graxos livres. Pode-se considerar a possibilidade de que o acréscimo na temperatura facilite a permeação dos ácidos graxos, através de provável aumento da difusividade dos mesmos.

Observou-se, adicionalmente, que para uma dada temperatura (35°C), o aumento da pressão resultou em aumento relativo na retenção de ácidos graxos livres em relação aos triacilgliceróis, ou seja, a permeação de ácidos graxos se dá preferencialmente a maiores pressões. Desse modo, verificou-se que a razão entre as retenções de triacilgliceróis e ácidos graxos livres aumenta com a pressão, conforme a Figura 4.

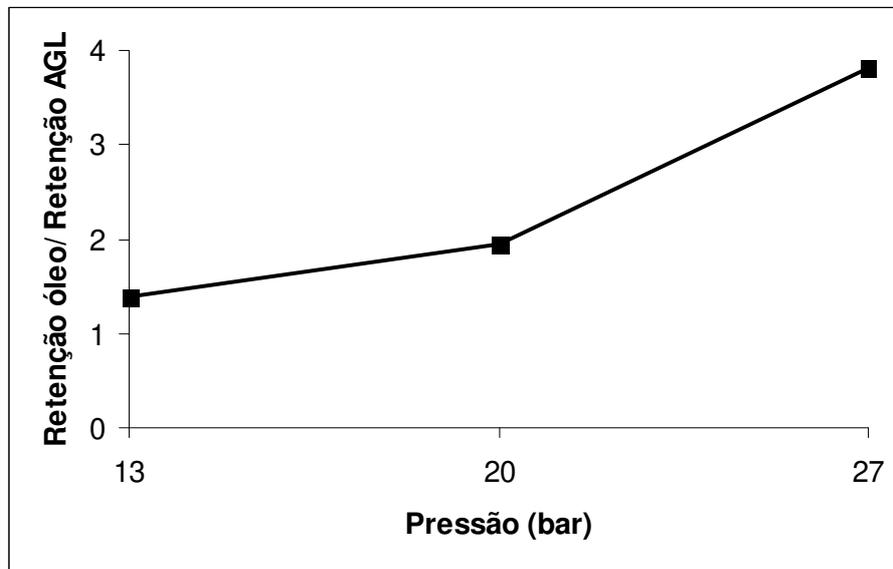


Figura 4. Razão entre a retenção de triacilgliceróis e de ácidos graxos livres a 13; 20 e 27 bar e $F_c=2$. Condições: mistelas com 25% óleo (m/m), 35°C, agitação de 300 rpm.

No processo conjunto de dessolventização e desacidificação da miscela, deseja-se a obtenção simultânea de máxima retenção de óleo e ausência de retenção de ácidos graxos livres pela membrana, ou seja, que o retentado obtido apresente maior percentual de óleo e menor concentração de ácidos graxos livres em relação à alimentação. Neste trabalho, entretanto, observou-se que os experimentos com menor retenção de ácidos graxos livres (experimentos 4 e 9) estão associados aos resultados com menor retenção de óleo pela membrana. Logo, as condições operacionais referentes à menor retenção de ácidos graxos livres revelaram-se incompatíveis com bons resultados de recuperação de hexano, embora estejam associadas a altos fluxos de permeado.

A corrente de permeado, embora apresente óleo com menor concentração de ácidos graxos livres em relação ao óleo de alimentação, não é representativa para o processo de desacidificação, pois seu percentual em óleo é significativamente baixo, situando-se entre 8 e 16%, para a totalidade dos experimentos realizados.

A obtenção de retentados com teor significativo de hexano e concentração indesejada de ácidos graxos livres, portanto, exige estudos de maior profundidade em relação a parâmetros específicos de processo (como pressão, temperatura, agitação), e associados, principalmente, à utilização de membranas com propriedades químicas e de separação diferenciadas.

Portanto, o objetivo de parcial desacidificação do óleo de alimentação não foi atingido, uma vez que ocorreu concentração dos ácidos graxos livres no retentado. Devido aos resultados positivos observados para a retenção de ácidos graxos livres, torna-se necessário analisá-los mediante o tipo de membrana utilizada. O ácido graxo predominante, notadamente o ácido oléico, possui massa molar igual a 282 Da, e, sob o efeito da pressão, seria factível que este permeasse com relativa facilidade através da membrana, com massa molar de corte de 1000 Da, ocasionando parcial desacidificação do óleo. Estudos recentes, todavia, têm revelado que a retenção de ácidos graxos pode ser modulada por fatores de interação entre tais compostos e a membrana. Tsui e Cheryan (2004) investigaram as propriedades de retenção de uma membrana de nanofiltração, também composta por polissulfona e poliamida (Osmonics, EUA), selecionada com a finalidade de permeação livre de ácidos graxos. Os experimentos foram realizados com ácido oléico e uma monooleína, com massa molar de corte igual a 282 e 356 Da, respectivamente, com concentrações iguais a 1000 mg.kg^{-1} em etanol anidro. Foram obtidas retenções iguais a 30% para o ácido oléico e 71% para a monooleína. Segundo os autores, a retenção destes compostos poderia ser justificada por interações lipídio-membrana, que resultariam em efeito de platicização dos polímeros, impedindo a permeação contínua dos mesmos.

Esta hipótese foi também verificada por Koops, Yamada e Nakao (2001), através do estudo da rejeição de ácidos carboxílicos em meio de hexano, utilizando membrana de acetato de celulose (hidrofílica) com massa molar de corte igual a 1000 Da. Foram utilizados ácidos mirístico, esteárico e docosanóico em concentrações de 1600 mg.kg^{-1} em hexano puro. Todos os ácidos carboxílicos tiveram retenções entre 20 a 40%, atribuídas ao acúmulo dos mesmos na

superfície da membrana. Os autores discutem que uma possível explicação para este fenômeno seria a interação dos ácidos graxos com os sítios hidrofílicos da membrana, ressaltando que apenas no início da filtração foi observada a permeação de uma fração dos mesmos junto com o hexano. Assim, com a progressão das interações, um estado de equilíbrio seria alcançado, com os ácidos carboxílicos formando uma camada estável sobre a superfície da membrana. Além disso, este fenômeno poderia ser estimulado pelo fato de que o hexano não apresenta afinidade por membranas hidrofílicas e não é o solvente ideal para ácidos carboxílicos. Visando verificar esta hipótese, cortes da membrana foram imersos em 8g de soluções contendo 1400 mg.kg^{-1} de ácido mirístico e ácido esteárico em hexano, por sete dias. Foi verificada absorção de 7,00% e 26,75% de ácidos mirístico e esteárico pela membrana, respectivamente, sem efeito da pressão. Os autores concluem que, sob efeito de altas pressões, os ácidos graxos poderiam inclusive bloquear a permeação de hexano.

3.5 Análise estatística

Os modelos estatísticos de regressão e coeficientes de determinação (R^2) para o fluxo de permeado e para os percentuais de retenção de óleo e ácidos graxos livres a fator de concentração igual a 2 para a membrana estão apresentados na Tabela 7. São apresentados para estes modelos apenas os parâmetros significativos ($p \leq 0,05$), ou seja, após o refinamento dos mesmos.

Tabela 7. Modelos de regressão e coeficientes de determinação (R^2) para os percentuais de retenção de óleo e ácidos graxos livres e fluxo de permeado na membrana GH.

Modelo de Regressão	R^2
% Retenção de Óleo = $52,3109 - 11,1788X_1 + 1,1655X_2$	0,97
% Retenção de AGL = $26,2223 - 13,4735X_1 + 1,2493X_1^2 - 2,0214X_2$	0,99
Fluxo = $8,8889 + 6,8508X_1 + 5,4164X_1^2 + 2,4827X_2 + 5,2775.X_1.X_2$	0,95

X_1 = nível codificado referente à variável pressão

X_2 = nível codificado referente à variável temperatura

De acordo com a Tabela 7, os coeficientes de determinação (R^2) para o fluxo de permeado e para os percentuais de retenção de óleo e de ácidos graxos livres foram superiores a 0,95, significando que os modelos de regressão explicam no mínimo 95% da variação dos dados observados.

As tabelas do apêndice apresentam a análise de variância dos modelos ajustados. Em todos os casos a regressão foi significativa ($F_{calculado} > F_{tabelado}$), podendo ser utilizados para fins preditivos, pois a razão $F_{tabelado}/F_{calculado}$ é superior a 3. O teste F para a falta de ajuste não foi estatisticamente significativo para o fluxo de permeado, uma vez que para esta fonte de variação obteve-se $F_{calculado} > F_{tabelado}$. Entretanto, este fato está associado ao erro puro, extremamente baixo, não significando portanto alta falta de ajuste.

Com base nos modelos gerados foram construídas superfícies de contorno para os percentuais de retenção de óleo e de ácidos graxos livres e para o fluxo de permeado a fator de concentração igual a 2, as quais são ilustradas nas Figura 5, 6 e 7, respectivamente.

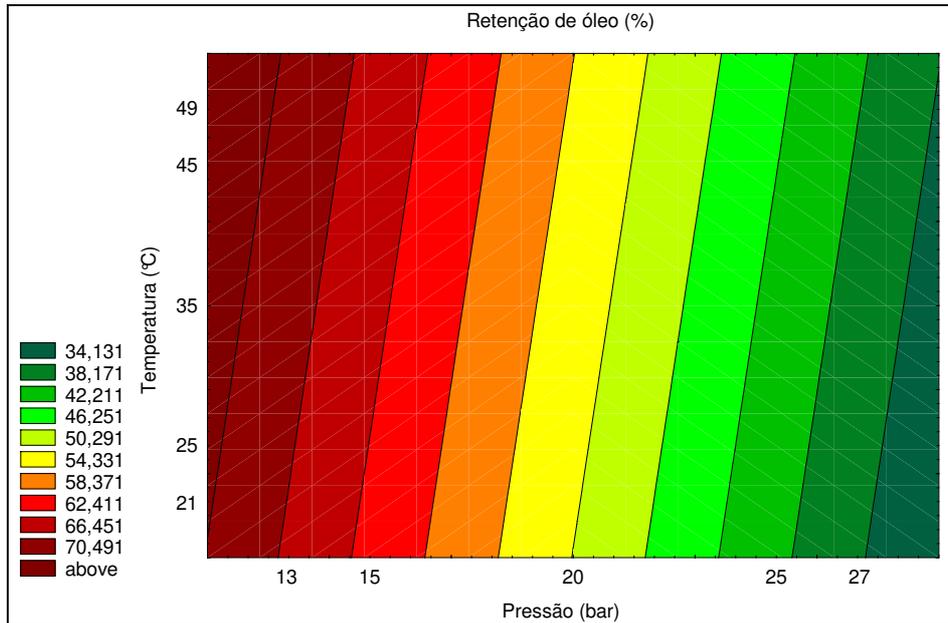


Figura 5. Superfície de contorno para % retenção de óleo. Condições: miscela 25% óleo (m/m), $F_c=2$ e agitação de 300 rpm.

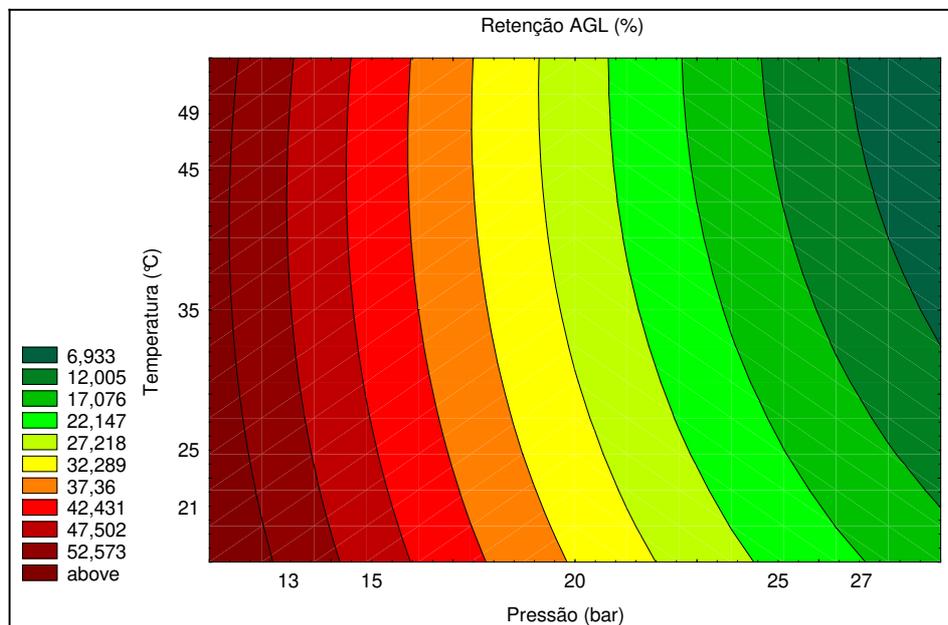


Figura 6. Superfície de contorno para % retenção de ácidos graxos livres. Condições: miscela 25% óleo (m/m), $F_c=2$ e agitação de 300 rpm.

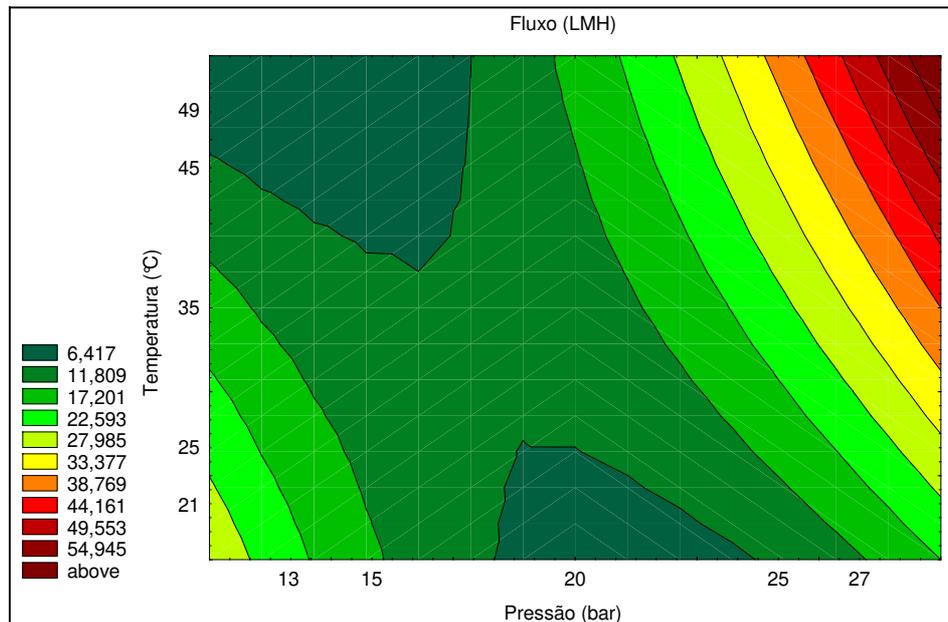


Figura 7. Superfície de contorno para fluxo de permeado. Condições: miscela 25% óleo (m/m), $F_c=2$ e agitação de 300 rpm.

Pode-se observar, segundo o modelo estatístico e a Figura 5, que o aumento da pressão conduz à diminuição na retenção de óleo, ou seja, a eficácia da separação diminui gradativamente quando esta variável passa do nível $-1,4$ para o nível $+1,4$. Os maiores valores para a retenção estão compreendidos entre o nível $-1,4$ e o nível 0. O aumento da temperatura colabora positivamente para a retenção, embora de forma suave. Wu e Lee (1999), na dessolventização de mistelas óleo de soja bruto/hexano também verificaram diminuição da retenção de óleo com o aumento da pressão. De acordo com os autores, altas pressões induzem maior permeação de triacilgliceróis através da membrana, mediante maior compressão relativa dos mesmos através da rede porosa. Resultados encontrados na literatura também associam maior eficiência de separação óleo/hexano a baixas pressões de trabalho. Kuk, Hron e Abraham (1989), aplicaram membrana de poliamida (1000Da) em misturas constituídas por etanol e óleo bruto de algodão. A recuperação do solvente foi de 99 %, com pressão de 2 a 4 bar, temperatura de 25 °C e fluxos de permeado variando entre 1 L/m²h e 4 L/m²h. Entretanto, Raman, Cheryan e Rajagopalan (1996) avaliaram membranas

de nanofiltração no processo de recuperação do solvente em miscela constituída de 20 % de óleo de soja refinado, a 27,6 bar e 24 °C, com fluxo médio de 9 L/m²h; ou seja, em condições muito similares às utilizadas neste trabalho, obtendo retenções de 45 % de óleo. Neste trabalho foram encontradas retenções de até 67% de óleo.

No processo conjunto de desacidificação e dessolventização da miscela, deseja-se que a retenção de ácidos graxos livres seja a menor possível. Esta resposta (Figura 6) teve seus menores valores a altas pressões, particularmente a partir do nível +1 desta variável (25 bar). Ocorre também interação com a temperatura, que têm efeito positivo sobre a permeação de ácidos graxos livres principalmente entre seus níveis 0 e +1,4.

Segundo a Figura 7, o fluxo de permeado é favorecido para valores de pressão acima do nível 1 (25 bar) e de temperatura a partir do nível 0 (35 bar) destas variáveis, respectivamente. Logo, verifica-se, inclusive através do modelo de regressão para esta resposta, que o aumento da pressão e da temperatura acarretam aumento no fluxo de permeado e a interação entre estas variáveis é de considerável importância. Pagliero *et al* (2003) também observaram aumento do fluxo de permeado com a pressão e temperatura de processo na dessolventização de misturas contendo óleo de girassol.

Maior eficiência da separação óleo/hexano, ou seja, aumento na retenção de óleo poderia ser obtido extrapolando-se a pressão e a temperatura para valores maiores e menores nos modelos obtidos, respectivamente. Entretanto, o decréscimo na pressão estaria associado à conseqüente diminuição do fluxo de permeado, implicando em desvantagem para o processo.

4. CONCLUSÕES

Os experimentos apresentaram excelente repetibilidade em relação ao fluxo de permeado e retenções de óleo e ácidos graxos livres, devido à homogeneidade

entre os cortes das membranas. Os fluxos de permeado variaram entre 7 e 30 L/m²h.

A maior retenção de óleo (67,12%) ocorreu sob condições relativas de baixa pressão (15 bar) e alta temperatura (45°C), originando um permeado com teor final de óleo igual a 8,00%, embora com baixo fluxo de permeado associado (8,17 L/m²h).

Não houve permeação considerável de ácidos graxos livres pela membrana. A melhor separação, isto é, o retentado com o menor teor destes compostos (9,59%), foi obtido com a maior pressão de trabalho (27 bar) e 35°C, com bom fluxo de permeado associado (30,00 L/m²h).

O aumento gradativo na pressão acarretou diminuição na eficiência de separação óleo/solvente, embora tenha influenciado positivamente o fluxo de permeado e a permeação de ácidos graxos livres através da membrana. Logo, observa-se que as condições de pressão associadas a altas retenções de óleo indesejavelmente concorrem para baixos fluxos de permeado e maior retenção de ácidos graxos livres pela membrana.

Maiores temperaturas, no entanto, conduzem ao acréscimo do fluxo de permeado e a maior eficiência na separação de óleo e ácidos graxos livres, possivelmente devido ao aumento da difusividade relativa das moléculas de hexano e ácidos graxos livres da membrana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, S.I.; BRUNS, E.R. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1996. 299p.

GIBBINS, E. *et al.* Observations on solvent flux and solute rejection across solvent resistant nanofiltration membranes. **Desalination**. Amsterdam, v. 147, p.307-313, 2002.

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.64, n.9, p.244-250, 1987.

KESTING, R.E. **Synthetic Polymeric Membranes: a Structural Perspective**. Second edition. Wiley-Interscience Publication, New York, 1985, p.106, 348p.

KIM, I. *et al.* Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.205, p.113-123, 2002.

KOIKE, S. *et al.* Separation of oil constituents in organic solvents using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.79, n.9, p.937-942, 2002.

KOOPS, G.H.; YAMADA, S.; NAKAO, I. Separation of linear hydrocarbons and carboxylic acids from ethanol and hexane solutions by reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.189, p.241-254, 2001.

KOSEOGLU, S.S; ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in edible oil industry: an assessment. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.67, n.4, p.239-249, 1990.

KOSEOGLU, S.S; LAWHON, J.T.; LUSAS, E.W. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.67, n.5, p.315-322, 1990.

KUMAR, K. N.; BHOWMICK, N. Separation of fatty acids/triacylglycerols by membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.73, n.3, p.399-401, 1996.

KUK, M.S.; HRON, S.; ABRAHAM, G. Reverse osmosis membranes characteristics for partitioning triglyceride – solvent mixtures. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.66, n.9, p.1374-1380, 1989.

PAGLIERO, C.; *et al.* **Recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de girasol/hexano usando tecnología de membranas**. In: 4 °CONGRESSO IBERO- AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS. Florianópolis, SC, Brasil. Resumos, p.51. Editado por Petrus, J.C.C.; Porto, L.M. e Laurindo, J.B. Florianópolis, SC, 2003.

RAMAN, L.P.; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology. **Fett/Lipid**. v.98, p.10-14, 1996.

RENNER, E.; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A ed. **Application of ultrafiltration in the industry**. London, Elsevier Science. Cap.2, p.7-29, 1991.

SNAPE, J.B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**. Essex, v.30, p.1-41, 1996.

STAFIE, N., STAMATIALIS, D.F.; WESSLING, M. Insight into the transportation of hexane-solute systems through tailor-made composite membranes. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.228, p.103-116, 2004.

TSUI, E.M.; CHERYAN, M. Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.237, p.61-69, 2004.

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.

WU, J.C.S; LEE, E.H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.154, p.251-259, 1999.

ZWIJNENBERG, H.J. *et al.* Acetone-stable nanofiltration membranes in deacidifying vegetable oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.76, n.1, p.83 -87, 1999.

APÊNDICE

Tabela 1. Análise de variância do modelo ajustado para o percentual de retenção de óleo.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado (5%)
Regressão	1007,5770	2	503,7885	152,11	4,46
Resíduo	26,4952	8	3,3119		
Falta de Ajuste	25,8989	6	4,3165	14,47	19,33
Erro Puro	0,5963	2	0,2981		
Total	1034,0720	10			

Valores em negrito apresentam-se estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$)

Tabela 2. Análise de variância do modelo ajustado para o percentual de retenção de ácidos graxos livres.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado (5%)
Regressão	1489,2990	3	496,4330	822,86	4,35
Resíduo	4,2230	7	0,6033		
Falta de Ajuste	4,0210	5	0,8042	7,96	19,30
Erro Puro	0,2021	2	0,1010		
Total	1496,1740	10			

Valores em negrito apresentam-se estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$)

Tabela 3. Análise de variância do modelo ajustado para o fluxo de permeado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado (5%)
Regressão	714,5082	4	178,6270	30,24	4,53
Resíduo	35,4362	6	5,9060		
Falta de Ajuste	35,2263	4	8,8066	83,95	19,25
Erro Puro	0,2099	2	0,1049		
Total	749,9445	10			

Valores em negrito apresentam-se estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$)

CONCLUSÕES GERAIS

- Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciaram o caráter hidrofílico das membranas comerciais utilizadas, produzidas por Osmonics (EUA): membrana de osmose reversa composta por poliamida SEPA AK (com retenção nominal de 99% de NaCl) e membranas SEPA DK, SEPA DL e SEPA GH, compostas por poliamida e polissulfona e com massa molar de corte igual a 300 Da, 500 Da e 1000 Da, respectivamente. Observou-se, para as quatro membranas, boa reprodutibilidade das medidas em diferentes cortes. Maiores fluxos foram detectados para água, seguida pelo etanol e hexano. Para as membranas SEPA AK e SEPA DK foi verificada considerável permeabilidade à água comparativamente ao etanol e hexano, indicando propriedades hidrofílicas diferenciadas para estas membranas dentre as membranas avaliadas.
- Este estudo permitiu verificar que o desempenho das membranas poliméricas utilizadas quanto aos fluxos específicos com solventes (água, etanol e hexano) pode ser considerado uma função da pressão, de propriedades físico-químicas específicas dos solventes empregados e dos materiais constituintes das membranas. A seletividade de cada membrana em relação a um solvente está relacionada à variação intrínseca nos seus teores e tipos de polímeros
- Os valores verificados para os fluxos com solventes (água, etanol e hexano) foram condizentes com a característica de resistência ao transporte de massa relativa a cada membrana. Menores fluxos foram obtidos para a membrana de osmose reversa (SEPA AK) e fluxos mais altos foram observados para a membrana com massa molar de corte igual a 1000 Da (SEPA GH).

- A maior permeabilidade ao hexano, nas condições operacionais de 12 bar e 40°C, foi observada para a membrana SEPA GH ($1,74\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$), fato também relacionado à sua característica de maior massa molar de corte dentre as membranas avaliadas.
- A avaliação dos fluxos de etanol antes e após a filtração de hexano para cada uma das membranas, através de filtrações sucessivas realizadas durante 90 minutos, nas condições de 10 bar, 40°C e agitação de 200 rpm, revelou que os fluxos de etanol não sofreram alterações devido à permeação de hexano, indicando, a priori, relativa estabilidade das membranas na presença deste solvente.
- Na avaliação da permeabilidade das membranas ao hexano durante 90 minutos nas condições de 10 bar, 40°C e agitação de 200 rpm, apenas para a membrana SEPA DL foi observado declínio significativo da permeabilidade ao solvente ao longo da filtração, com valor inicial de $1,18\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ e valor final correspondente a $0,51\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, o que pode evidenciar modificação em sua estrutura nativa na presença de hexano e instabilidade desta membrana ao solvente.
- Análises realizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com membranas intactas e membranas imersas em hexano durante 48 horas revelaram que a membrana SEPA DL foi degradada pelo solvente, com desagregação de sua camada polimérica ativa. Sua instabilidade diferencial ao hexano pode estar associada a sua composição polimérica, notadamente à maiores concentrações de polissulfona, pois este polímero apresenta menor resistência química ao hexano quando comparado à poliamida.
- A membrana de poliamida SEPA AK e as membranas SEPA DK e SEPA GH, compostas por poliamida e polissulfona, mostraram-se, portanto,

passíveis de aplicação em meio de hexano, uma vez que se apresentaram praticamente inertes a este solvente, podendo contribuir sobremaneira para a aplicação da tecnologia de membranas na área de óleos vegetais comestíveis.

- A membrana SEPA GH, com massa molar de corte igual a 1000 Da, foi selecionada para os estudos de recuperação de solvente como consequência de apresentar os maiores fluxos para misturas óleo de soja refinado/hexano entre as demais membranas disponíveis. Os fluxos de permeado obtidos para as membranas nos experimentos de seleção realizados com mistura óleo de soja refinado/hexano (20% m/m), a 30 bar, 40°C e 300 rpm e com 2,5 horas de filtração, foram iguais a 1,22 L/m².h, 3,61 L/m².h e 19,02 L/m².h, para as membranas DK, DL e GH, respectivamente. Para a membrana AK, absolutamente, não ocorreu filtração de mistura nos testes preliminares e a possibilidade de sua utilização foi descartada.
- Verificou-se, mediante filtrações realizadas com a membrana SEPA GH (1000 Da) que o aumento no teor de fósforo na alimentação teve efeito negativo sobre o fluxo de permeado para mistura 20% óleo (m/m)/hexano, a 30 bar e 40°C, principalmente quando este valor passou de 4,3 mg.kg⁻¹ para 17,5 mg.kg⁻¹, possivelmente devido à rápida formação da polarização por concentração e da camada gel, ou seja, maior deposição de solutos na superfície da membrana. Entretanto, maiores teores de fósforo na alimentação não apresentaram influência na retenção de óleo pela membrana, uma vez que os resultados obtidos (próximos a 40%) não diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) entre si, o que revela que esta resposta foi independente do teor de fósforo na alimentação.
- Nos estudos de otimização de recuperação de solvente e separação de ácidos graxos livres em mistura, realizados com a membrana SEPA GH

(1000 Da), verificou-se que a maior retenção de óleo (67,12%) ocorreu sob condições relativas de baixa pressão (15 bar) e alta temperatura (45°C), originando um permeado com teor final de óleo igual a 8,00%, embora com baixo fluxo de permeado associado (8,17 L/m²h). Entretanto, estes resultados estão associados a retentados contendo aproximadamente 40% em óleo, ou seja, ainda com alto teor de hexano. Não houve permeação de ácidos graxos livres pela membrana. A melhor separação, isto é, o retentado com o menor teor destes compostos (9,59%), foi obtido com a maior pressão de trabalho (27 bar) e 35°C, com bom fluxo de permeado associado (30,00 L/m²h).

- O aumento gradativo na pressão acarretou diminuição na eficiência de separação óleo/solvente, embora tenha influenciado positivamente o fluxo de permeado e a permeação de ácidos graxos livres através da membrana. Maiores temperaturas, no entanto, conduziram ao acréscimo do fluxo de permeado e a maior eficiência na separação de óleo e ácidos graxos livres, possivelmente devido ao aumento da difusividade relativa das moléculas de hexano e ácidos graxos livres da membrana.

