



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



# **APLICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS NO PROCESSO DE DEGOMAGEM DO ÓLEO DE GIRASSOL**

**CESAR DE MORAIS COUTINHO**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. LIRENY APARECIDA GUARALDO GONÇALVES**

Orientadora

**Prof. Dr. LUIZ ANTÔNIO VIOTTO**

Co-orientador

Tese apresentada à Faculdade  
de Engenharia de Alimentos,  
Universidade Estadual de Campinas,  
para a obtenção do título de  
Doutor em Tecnologia de Alimentos

**Campinas / SP  
Fevereiro / 2008**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C837a Coutinho, César de Morais  
Aplicação de membranas poliméricas no processo de degomagem do óleo de girassol / César de Morais Coutinho. – Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Lireny Aparecida Guraldo Gonçalves  
Co-orientador: Luiz Antonio Viotto  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Óleo de girassol. 2. Degomagem. 3. Membranas poliméricas. 4. Ultrafiltração. 5. Solventes. I. Gonçalves, Lireny Aparecida Guraldo. II. Viotto, Luiz Antonio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

(ckn/fea)

Titulo em inglês: Degumming of sunflower oil using polymeric membranes  
Palavras-chave em inglês (Keywords): Sunflower oil, Degumming, Polymeric membranes, Ultrafiltration, Solvents

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Hilary Castle de Menezes

José Carlos Cunha Petrus

Sérgio Rodrigues Fontes

Renato Grimaldi

Chiu Chih Ming

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

## **Banca Examinadora**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves  
Orientadora

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Hilary Castle de Menezes  
Membro

---

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus  
Membro

---

Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes  
Membro

---

Dr. Renato Grimaldi  
Membro

---

Dr. Chiu Chih Ming  
Membro

Campinas / SP  
Fevereiro / 2008

***“O que não me destrói me fortalece”***

**FRIEDRICH NIETZSCHE**

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Adébora, ao meu Pai Amadeu (“*in memoriam*”), à minha filha Júlia e à minha mulher Márcia, pela compreensão e apoio total.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, pela orientação do presente trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Viotto, pela co-orientação e pelas importantes sugestões.

Ao Dr. Renato Grimaldi, pela disponibilidade em ajudar na logística necessária para a condução do trabalho no laboratório e na obtenção das amostras experimentais.

Ao Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus, pela boa acolhida na UFSC e pelo empréstimo do módulo de ultrafiltração tangencial.

À Banca Examinadora, pela disponibilidade em corrigir o presente trabalho e participar da defesa da Tese.

Aos amigos Chiu Chih Ming, Rodrigo Corrêa Basso, Ana Paula Badan Ribeiro, Juliana Nóbrega de Moura e Tiago Moreira, pelo grande apoio durante a parte experimental e ajuda na formatação do presente trabalho.

À Bünge S.A., pela concessão da matéria-prima.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Estadual de Campinas.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
INTRODUÇÃO GERAL	1
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>5</b>
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1. Girassol	5
1.1. Óleo de girassol	7
2. Extração por solvente	10
2.1. Extração pela prensagem	12
2.2. Refino de óleos vegetais	13
2.2.1. Degomagem	15
2.2.2. Neutralização	16
2.2.3. Clarificação	16
2.2.4. Remoção de ceras	17
2.2.5. Desodorização	17
3. Tecnologia de membranas	17
3.1. Introdução	17
3.2. Características e tipos de membranas	25
3.3. Fenômenos que interferem no fluxo de permeado	30
3.4. Principais parâmetros físicos que afetam o fluxo de permeado	31
3.5. Conceitos mais utilizados em membranas	34
3.6. Tecnologia de membranas aplicada nos óleos vegetais	35
3.6.1. Dessolventização	36
3.6.2. Desacidificação	37
3.6.3. Clarificação	38

3.6.4. Remoção de ceras	39
3.6.5. Degomagem	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
<b>CAPÍTULO 2</b>	47
CARACTERIZAÇÃO DOS FLUXOS DE SOLVENTES E ANÁLISE DE RESISTÊNCIA AO HEXANO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS	47
1. INTRODUÇÃO	48
1.1. Objetivos	58
2. MATERIAL E MÉTODOS	58
2.1. Materiais	58
2.1.1. Solventes	58
2.1.2. Membranas	59
2.1.3. Equipamentos	59
2.2. Métodos	61
2.2.1. Procedimento de filtração para caracterização das membranas	61
2.2.2. Procedimentos de aferição do fluxo de permeado dos solventes	62
2.2.3. Testes de resistência das membranas ao hexano	63
2.2.4. Análise de alterações dimensionais nas membranas devido ao hexano	65
2.2.5. Análise da ultraestrutura das membranas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV)	66
3. RESULTADOS	67
3.1. Desempenho das membranas na filtração dos solventes	67
3.1.1. Membrana de Policarbonato (PC)	67
3.1.2. Membrana de Polietersulfona (PES)	70
3.1.3. Membranas de Éster de Celulose (CME)	71
3.1.4. Membranas de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)	73
3.2. Testes de resistência das membranas ao hexano	75
3.2.1. Análise de alterações dimensionais	75
3.2.1.1. Membrana de Policarbonato (PC)	75
3.2.1.2. Membrana de Polietersulfona (PES)	77

3.2.1.3. Membranas de Éster de Celulose (CME)	77
3.2.1.4. Membranas de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)	78
3.2.2. Teste de filtração	78
3.2.2.1. Membrana de Policarbonato (PC)	78
3.2.2.2. Membrana de Polietersulfona (PES)	79
3.2.2.3. Membranas de Éster de Celulose (CME)	80
3.2.2.4. Membranas de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)	81
3.2.3. Análise das membranas pela Microscopia Eletrônica de Varredura	84
3.2.3.1. Membrana de Policarbonato (PC)	84
3.2.3.2. Membrana de Polietersulfona (PES)	88
3.2.3.3. Membranas de Éster de Celulose (CME)	84
3.2.3.4. Membranas de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)	96
4. CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
<b>CAPÍTULO 3</b>	103
EFICIÊNCIA DA FILTRAÇÃO FRONTAL E TANGENCIAL NA DEGOMAGEM DO ÓLEO DE GIRASSOL	103
1. INTRODUÇÃO	104
2. MATERIAL E MÉTODOS	115
2.1. Materiais	115
2.1.1. Solventes	115
2.1.2. Óleos	115
2.1.3. Membranas	116
2.1.4. Equipamentos	117
2.2. Métodos	118
2.2.1. Análise do teor de fósforo dos óleos usados nos experimentos	118
2.2.2. Procedimentos de filtração usados nos testes seletivos de degomagem para a escolha das membranas	119
2.2.3. Procedimentos para determinação do fluxo de permeado nos testes seletivos para a escolha das membranas	120
2.2.4. Procedimentos de degomagem no módulo de bancada de	121

ultrafiltração frontal com as duas membranas a serem selecionadas	
2.2.5. Procedimentos de degomagem no módulo piloto de ultrafiltração tangencial com a membrana a ser selecionada	123
2.2.6. Análise estatística	125
3. RESULTADOS	125
3.1. Teor de fósforo do óleo de girassol extraído por solvente e por prensa	125
3.2. Testes seletivos quanto à retenção de fósforo, na degomagem dos dois diferentes óleos brutos de girassol, no módulo de bancada, nas seis membranas.	126
3.2.1. Óleo bruto de girassol extraído pela prensagem	126
3.2.2. Óleo bruto de girassol extraído pelo solvente	127
3.3. Efeito da pressão e da temperatura na membrana PES 10 kDa, em UF de bancada.	128
3.3.1. Retenção de fósforo	128
3.3.1.1. Efeito da pressão	128
3.3.1.2. Efeito da temperatura	128
3.3.2. Fluxo de permeado	128
3.3.2.1. Efeito da pressão	128
3.3.2.2. Efeito da temperatura	131
3.4. Efeito da pressão na membrana PVDF 30 kDa, em UF de bancada.	132
3.4.1. Retenção de fósforo	132
3.4.2. Fluxo de permeado	133
3.4.3. Efeito do teor de óleo na miscela	136
3.4.3.1. Retenção de fósforo	136
3.4.3.2. Fluxo de permeado	136
3.5. Efeito do tipo de alimentação na membrana PES 10 kDa, em UF de bancada.	137
3.5.1. Retenção de fósforo	137
3.5.2. Fluxo de permeado	138
3.6. Efeito do tipo de alimentação, na membrana PVDF 30 kDa, em UF de bancada.	139
3.6.1. Retenção de fósforo	139

3.6.2. Fluxo de permeado	140
3.7. Efeito da pressão, na membrana PVDF 30 kDa, em UF tangencial.	141
3.7.1. Retenção de fósforo	141
3.7.2. Fluxo de permeado	142
3.8. Efeito do tipo de filtração, na membrana PVDF 30 kDa	147
3.8.1. Retenção de fósforo	147
3.8.2. Fluxo de permeado	147
3.9. Efeito da pressão na membrana PVDF 30 kDa, em UF tangencial.	148
3.9.1. Retenção de fósforo	148
3.9.2. Fluxo de permeado	149
3.10. Efeito do tipo de alimentação, na membrana PVDF 30 kDa, em UF tangencial.	154
3.10.1. Retenção de fósforo	154
3.10.2. Fluxo de permeado	155
4. CONCLUSÕES	156
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158
CONCLUSÕES GERAIS	160

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>2. Caracterização dos fluxos de solventes e análise de resistência ao hexano em membranas poliméricas</b>	
<b>Figura 1.</b> Módulo de ultrafiltração perpendicular usado nos experimentos.	62
<b>Figura 1a.</b> Fluxo de permeado do hexano, em função do tempo, para diferentes pressões, em membrana de policarbonato, a 40°C e 200 r.p.m.	67
<b>Figura 2.</b> Fluxo de permeado do etanol, em função do tempo, para diferentes pressões, em membrana de policarbonato, a 40°C e 200 r.p.m.	68
<b>Figura 3.</b> Fluxo de permeado da água, em função do tempo, para diferentes pressões, em membrana de policarbonato, a 40°C e 200 r.p.m.	68
<b>Figura 4.</b> Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de policarbonato, a 40°C e 200 r.p.m.	70
<b>Figura 5.</b> Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de polietersulfona, a 40°C e 200 r.p.m.	71
<b>Figura 6.</b> Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de éster de celulose 0,025 µm, a 40°C e 200 r.p.m.	72
<b>Figura 7.</b> Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de éster de celulose 0,05 µm, a 40°C e 200 r.p.m.	73
<b>Figura 8.</b> Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de polifluoreto de vinilideno 30 kDa, a 40°C e 200 r.p.m.	74
<b>Figura 9.</b> Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de polifluoreto de vinilideno 50 kDa, a 40°C e 200 r.p.m.	75
<b>Figura 10.</b> Fotografia das membranas antes (à esquerda) e após (à direita) imersão em hexano por 48 horas.	76
<b>Figura 11.</b> Filtração de hexano na membrana de policarbonato, a 1,5 bar.	79
<b>Figura 12.</b> Filtração de hexano na membrana de polietersulfona, a 1,5 bar.	80
<b>Figura 13.</b> Filtração de hexano na membrana de éster de celulose 0,025 µm, a 1,5 bar.	82

<b>Figura 14.</b> Filtração de hexano na membrana de éster de celulose, 0,05 $\mu\text{m}$ a 1,5 bar.	82
<b>Figura 15.</b> Filtração de hexano na membrana de PVDF 30 KDa, a 1,5 bar.	83
<b>Figura 16.</b> Filtração de hexano na membrana de PVDF 50 KDa, a 1,5 bar.	83
<b>Figura 17.</b> Fotomicrografia (controle) da membrana PC. Aumento: 15000x.	85
<b>Figura 18.</b> Fotomicrografia (imersão) da membrana PC. Aumento: 15000x.	85
<b>Figura 19.</b> Fotomicrografia (permeação) da membrana PC. Aumento: 15000x.	86
<b>Figura 20.</b> Fotomicrografia (controle/fratura) da membrana PC. Aumento: 5000x.	86
<b>Figura 21.</b> Fotomicrografia (imersão/fratura) da membrana PC. Aumento: 10000x.	87
<b>Figura 22.</b> Fotomicrografia (permeação/fratura) da membrana PC. Aumento: 15000x.	87
<b>Figura 23.</b> Fotomicrografia (controle) da membrana PES. Aumento: 15000x.	88
<b>Figura 24.</b> Fotomicrografia (imersão) da membrana PES. Aumento: 15000x.	88
<b>Figura 25.</b> Fotomicrografia (permeação) da membrana PES. Aumento: 15000x.	89
<b>Figura 26.</b> Fotomicrografia (controle) da membrana CME 0,025 $\mu\text{m}$ . Aumento: 15000x.	90
<b>Figura 27.</b> Fotomicrografia (imersão) da membrana CME 0,025 $\mu\text{m}$ . Aumento: 15000x.	90
<b>Figura 28.</b> Fotomicrografia (permeação) da membrana CME 0,025 $\mu\text{m}$ . Aumento: 15000x.	91
<b>Figura 29.</b> Fotomicrografia (controle) da membrana CME 0,05 $\mu\text{m}$ . Aumento: 15000x.	91
<b>Figura 30.</b> Fotomicrografia (imersão) da membrana CME 0,05 $\mu\text{m}$ . Aumento: 15000x.	92

<b>Figura 31.</b> Fotomicrografia (permeação) da membrana CME 0,05 $\mu\text{m}$ . Aumento: 15000x.	92
<b>Figura 32.</b> Fotomicrografia (controle/fratura) da membrana CME 0,025 $\mu\text{m}$ . Aumento: 1000x.	93
<b>Figura 33.</b> Fotomicrografia (imersão/fratura) da membrana CME 0,025 $\mu\text{m}$ . Aumento: 10000x.	93
<b>Figura 34.</b> Fotomicrografia (permeação/fratura) da membrana CME 0,025 $\mu\text{m}$ . Aumento: 15000x.	94
<b>Figura 35.</b> Fotomicrografia (controle/fratura) da membrana CME 0,05 $\mu\text{m}$ . Aumento: 1000x.	94
<b>Figura 36.</b> Fotomicrografia (imersão/fratura) da membrana CME 0,05 $\mu\text{m}$ . Aumento: 15000x.	95
<b>Figura 37.</b> Fotomicrografia (permeação/fratura) da membrana CME 0,05 $\mu\text{m}$ . Aumento: 15000x.	95
<b>Figura 38.</b> Fotomicrografia (controle) da membrana PVDF 30 kDa. Aumento: 15000x.	96
<b>Figura 39.</b> Fotomicrografia (imersão) da membrana PVDF 30 kDa. Aumento: 15000x.	97
<b>Figura 40.</b> Fotomicrografia (permeação) da membrana PVDF 30 kDa. Aumento: 15000x.	97
<b>Figura 41.</b> Fotomicrografia (controle) da membrana PVDF 50 kDa. Aumento: 10000x.	98
<b>Figura 42.</b> Fotomicrografia (imersão) da membrana PVDF 50 kDa. Aumento: 10000x.	98
<b>Figura 43.</b> Fotomicrografia (permeação) da membrana PVDF 50 kDa. Aumento: 10000x.	99

### **3. Eficiência da filtração frontal e tangencial no processo de degomagem do óleo bruto de girassol e de soja**

- Figura 1.** Módulo de bancada de ultrafiltração frontal usado nos experimentos. 118
- Figura 2.** Módulo piloto de ultrafiltração tangencial usado nos experimentos. 119
- Figura 3.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, a 90°C, 500 r.p.m. e 3 bar, em função do tempo. 129
- Figura 4.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, a 90°C, 500 r.p.m. e 6 bar, em função do tempo. 130
- Figura 5.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, a 90°C, 500 r.p.m. e 9 bar, em função do tempo. 130
- Figura 6.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, a 70°C, 500 r.p.m. e 3 bar, em função do tempo. 132
- Figura 7.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, a 80°C, 500 r.p.m. e 3 bar, em função do tempo. 133
- Figura 8.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, a 40°C, 500 r.p.m. e 3 bar, em função do tempo. 134
- Figura 9.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, a 40°C, 500 r.p.m. e 6 bar, em função do tempo. 135
- Figura 10.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, a 40°C, 500 r.p.m. e 9 bar, em função do tempo. 135

- Figura 11.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, com 20% de concentração de óleo, m/m, em miscela com hexano, na membrana PVDF 30 kDa, a 9 bar, 40°C e 500 r.p.m., em função do tempo. 137
- Figura 12.** Fluxo de permeado de óleo bruto de soja com 50 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PES 10 kDa, a 9 bar, 90°C e 500 r.p.m., em função do tempo. 138
- Figura 13.** Fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de soja em hexano, 20% m/m, com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, a 9 bar, 40°C e 500 r.p.m., em função do tempo. 141
- Figura 14.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1 bar de pressão transmembrana, em função do tempo. 144
- Figura 15.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,15 bar de pressão transmembrana, em função do tempo. 145
- Figura 16.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,25 bar de pressão transmembrana, em função do tempo. 145
- Figura 17.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,50 bar de pressão transmembrana, em função do tempo. 146
- Figura 18.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,75 bar de pressão transmembrana. 146

- Figura 19.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1 bar de pressão transmembrana, em função do tempo. 151
- Figura 20.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,15 bar de pressão transmembrana, em função do tempo. 151
- Figura 21.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,25 bar de pressão transmembrana, em função do tempo. 152
- Figura 22.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,50 bar de pressão transmembrana, em função do tempo. 152
- Figura 23.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,75 bar de pressão transmembrana, em função do tempo. 153

## ÍNDICE DE TABELAS

### 1. Revisão bibliográfica

<b>Tabela 1.</b> Composição em ácidos graxos (% m/m) do óleo de girassol.	10
<b>Tabela 2.</b> Separações por membranas pela aplicação da pressão hidrostática.	20
<b>Tabela 3.</b> Características dos processos de separação por membranas.	21
<b>Tabela 4.</b> Exemplos de aplicações de membranas em processamento de alimentos.	22

### 2. Caracterização dos fluxos de solventes e análise de resistência ao hexano em membranas poliméricas

<b>Tabela 1.</b> Características físico-químicas da água, etanol e hexano.	59
<b>Tabela 2.</b> Membranas planas poliméricas de ultrafiltração usadas nos experimentos de caracterização com solventes e resistência ao hexano.	60
<b>Tabela 3.</b> Variação da área da membrana de policarbonato (PC), imersa 48 horas em hexano.	76
<b>Tabela 4.</b> Variação da área da membrana de polietersulfona (PES), imersa 48 horas em hexano.	77
<b>Tabela 5.</b> Variação da área das membranas de éster de celulose (CME) de 0,025 $\mu\text{m}$ e 0,05 $\mu\text{m}$ de diâmetro médio de poros, imersas 48 horas em hexano.	77
<b>Tabela 6.</b> Variação da área das membranas de polifluoreto de vinilideno com massa molar de corte de 30 e 50 KDa, imersas 48 horas em hexano.	78

### 3. Eficiência da filtração frontal e tangencial no processo de degomagem do óleo bruto de girassol e de soja

<b>Tabela 1.</b> Características físico-químicas do etanol e do hexano.	115
---	-----

<b>Tabela 2.</b> Membranas poliméricas planas de ultrafiltração usadas nos experimentos preliminares de degomagem no módulo de filtração frontal de bancada.	116
<b>Tabela 3.</b> Teor (mg/kg) de fósforo dos dois tipos de óleo bruto de girassol.	125
<b>Tabela 4.</b> Médias (mg/kg) dos teores de fósforo nos permeados de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, nas seis membranas.	126
<b>Tabela 5.</b> Médias (mg/kg) dos teores de fósforo nos permeados de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, nas seis membranas.	127
<b>Tabela 6.</b> Médias (L/hm <sup>2</sup> ) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas a 3, 6 e 9 bar.	129
<b>Tabela 7.</b> Médias (L/hm <sup>2</sup> ) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas a 70, 80 e 90°C.	131
<b>Tabela 8.</b> Médias (L/hm <sup>2</sup> ) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas a 3, 6 e 9 bar.	134
<b>Tabela 9.</b> Médias (mg/kg) dos teores de fósforo, nos permeados, de miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, nas cinco pressões transmembrana analisadas.	142
<b>Tabela 10.</b> Médias (L/hm <sup>2</sup> ) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, nas cinco pressões transmembrana analisadas.	143
<b>Tabela 11.</b> Médias (mg/kg) dos teores de fósforo, nos permeados, de miscela de óleo bruto de soja 250 mg/kg nominais de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, nas cinco pressões transmembrana analisadas.	148
<b>Tabela 12.</b> Médias (L/hm <sup>2</sup> ) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja 250 mg/kg nominais de fósforo, 30% m/m em hexano, a 40°C, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, nas cinco pressões transmembrana analisadas.	150

## RESUMO

A aplicação da tecnologia de membranas como método de separação, concentração e purificação de componentes está largamente difundida nos processos industriais de um modo geral, incluindo a indústria de alimentos. Em tecnologia de óleos, o uso de membranas como método de separação ainda não está totalmente estabelecido, entretanto esta tecnologia mostra-se com grande potencial no refino de óleos vegetais, cujas principais vantagens em relação ao refino convencional são o uso de condições térmicas mais brandas de processamento, menor consumo energético, maior retenção de compostos nutricionalmente desejáveis e diminuição da geração de efluentes. Desta forma, a utilização de membranas permite a produção de óleos vegetais de qualidade superior, indo de encontro aos anseios do mercado, e de forma ecologicamente correta, com diminuição do impacto ambiental pela menor produção de efluentes e racionalização da água, um recurso natural cada vez mais escasso. O presente trabalho teve como objetivos a análise do comportamento de seis membranas poliméricas planas frente à permeação com três diferentes solventes, água, etanol e hexano, assim como avaliar a resistência das mesmas face à exposição e filtração com hexano. Adicionalmente, foram selecionadas duas membranas para experimentos de degomagem de óleo bruto de girassol e de soja, variando-se a concentração de solutos na alimentação, pressão, temperatura e modo de filtração, verificando-se o desempenho das referidas membranas em relação à retenção de fosfolipídeos e ao fluxo de permeado. Os resultados mostraram que todas as membranas são resistentes ao hexano e que a maior eficiência na degomagem de ambas as matérias-primas foi obtida através da filtração tangencial em módulo piloto de ultrafiltração, e os fluxos de permeado aumentaram significativamente com o aumento da pressão operacional, sem prejuízo nos níveis de retenção de fósforo. Em ultrafiltração frontal de bancada, o aumento da temperatura e da pressão exerceram efeito positivo sobre os fluxos de permeado, sem mudança significativa sobre os níveis de retenção de fósforo.

**Palavras chave:** óleo de girassol, degomagem, membranas poliméricas, ultrafiltração, solventes.

## ABSTRACT

The application of membrane technology as a method of separation, concentration and purification of compounds is widely known in industrial processes, including in the food industry. Up to the present moment, the use of membranes in oil technology has not been completely established. However, this technology shows great potential for refining vegetable oils and offers many advantages when compared with conventional processes: low temperatures, minor waste of energy, retention of nutritionally desirable compounds and no effluent production. Thus, the use of membranes provides high quality vegetable oils, according to market demands and ecologically correct and environmentally friendly, with reduced effluent production and significant water-savings. The aims of this work were to study the behavior of six flat sheet polymeric membranes with respect to the permeation of three different solvents (water, ethanol and hexane) and to examine carefully their chemical resistance to immersion and filtration with hexane. In addition, two membranes were selected for degumming experiments with crude soybean and sunflower oils. The solute concentration in the feed, pressure, temperature and the design of the filtration equipment (cross-flow and dead-end configurations) were varied, and the performance of the membranes verified with respect to phospholipid retention and permeate flow rate. The results showed that none of the membranes were affected by hexane and that cross-flow filtration in an ultrafiltration pilot module provided the best degumming efficiency for both oils. The permeate flow rate increased significantly with the rise in operational pressure, without loss of the phosphorous retention levels. In the bench-scale dead-end filtration, an increase in the temperature and the pressure showed a positive effect on the permeate flow rate, and no changes were observed in the phosphorous retention levels.

**Key words:** sunflower oil, degumming, polymeric membranes, ultrafiltration, solvents.

## **INTRODUÇÃO GERAL**

A aplicação da tecnologia de membranas como método de separação, concentração e purificação de componentes está largamente difundida nos processos industriais de um modo geral, incluindo a indústria de alimentos.

Na indústria de alimentos, esta tecnologia está bem estabelecida na indústria de sucos de frutas, como método para clarificação, principalmente em suco de maçã e laranja. Em laticínios, as principais aplicações são na concentração de proteína do soro do leite e na fabricação de queijos de massa mole como o minas frescal. Em tecnologia de óleos, o uso de membranas como método de separação ainda não está totalmente estabelecido, entretanto esta tecnologia mostra-se com grande potencial no refino de óleos vegetais, cujas principais vantagens em relação ao refino convencional são o uso de condições mais brandas de processamento, temperaturas mais baixas, menor consumo energético, maior retenção de compostos nutricionalmente desejáveis e diminuição da geração de efluentes. Desta forma a utilização de membranas permite a produção de óleos vegetais de qualidade superior, indo de encontro aos anseios do mercado, e de forma ecologicamente correta, diminuindo o impacto ambiental pela menor produção de efluentes, menor consumo de produtos químicos e economizando água, uma fonte natural cada vez mais escassa.

Existem dois processos para a extração de óleos a partir de sementes oleaginosas. O primeiro utiliza como solvente a hexana, uma mistura de hidrocarbonetos com predominância do hexano, para extrair óleo de sementes como a soja, por exemplo, que apresentam um baixo teor lipídico, de até 20% em média, gerando uma mistura de óleo em hexana denominada miscela, a qual sai do extrator com um teor de óleo médio de 25 a 30% m/m. Este solvente precisa ser separado do óleo bruto extraído para dar-se continuidade ao refino do óleo, em um processo chamado dessolventização. O segundo processo de extração de óleo é um método combinado, no qual inicialmente procede-se a um esmagamento ou pré-prensagem a frio dos grãos previamente preparados, de forma a se extrair o máximo possível de óleo, em torno de 70 a 80%, dando

origem a dois produtos, óleo bruto e torta. Esta torta, ainda contendo óleo, necessita ser extrusada e passar pela extração em hexana, originando óleo bruto e torta desengordurada, denominada farelo. Este processo combinado de extração por prensagem e dessolventização é usado em oleaginosas que apresentam alto teor de óleo, como o girassol e a canola. A tecnologia de membranas, através da ultrafiltração, permite contemplar a primeira etapa do pré-processamento, a degomagem (remoção dos fosfolipídeos ou lecitina) utilizando óleo bruto proveniente dos dois processos de extração previamente citados, ou seja, filtrando o óleo bruto extraído pela prensagem ou a miscela de óleo em solvente, a qual será posteriormente dessolventizada já sem a presença dos fosfolipídeos. Esta flexibilidade de poder degomar o óleo bruto sem solvente diminui os gastos com energia, o impacto ambiental devido à toxicidade do hexano e minimiza os riscos de explosão. Entretanto, a eficiência do processo de degomagem por membranas do óleo bruto puro precisa ainda ser otimizada devido aos baixos fluxos permeados obtidos em decorrência da alta viscosidade desta matéria-prima, e devido a presença elevada de impurezas.

Em termos de retenção de fósforo, representado por fosfolipídeos ou lecitina, na degomagem por membranas, o processo de ultrafiltração associado à desodorização permite a obtenção de óleo de soja anteriormente com aproximadamente  $600 \text{ mg.kg}^{-1}$  para níveis abaixo de  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$ , na própria unidade de esmagamento, com preservação de tocoferóis e sem adição de coadjuvantes (SOARES, 2004). Estes níveis de retenção de fósforo acima de 90% em óleo de soja degomado por membranas, também podem ser alcançados usando-se outros tipos de óleos com altos teores de fósforo, como, por exemplo, os de girassol, milho e canola. Desta forma, estes óleos tornam-se passíveis de serem refinados fisicamente, ao invés do refino químico tradicional, com vantagens econômicas e ambientais expostas anteriormente.

Óleos como os de girassol e de milho apresentam uma dificuldade adicional na degomagem pelas membranas, ou seja, apresentam ceras em sua composição natural, as quais interferem diminuindo o fluxo da filtração ou

permeação através da membrana, pelo aumento na deposição de sólidos ou solutos na superfície da mesma, e pela dificuldade adicional na limpeza.

Em relação às etapas do refino, não somente a degomagem pode ser realizada pela tecnologia de filtração pelas membranas, mas também encontram-se resultados relativamente promissores nas etapas de dessolventização e desacidificação, usando-se membranas e parâmetros operacionais diferentes nestes diferentes estágios do refino. Entretanto, em larga escala, estes procedimentos para o refino de óleos ainda não são plenamente viáveis economicamente. Apesar disto, existe procura por processos mais econômicos, seguros e de menor impacto ambiental, assim como de alimentos nutricionalmente melhores e mais saudáveis. A expansão da viabilidade dos processos de membranas tem aumentado a demanda por mais unidades operacionais. Conseqüentemente, isto leva ao aumento da produção de membranas e à diminuição do custo das mesmas, estimulando novas aplicações desta tecnologia.

O óleo de girassol apresenta ótimas características nutritivas, sendo rico em ácidos graxos polinsaturados. Sensorialmente, também é bem aceito pelo mercado devido à sua cor agradável e seu sabor e aroma praticamente neutros, fazendo com que seja indicado para a culinária, como base ou puro para molho de saladas e também como meio de transferência de calor em frituras. No último caso, não apresenta o inconveniente de altos teores de ácidos graxos saturados ou de ácidos graxos *trans* encontrados muitas vezes em gorduras formuladas para fritura, '*shortenings*', como o óleo parcialmente hidrogenado de algodão. Em comparação com o óleo de soja ou canola, o óleo de girassol apresenta menor tendência à polimerização durante a fritura, devido ao menor teor do ácido graxo polinsaturado linolênico, C18:3, e pela presença de alto teor do ácido graxo monoinsaturado oléico, C18:1. Por este motivo, é muitas vezes usado na pré-fritura de batatas e salgados congelados semi-prontos.

Em termos de produção mundial, o girassol apresenta destaque dentre as culturas de oleaginosas, ficando em quarto lugar em relação à soja, palma e canola, perfazendo em torno de 10% do volume total de produção.

Apesar deste destaque e da grande aceitação do óleo de girassol pelo mercado, são ainda relativamente poucos os trabalhos envolvendo o uso da tecnologia de membranas no refino deste óleo, em comparação com o óleo de soja, fazendo-se necessárias mais pesquisas nesta área.

## CAPÍTULO 1

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 1. Girassol

O girassol, *Helianthus annuus* L., é uma dicotiledônea anual da família *Compositae*, originária da América do Norte. Foi introduzido na Europa no século XVI, adaptou-se bem e, atualmente, é cultivado em todo o mundo (CASTRO *et al.*, 1997).

A Argentina é o maior produtor, seguido pela Rússia, Ucrânia, U.S.A., França, Índia e China. No Brasil, a área cultivada é de aproximadamente 150 mil hectares, com produção de 234 mil toneladas e produtividade de 1,67t / ha (BRASIL, 2002).

Segundo Ungaro (1986), o cultivo do girassol no Brasil iniciou-se na época da colonização principalmente na região sul, em função do hábito do consumo de suas sementes torradas pela população.

Apresenta ampla adaptabilidade às diferentes condições climáticas, desde o norte até o sul do país, e o seu rendimento é pouco influenciado pela latitude, altitude e fotoperíodo. Devido a essas características, tornou-se uma opção nos sistemas de rotação de culturas, como as chamadas safrinhas, nas regiões produtoras de grãos (HENRIQUE *et al.*, 1998).

Destaca-se como a quarta oleaginosa em produção de grãos e a quinta em área cultivada no mundo (CASTRO *et al.*, 1997), e perfazendo em torno de 10% da produção mundial de óleos vegetais (FAO, 2007).

Apresenta características agrônômicas importantes, destacando-se a resistência à geadas. É uma planta rústica, produzindo bem em diversos climas e, por esta razão, é cultivada em todos os continentes (SILVA *et al.*, 1998).

O ciclo vegetativo do girassol varia de 90 a 130 dias, em razão do cultivar utilizado, da data de semeadura e da condição ambiental característica da região

e ano. O caule do girassol é ereto, geralmente não ramificado, com altura variando entre 1,0 e 2,5m e com cerca de 20 a 40 folhas por planta.

A flor do girassol é denominada capítulo, onde desenvolvem-se os grãos, chamados aquênios. Nos genótipos comerciais, o peso de 1000 aquênios varia de 30 a 60g e o número pode variar de 800 a 1700 por capítulo. O sistema radicular é bastante ramificado e, não havendo obstáculos como compactação excessiva do solo, atinge grande profundidade, absorvendo água e nutrientes onde outras plantas normalmente não alcançam (CASTRO *et al.*, 1997).

O rendimento de grãos na lavoura de girassol, com a tecnologia atualmente disponível, pode ultrapassar 2500 kg / ha. Em áreas experimentais foram obtidos rendimentos superiores a 3000 kg / ha (OLIVEIRA, 2005).

Os principais estados brasileiros produtores de girassol são: Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraná, Goiás e Minas Gerais (OLIVEIRA, 2005).

A colheita pode ser totalmente mecanizada ou semi-mecanizada. É realizada de 100 a 130 dias após a emergência das plantas, quando o capítulo está com coloração castanha. O teor de umidade dos grãos para o armazenamento é de 11%, podendo o girassol ser colhido com 14% de umidade para posterior redução da umidade a 11% (LASCA, 2002).

Em adição, a importância do seu óleo para a nutrição humana e na indústria de alimentos, o girassol tem sido utilizado na alimentação de gado de corte e leiteiro, suínos e aves, sob a forma de torta e farelo, bem como em sementes para pássaros e forrageira para bovinos, suínos caprinos e cavalos (OLIVEIRA, 2000).

Segundo Portas (2002), o grão ou semente do girassol é composto, em média, por 45% de óleo, 25% de casca ou fibras e 30% de farelo, rico em proteínas, podendo oscilar de acordo com o cultivar, adubação, condições de clima, solo, safra e época do ano em que foi cultivado.

O processo industrial de preparo das sementes de girassol é composto por cinco etapas: limpeza, decorticação, laminação, cozimento e prensagem (SILVA, 1990).

Usualmente realiza-se um processo combinado para a retirada do óleo das sementes de girassol, ou seja, o processo mecânico, prensagem, cujos sub-

produtos são: torta e óleo bruto, combinado com o processo que utiliza solvente, hexana, para extrair o óleo remanescente da torta, cujos sub-produtos são: farelo, torta desengordurada, e miscela, óleo bruto dissolvido em hexana.

A torta de girassol obtida pelo processo mecânico apresenta, em média, 18% de óleo, enquanto que o farelo obtido através da extração da torta com solvente apresenta, em média, 1,5% de óleo residual (OLIVEIRA, 2005).

A torta é obtida da extração parcial do óleo das sementes de girassol apenas pelo esmagamento, razão pela qual contém maior teor de óleo comparativamente ao farelo. O rendimento da torta de girassol varia de acordo com o cultivar e, normalmente, no processo de prensagem a frio consegue-se extrair em torno de 1/3 de óleo e 2/3 de torta (OLIVEIRA, 2005).

### **1.1. Óleo de girassol**

Aproximadamente 80% dos óleos vegetais são usados para aplicações em alimentos, as quais incluem óleos para saladas, fritura, maionese e margarinas. Os 20% restantes são usados para fins industriais que incluem detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (HATJE, 1989).

O sistema de produção de óleos vegetais comestíveis é constituído por dois segmentos industriais: esmagamento e refino. O primeiro relaciona-se diretamente com o setor agrícola, enquanto o segundo utiliza um dos sub-produtos da extração, óleo bruto, como matéria-prima para o processo subsequente, ou seja, o refino do óleo. A maioria das empresas que realizam a primeira transformação da matéria-prima também é responsável pelo refino e até pela hidrogenação do óleo (FREITAS *et al.*, 1997).

É importante ressaltar que na indústria de óleos, de um modo geral, o sub-produto do refino de maior valor econômico não é o óleo, mas sim a torta e o farelo, principalmente pela quantidade de proteínas presentes nessas frações. Esta afirmação, entretanto, não se aplica ao girassol.

O farelo é largamente usado em rações para a alimentação animal, bem como a torta. Esta última tem como vantagem adicional um maior teor de óleo, o

qual aumenta o nível energético da ração. No caso da soja, por exemplo, do farelo também são produzidos concentrados e isolados protéicos que são ingredientes largamente utilizados na indústria de alimentos.

Apesar dos farelos de soja e milho serem consagrados como base na composição de rações, por associarem ótimos níveis de proteína e energia necessários à produção de carne, o girassol, óleo, farelo e torta, tem se mostrado altamente promissor nessa aplicação.

Óleos vegetais brutos são constituídos por mais de 95% de triacilgliceróis e por compostos minoritários como fosfolípidos ou lecitinas, carboidratos, proteínas, ácidos graxos livres e seus produtos de degradação e matéria insaponificável como esteróis, tocoferóis, carotenóides, hidrocarbonetos e ceras. Estas substâncias podem conferir atributos sensoriais indesejáveis. Faz-se necessário, então, submeter o óleo bruto a um processo de refino para que o mesmo adquira características desejáveis (HUI, 1996).

O objetivo do refino do óleo bruto é aumentar os teores de triacilgliceróis para valores acima de 99%, reduzindo os níveis dos compostos minoritários, em diferentes etapas. Entretanto, a redução drástica desses compostos também leva à diminuição de substâncias benéficas naturalmente presentes no óleo bruto, como tocoferóis, principalmente na etapa de desodorização, bem como perda de óleo, especialmente na etapa de neutralização dos ácidos graxos livres. Devido aos gastos econômicos que envolvem todas as etapas do refino de óleos vegetais, ao impacto ambiental causado pelo consumo de água e geração de efluentes e também ao baixo valor agregado do produto final, faz-se necessário melhorar, simplificar ou implementar métodos alternativos ao processo clássico de refino, o qual tem permanecido praticamente imutável por quase sessenta anos (KOSEOGLU, 1991).

Em relação ao refino, o óleo de girassol, além dos compostos minoritários presentes em outros óleos e citados anteriormente, apresenta cêras em sua composição, as quais precisam ser removidas para evitar a turbidez do óleo refinado, quando o mesmo é submetido a baixas temperaturas, em nível de

refrigeração, por exemplo. Segundo Bloch (1998), a turbidez aparece quando o óleo é refrigerado em temperaturas abaixo de 20° C.

As ceras são ésteres de ácidos graxos saturados de cadeia longa (C<sub>20</sub> – C<sub>22</sub>) com álcoois de C<sub>24</sub> – C<sub>28</sub>. O ponto de fusão das ceras de girassol situa-se entre 70 e 80° C. Acima de 40° C as ceras são apolares e lipofílicas, mas em temperaturas abaixo de 40° C, adquirem um estado cristalino com característica levemente hidrofílica (KEHSE, 1980). Quanto ao teor de ceras no óleo de girassol, valores reportados na literatura situam-se entre 0,35% a 1,0% (MARTINI; AÑÓN, 2000).

A remoção completa das ceras no refino faz-se necessária, pois o óleo refinado com até 8 mg.kg<sup>-1</sup> desses compostos pode desenvolver turbidez quando submetido a baixas temperaturas por 48 horas (TURKULOV *et al.*, 1986).

O óleo bruto de girassol também apresenta em sua composição níveis de fosfolipídeos que precisam ser removidos durante o refino, na etapa de degomagem. Os fosfolipídeos removidos têm pouca importância comercial como fonte de lecitina, pois o óleo bruto de soja representa a principal matéria-prima. Entretanto, os fosfolipídeos precisam ser removidos do óleo de girassol devido a problemas no processamento, como perda de óleo no processo e escurecimento irreversível durante a etapa de desodorização.

Em relação à composição em ácidos graxos do óleo de girassol, segundo Andrade (1994), o mesmo apresenta excelentes características nutricionais, dentre elas a alta relação de ácidos graxos poliinsaturados/saturados, 65,3 / 11,6%. O teor do ácido graxo poliinsaturado linoléico é alto e, por não ser biossintetizado pelo organismo, é classificado como essencial (ANDRADE, 1994).

Destaca-se também seu elevado teor de ácido graxo oléico, principalmente a variedade alto oléico. Somando-se a isso, o seu baixo teor em ácido graxo linolênico confere ao óleo de girassol um bom desempenho em frituras, pela menor tendência à polimerização do que o óleo de soja, por exemplo.

A tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos do óleo refinado de girassol, ou seja, de sua fração triacilglicerólica.

## 2. Extração por solvente

Em relação ao método de extração do óleo de sementes oleaginosas, um parâmetro muito importante é o teor de óleo da semente. Caso a semente contenha um teor de óleo de 20 a 25%, é economicamente mais viável a extração por solvente diretamente, ou seja, a semente é submetida a um pré-tratamento, no qual a mesma é laminada ou extrusada com a finalidade de se aumentar a área ou superfície de contato da semente com o solvente, de forma que se possa extrair a maior quantidade possível do óleo. Esta extração direta com o solvente é realizada principalmente em sementes como a soja, as quais apresentam um baixo teor de óleo.

Tabela 1 – Composição em ácidos graxos (% m/m) do óleo de girassol

Ácidos graxos	(% m/m)
C12:0	traços
C14:0	Traços- 0,1
C16:0	5,6 – 7,4
C16:1	Traços – 0,1
C18:0	3,0 – 6,3
C18:1	14,0 – 34,0
C18:2	55,5 – 73,9
C18:3	Traços – 0,1
C20:0	0,2 – 0,3
C20:1	0,1- 0,2
C22:0	0,6 – 1,0
C22:1	0 – 0,2
C24:0	0,2 – 0,3
C24:1	Traços

Fonte: FAO (2007).

Para a extração em sementes que apresentam alto teor de óleo (acima de 25%), como a canola e o girassol, faz-se necessário um processo combinado de extração, no qual há uma etapa inicial de remoção parcial do óleo das sementes, denominada pré-prensagem. Nesta etapa, os sub-produtos gerados são: torta e óleo bruto.

Na etapa subsequente, a torta é extrusada e submetida à extração pelo solvente, de forma análoga à realizada em sementes com baixo teor de óleo, gerando farelo e óleo bruto como sub-produtos.

As indústrias de extração de óleos utilizam um solvente conhecido como hexana, o qual é composto pela mistura de hidrocarbonetos saturados com seis átomos de carbono, na qual predomina o n-hexano, cuja concentração varia de 50 a 90%. O isohexano e metilciclopentano podem estar presentes em quantidades apreciáveis. A faixa de temperatura de ebulição da mistura denominada hexana situa-se entre 65 e 70° C (JOHNSON, 1997).

O hexano, como solvente para a extração de óleos, apresenta-se como adequado devido às características como a alta capacidade de solvência da fração triacilglicerólica do óleo, facilidade de separação do óleo extraído, imiscibilidade em água, baixo calor latente de vaporização e alta estabilidade química. Entretanto, é caro, tóxico, explosivo e altamente inflamável (WAN, 1997).

É necessário que as sementes pré-tratadas ou a torta resultante da pré-prensagem sejam expostas à hexana durante tempo suficiente para que praticamente todo o óleo seja transferido da matriz sólida para o meio fluido. Entretanto, o farelo resultante apresenta uma quantidade residual de óleo que, no caso da extração do girassol, situa-se em torno de 1,5% (OLIVEIRA, 2005).

A mistura do óleo dissolvido em hexana, resultante do processo de extração, é denominada miscela e é submetida à destilação para a separação do solvente, resultando como sub-produtos o óleo bruto e a hexana, a qual é reutilizada na extração. Ocorrem, porém, perdas de solvente neste processo.

A miscela sai do extrator com um teor de óleo entre 20 a 30% m/m em hexana. Sua destilação consiste em um conjunto de operações que objetivam separar o solvente do óleo pelo aquecimento da mistura.

Pode-se verificar que em casos nos quais procede-se ao processo combinado de extração de óleos, ou seja, pré-prensagem com subsequente extração por solvente, são gerados dois tipos diferentes de óleo bruto: um obtido pela prensagem a frio e outro pela extração por solvente. Estes dois tipos de óleo bruto, mesmo originando-se da mesma semente, apresentam composição distinta

em termos de níveis dos compostos minoritários como antioxidantes e fosfolipídeos. Entretanto, usualmente são misturados na mesma matéria-prima, que é, então, submetida às etapas do refino.

## **2.1. Extração pela prensagem**

Segundo Subramanian *et al.* (1998), a escolha do tipo de extração depende da natureza da matéria-prima bem como da capacidade de produção das instalações industriais. Pré-processamento seguido pela extração por solvente é o método mais usado em uma grande variedade de sementes, como por exemplo o girassol, canola e semente de algodão. As sementes oleaginosas submetidas a esse processo perfazem aproximadamente 50% do total da produção de óleos vegetais no mundo.

Óleos obtidos pela prensagem a frio são superiores em qualidade aos óleos extraídos por solvente, apresentando menores teores de ácidos graxos livres, ceras e fosfolipídeos, valores mais baixos de peróxidos e anisidina e maior quantidade de tocoferóis. Os tocoferóis naturalmente presentes também asseguram alta atividade antioxidante nos óleos obtidos por prensagem (STANIC *et al.*, 1995).

O equipamento utilizado na pré-prensagem de sementes oleaginosas é conhecido como prensa contínua ou “expeller”, o qual constitui-se por uma prensa que utiliza um eixo helicóide. Este eixo comporta-se como uma rosca sem fim, conduzindo e esmagando as sementes contra as paredes do equipamento, rompendo a sua matriz e extraíndo, desta forma, o óleo. O atrito gerado pela fricção das sementes entre si, com o eixo e as paredes, gera certa quantidade de calor e faz com que o óleo extraído seja expelido a temperatura acima da ambiente, mas este efeito é irrelevante, podendo-se considerar o processo como uma extração a frio. O “expeller” apresenta-se em inúmeras configurações, dependendo do projeto, entretanto o princípio do funcionamento é sempre o mesmo. Sua capacidade de produção é variável, dependendo do tamanho das instalações da planta de extração de óleo, e refere-se em kg de óleo produzido

por hora. Esta capacidade é nominal, ou seja, é alcançada quando todos os parâmetros operacionais estão perfeitamente ajustados.

O óleo obtido pela prensagem perfaz em torno de 75% do conteúdo total de óleo da semente. Em muitos países em desenvolvimento, o óleo extraído pela pré-prensagem, produzido por indústrias no setor rural, é largamente consumido sem qualquer tratamento posterior, exceto filtração. Óleos virgens tais como o óleo de oliva são consumidos sem qualquer tratamento. A qualidade dos óleos virgens ou obtidos pela prensagem é superior devido aos antioxidantes naturais que são retidos e também pela preservação de nutrientes. Entretanto, sua qualidade não pode ser comparada à do óleo refinado em certos aspectos, como contaminantes e impurezas que não são removidas, principalmente fosfolipídeos, pigmentos, ácidos graxos livres e produtos da oxidação (SUBRAMANIAM *et al.*, 1998).

Para que se obtenha o máximo rendimento na extração do óleo das sementes pela prensagem, é necessário que a matéria-prima apresente parâmetros adequados em relação aos teores de: óleo, umidade, em torno de 8 a 12%, e fibras ou cascas, em torno de 15 a 20%. Caso as sementes não apresentem os parâmetros ideais, podem, mesmo assim, serem extraídas pela prensa contínua. Entretanto, nesses casos, o rendimento da extração não será máximo. Mesmo assim, o processo pode ser viável se o objetivo da extração não for volume de produção e rendimento, mas a obtenção de um óleo bruto com alto valor agregado, como no caso de sementes exóticas que apresentem compostos funcionais ou nutracêuticos em suas frações lipídicas. Apesar das vantagens e flexibilidade da extração de óleos pelo “expeller”, caso o teor de fibras seja muito baixo, como na semente de cacau e amendoim, a utilização deste processo não é possível. Nesses casos, faz-se necessário usar prensa hidráulica.

## **2.2. Refino de óleos vegetais**

O objetivo do refino é aumentar os níveis da fração triacilglicerólica do óleo para valores acima de 99%, de modo que os compostos minoritários sejam reduzidos. O óleo refinado resultante deste processo de várias etapas, apresenta-

se límpido, insípido, inodoro, homogêneo e com cor de baixa intensidade. O óleo, com essas características, serve como meio de transferência de calor e desidratação parcial dos alimentos, no processo de fritura, bem como em ingrediente para diversos produtos alimentícios, servindo para aumentar o valor energético ou para mudar características sensoriais, como, por exemplo, modificar a consistência de massas.

Apesar do óleo refinado apresentar vantagens no aspecto sensorial e no desempenho em frituras, perde para o óleo bruto em termos nutricionais e na estabilidade, devido a perdas, no processo do refino, de vitaminas e antioxidantes naturalmente presentes no óleo bruto.

Entretanto, o refino faz-se necessário devido ao grande número de compostos indesejáveis presentes no óleo bruto, como ácidos graxos livres, gliceróis parciais (mono e diacilgliceróis), fosfolípidos, pigmentos, produtos de oxidação, metais, proteínas, ceras, hidrocarbonetos, água, partículas e contaminantes químicos (GUNSTONE; PADLEY, 1997).

Basicamente, existem dois tipos de refino usados em óleos vegetais: o alcalino ou convencional e o físico.

O refino químico apresenta diversos inconvenientes, como o alto consumo energético do processo, perda do óleo neutro, uso de produtos químicos e água em várias etapas e perda de nutrientes e antioxidantes naturais pelas altas temperaturas e longa duração das etapas do processo. Particularmente, a etapa de clarificação usando argila ativada é muito deletéria, considerando-se a perda de valor biológico do óleo (RZHEKHIN *et al.*, 1973).

Quantidades consideráveis de energia sob a forma de vapor ou eletricidade são requeridas no processo de refino e cada etapa somente remove um ou dois compostos indesejáveis. Se o óleo bruto não for adequadamente processado, os tratamentos necessários nas etapas posteriores consumirão mais tempo e trabalho para se atingir os mesmos objetivos.

Aquecimento e resfriamento do óleo entre as etapas do refino, e geração dos níveis de vácuo necessários durante a clarificação e a desodorização, consomem muita energia. A quantidade de vapor necessária para se produzir 1kg

de óleo refinado, situa-se entre 4000 a 8000 Btu, dependendo do tipo de óleo processado. O requerimento de eletricidade para uma indústria de refino de óleos típica está entre 120000 kWh a 160000 kWh / ano, baseado em 1400 a 1800 kWh / 11 toneladas de óleo bruto processado / hora. Adicionalmente aos custos energéticos, os processos para o refino de óleos e hidrogenação produzem vários efluentes como: soluções ácidas, argila clarificante usada e resíduos de catalisadores, os quais precisam ser tratados ou recuperados devido à razões econômicas ou ambientais (KÖSEOGLU; ENGELGAU, 1990).

O refino alcalino perfaz três etapas: neutralização, clarificação ou branqueamento e desodorização. Previamente, faz-se necessário um pré-processamento do óleo bruto denominado degomagem, a qual remove, principalmente, os fosfolipídeos ou lecitinas. Essas etapas são usadas para a remoção de ácidos graxos livres, pigmentos e outras substâncias que diminuem a estabilidade do óleo (HOFFMANN, 1989).

O refino físico aplica-se aos óleos com alto teor de ácidos graxos livres e baixos níveis de fosfolipídeos, como, por exemplo, o óleo de palma.

Esse processo apresenta as mesmas etapas do refino químico, excetuando-se a etapa de neutralização. Os ácidos graxos livres são destilados na etapa de desodorização, e as principais vantagens em relação ao refino alcalino são: menor perda de óleo neutro, eliminação da separação de sabões e diminuição da geração de efluentes. Entretanto, para que se proceda ao refino físico, faz-se necessário que o óleo bruto apresente baixos níveis de fosfolipídeos, menos de 10mg/kg, e de ferro, menos de 0,2mg/kg, (CARR, 1989).

### **2.2.1. Degomagem**

A primeira etapa no pré-processamento de óleos vegetais, anterior ao refino, é a degomagem, durante a qual são removidos os fosfolipídeos, que podem atuar como emulsificantes ou precipitar nas instalações e durante a estocagem. Lecitina, a qual freqüentemente é usada como ingrediente na indústria de alimentos, é um subproduto deste processo (KÖSEOGLU; ENGELGAU, 1990).

As lecitinas são muitas vezes referidas como gomas. Uma pequena quantidade de água ou vapor é adicionada ao óleo bruto com a finalidade de separar ou precipitar as gomas. Centrífugas são usadas para separar o óleo degomado das gomas hidratadas. As gomas podem ser incorporadas ao farelo no dessolventizador-tostador com a finalidade de melhorar sua capacidade de peletização (CARR, 1989).

### **2.2.2. Neutralização**

Nesta etapa, o óleo degomado é tratado com solução aquosa de hidróxido de sódio, com a finalidade de reagir e precipitar ácidos graxos livres sob a forma de sabões e, ao mesmo tempo, remover traços remanescentes de fosfolipídeos. A fração neutra do óleo é separada por centrifugação. Uma quantidade muito pequena de ácidos graxos livres ainda permanece no óleo (KÖSEOGLU; ENGELGAU, 1990).

Sabões residuais são removidos pela adição de água quente e subsequente centrifugação do óleo. A desvantagem da neutralização é a perda de quantidade significativa de triacilgliceróis devido à sua saponificação (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

### **2.2.3. Clarificação**

No processo de clarificação ou branqueamento, são usadas argilas ou terras clarificantes ativadas por ácido, com a finalidade de absorver e remover principalmente pigmentos como clorofila e xantofila, peróxidos e seus produtos secundários, melhorar o “flavor”, produzir óleos com cor aceitável e aumentar a estabilidade. O óleo clarificado é separado dos adsorventes pela filtração (KÖSEOGLU; ENGELGAU, 1990).

Segundo Snape e Nakajima (1996), o óleo é aquecido em torno de 100°C antes de entrar em contato com a argila ativada. A temperatura ótima depende do tipo de óleo tratado. Usa-se de 82 a 104°C em gorduras animais e na maioria dos

óleos vegetais, mas para o óleo de palma, são necessários 163°C. A clarificação também remove traços remanescentes de sabões e ácidos graxos livres não removidos na etapa anterior.

#### **2.2.4. Remoção de ceras**

Para melhorar a qualidade de alguns óleos vegetais como o de girassol, por exemplo, é necessário se remover as ceras pelo resfriamento do óleo, em temperaturas entre 5 e 10° C por 24 horas e, então, proceder-se à filtração ou centrifugação. A quantidade de ceras presentes nos óleos vegetais brutos é extremamente variável. O óleo de girassol pode conter somente 0,03% de ceras (SNAPE; NAKAJIMA, 1996). Entretanto, mesmo em baixos teores, é necessário removê-las para se evitar a turbidez do óleo refinado quando estiver sob baixa temperatura.

#### **2.2.5. Desodorização**

O estágio final do refino de óleos é a desodorização, na qual vapor é arrastado através do óleo sob alto vácuo, 260 a 800 Pa, em 220 a 275° C, com a finalidade de remover compostos voláteis que não foram retirados nas etapas anteriores e que podem causar odores e “flavours” indesejáveis (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

Segundo Köseoglu e Engalgau (1990), entre esses compostos voláteis encontram-se ácidos graxos livres, aldeídos e cetonas.

### **3. Tecnologia de membranas**

#### **3.1. Introdução**

As membranas estão entre as mais importantes aplicações industriais atuais e, a cada ano, mais finalidades são encontradas para esta tecnologia, como

por exemplo: purificação de água, tratamento de efluentes industriais, desidratação de solventes, recuperação de voláteis orgânicos, concentração de proteínas, biosseparação e muitos outros (SCOTT, 1995).

Uma membrana é uma fase permeável ou semi-permeável, composta de polímero, material cerâmico ou metal, a qual restringe a mobilidade de certos compostos. A membrana (barreira), controla a taxa relativa de transporte de massa de vários compostos através dela e, então, como em todas separações, origina um produto livre de certos compostos e um segundo produto concentrado nestes compostos. O desempenho de uma membrana é definido em termos de dois fatores: fluxo e retenção ou seletividade. Fluxo ou taxa de permeação é o volume de fluido passando através da membrana, por unidade de área de membrana por unidade de tempo. Seletividade é a medida da taxa de permeação relativa de diferentes compostos através da membrana. Retenção é a fração de soluto na alimentação retida pela membrana. Idealmente, uma membrana com alta seletividade ou retenção e com alto fluxo ou permeabilidade é desejável. Porém, normalmente, medidas para maximizar um fator são comprometidas pela redução do outro (SCOTT, 1995).

Membranas são usadas em várias separações, como: misturas de gases e vapores, líquidos miscíveis, dispersões sólido/líquido e líquido/líquido, sólidos dissolvidos e solutos de líquidos. A principal característica que distingue a separação por membranas de outras técnicas de separação é o uso de uma outra fase, a membrana. Esta fase, sólida, líquida ou gasosa, representa uma interface entre as duas fases envolvidas na separação e pode dar vantagens em termos de eficiência e seletividade. A membrana pode ser neutra ou eletricamente carregada, e porosa ou não porosa, e atua como uma barreira seletiva. O transporte de determinados compostos através da membrana é alcançado pela aplicação de uma força motriz direcionada através da membrana. Isto leva à uma classificação da separação por membranas de acordo com o modo, mecanismo e materiais transportados. O fluxo de permeado através de uma membrana é cineticamente controlado pela aplicação de força mecânica, química, elétrica ou térmica (SCOTT, 1995).

Os processos de separação por membranas mais importantes controlados pela energia mecânica, pressão hidrostática, são listados na Tabela 2, enquanto que as características dos processos de membranas em termos das substâncias distribuídas entre retentado, compostos retidos pela membrana, e permeado, compostos que permeiam pela membrana ou são filtrados, são listados na Tabela 3.

Os principais processos de separação por membranas incluem: microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, pervaporação e separação de gases. Estes processos podem ser distinguidos pelo tamanho das partículas ou moléculas as quais a membrana é capaz de reter ou deixar permear. Esta propriedade relaciona-se ao tamanho dos poros da membrana. Obviamente, todas as partículas ou moléculas maiores que determinado diâmetro de poro, serão retidas (PORTER, 1990).

Nakao (1994), citado por Snape e Nakajima (1996), resumiu a classificação dos processos de membranas, baseado na pressão aplicada e no tamanho da partícula ou massa molar. Microfiltração usa pressão menor que 0,2 MPa e é aplicada primariamente em partículas com tamanho na faixa de 0,025 a 10  $\mu\text{m}$ . Ultrafiltração usa pressões acima de 1 MPa e separa partículas de massa molar entre 1 e 300 KDa. Nanofiltração utiliza pressões entre 1 e 4 MPa e separa solutos de massa molar entre 350 e 1000 Da, enquanto que a osmose reversa utiliza pressões entre 4 e 10 MPa e é usada para concentrar solutos com massa molar menor que 350 Da.

A distinção entre nanofiltração e osmose reversa não é sempre nítida e, algumas vezes, os fabricantes classificam membranas como sendo de osmose reversa, enquanto que pela classificação supracitada, seriam de nanofiltração. Portanto, em muitos casos, adota-se a nomenclatura de OR/NF para a membrana (SNAPE; NAKAJIMA, 1996). Em alguns casos, refere-se ao tamanho de poro de uma membrana pela massa molar de corte, MWCO ("Molecular Weight Cut Off"), a qual representa a massa molar do menor componente retido em, no mínimo, 95% dos casos.

Tabela 2 – Separações por membranas pela aplicação da pressão hidrostática

Separação	Membrana	Principais aplicações
Microfiltração	Microporosa simétrica ou assimétrica	Clarificação, filtração estéril
Ultrafiltração	Microporosa assimétrica	Separação de soluções macromoleculares
Nanofiltração	Assimétrica	Separação de compostos orgânicos de baixa massa molar
Osmose reversa	Assimétrica	Separação de sais em solução

Fonte: SCOTT (1995).

Em membranas, o mecanismo de separação é mais complexo do que a retenção ou passagem das partículas ou moléculas determinada pelo diâmetro dos poros da membrana. Muitas outras variáveis tais como: composição da membrana, método de fabricação, estrutura espacial ou morfologia e configuração das moléculas; suas interações entre si e com a superfície da membrana, dinâmica do fluido na unidade de filtração, pressão, temperatura e velocidade da mistura da alimentação, influenciam o processo de separação (KÖSEGLU; ENGELGAU, 1990).

Membranas para uso comercial em processos de larga escala não tinham sido desenvolvidas até a invenção das membranas assimétricas, no final da década de 50, no século XX. Com este tipo de membrana, altos fluxos de permeado essenciais para aplicações comerciais, foram estabelecidos (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

Nas membranas assimétricas, a ultraestrutura da membrana é heterogênea, determinando um comportamento diferente da membrana, dependendo do lado em contato com a solução de alimentação (CHERYAN, 1998).

Tabela 3 – Características dos processos de separação por membranas

Processo	Força Motriz	Retentado	Permeado
Osmose	Potencial químico	Solutos, água	Água
Diálise	Diferença de concentração	Macromoléculas, água	Pequenas moléculas, água
Microfiltração	Pressão	Partículas suspensas, água	Solutos dissolvidos, água
Ultrafiltração	Pressão	Macromoléculas, água	Pequenas moléculas, água
Nanofiltração	Pressão	Pequenas moléculas, sais divalentes, ácidos dissociados, água	Íons monovalentes, ácidos não dissociados, água
Osmose reversa	Pressão	Todos os solutos, água	Água
Eletrodiálise	Voltagem	Solutos não iônicos, água	Solutos ionizados, água
Pervaporação	Pressão	Moléculas não voláteis, água	Pequenas moléculas voláteis, água

Fonte: CHERYAN (1998).

A primeira vantagem para a indústria de alimentos, apareceu rapidamente quando membranas de osmose reversa foram desenvolvidas para a purificação de água, processo conhecido como dessalinização. Após esta aplicação, membranas foram introduzidas em diversos processos convencionais, como por exemplo concentração pela ultrafiltração ao invés da evaporação. Membranas permitem o desenvolvimento de processos e produtos inteiramente novos. Entre os principais benefícios do uso de membranas na indústria de alimentos, podem-se citar:

separação de moléculas e microorganismos, ausência de dano térmico aos produtos e microorganismos e baixo consumo de energia (CUPERUS; NIJHUIS, 1993). Exemplos de aplicações da tecnologia de membranas no processamento de alimentos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Exemplos de aplicações de membranas em processamento de alimentos

Processo ou aplicação	Produto típico	Processo de membrana	Indústria
Esterilização a frio	Cerveja, vinho, leite	Microfiltração	Laticínios, bebidas
Clarificação	Cerveja, vinho, suco de frutas	Microfiltração, Ultrafiltração	Bebidas
Concentração/ clarificação	Proteínas (soro), suco de frutas	Ultrafiltração, osmose reversa	Bebidas, laticínios
Dealcoolização	Cerveja, vinho	Pervaporação	Bebidas
Fracionamento	Proteínas (ovo, soro, sangue), carboidratos	Ultrafiltração	Laticínios, carne, ovos, açúcar
Recuperação	Ácido cítrico, ácido láctico	Ultrafiltração, eletrodialise	Biotecnologia
Melhora sensorial	Aromas, “flavors”	Pervaporação, osmose reversa	Bebidas
Dessalinização	Água potável, água de dureza reduzida, queijo sem sal	Osmose reversa, eletrodialise, nanofiltração	Bebidas, laticínios

Fonte: CUPERUS; NIJHUIS (1993).

Em princípio, quase todos os processos de separação praticados correntemente em tecnologia de alimentos, podem ser alcançados usando-se operações unitárias convencionais. Por exemplo, esterilização é tradicionalmente

alcançada pelo tratamento térmico. Em esterilização a frio, microfiltração é usada para remover bactérias de produtos, em baixas temperaturas. A introdução da esterilização a frio pelo processo com membranas, iniciou-se com produtos de alto valor agregado, na indústria farmacêutica, para prevenir danos irreversíveis causados pelo tratamento térmico. Esterilização a frio tem se tornado comum na indústria de alimentos, uma vez que preserva a qualidade do produto e, ao mesmo tempo, evita o aparecimento de “off-flavors” (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

Segundo Cheryan (1998), uma das vantagens da tecnologia de membranas, quando comparada aos métodos tradicionais de retirada de água, é a ausência de mudança de fase ou do estado do solvente durante o processo. Evaporação e concentração pelo congelamento são duas técnicas comumente usadas em alimentos líquidos.

Evaporação requer energia equivalente a 540 kcal/kg de água evaporada, enquanto que o congelamento requer 80 kcal/kg de água congelada, apenas para efetuar a mudança no estado da água de líquido para vapor e de líquido para sólido, respectivamente. Uma vez que as separações pelas membranas não requerem mudança de estado para a concentração, resultam em considerável economia, podendo-se usar 65% menos energia que os métodos usuais. Outra vantagem é a menor necessidade de equipamentos de geração ou transferência de calor.

Processos de membranas requerem apenas energia elétrica, necessária às bombas, assim como as instalações podem situar-se longe da unidade principal de energia da planta industrial. Adicionalmente, os processos de membranas podem operar em temperatura ambiente, baixas temperaturas para prevenir problemas com crescimento microbiano ou desnaturação de compostos termossensíveis e altas temperaturas para minimizar crescimento microbiano, diminuir a viscosidade do retentado para reduzir custos com bombeamento, e aumentar a taxa de transferência de massa e o fluxo. Os problemas de degradação térmica e oxidativa comuns aos processos de evaporação podem ser evitados.

Finalmente, uma vez que moléculas pequenas passam livremente através de membranas de microfiltração e ultrafiltração, sua concentração em cada lado da membrana será o mesmo durante o processo e igual à da solução de alimentação original. Portanto, há mudanças mínimas no micro-ambiente durante processos de microfiltração e ultrafiltração, não ocorrendo alterações no pH ou na força iônica, uma vantagem particular quando se isola e purifica proteínas.

Existem algumas limitações nos processos por membranas. Nenhuma delas pode ser aplicado na secagem total de um produto. Em osmose reversa, freqüentemente é a pressão osmótica de soluções concentradas que limita o processo. No caso de microfiltração e ultrafiltração, raramente é a pressão osmótica das macromoléculas retidas, mas as baixas taxas de transferência de massa obtidas com macromoléculas concentradas e a alta viscosidade que tornam difícil o bombeamento do retentado e, conseqüentemente, limitam o processo. Outros problemas são: entupimento das membranas, limpeza precária e condições restritas de operação. Entretanto, o desenvolvimento de materiais superiores e melhores projetos de módulos de filtração, os têm minimizado (CHERYAN, 1998).

Podem-se citar, ainda, os altos custos do processo de um modo geral, no que se referem às membranas, instalações, módulos ou unidades operacionais, e suporte técnico. Porém, devido às vantagens representadas pela tecnologia de membranas em relação aos processos convencionais na indústria de alimentos, estes custos vêm diminuindo sistematicamente.

Segundo Cuperus e Nijhuis (1993), nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração envolvem mecanismos de separação em membranas porosas, enquanto que osmose reversa e pervaporação fazem uso de membranas densas. Membranas de ultrafiltração e microfiltração efetuam a separação mediante simples mecanismos de exclusão pelo tamanho molecular. Nesses casos, a dimensão das partículas em relação ao tamanho médio dos poros da membrana, determina quais partículas podem permear através da membrana ou não.

Em membranas de ultrafiltração, a configuração espacial das moléculas e suas cargas elétricas representam um papel secundário nos mecanismos de

separação. Os efeitos osmóticos são pequenos e a pressão aplicada no processo de filtração, da ordem de 1 a 7 bar, serve, primariamente, para vencer a resistência causada pela viscosidade do fluido de alimentação através da rede porosa da membrana (SCOTT, 1995).

Osiose reversa e pervaporação são capazes de separar moléculas de tamanho semelhante, tais como cloreto de sódio e água. Em tais casos, a afinidade entre a membrana e o componente alvo é importante, assim como a sua velocidade de permeação pela membrana. Componentes que têm maior afinidade pelo material da membrana, dissolvem mais facilmente na membrana do que outros componentes, fazendo com que o material da membrana atue como uma fase de extração. Diferenças nos coeficientes de difusão dos componentes através da membrana permitem a separação. De acordo com a teoria da “solução-difusão”, a solubilidade e a difusividade determinam juntas a seletividade da membrana. O mecanismo pelo qual membranas de nanofiltração atuam não é totalmente claro. Provavelmente, tanto a exclusão pelo tamanho quanto o mecanismo de solução-difusão atuam na separação dos componentes (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

### **3.2. Características e tipos de membranas**

Filtros de profundidade consistem em uma matriz de fibras orientadas aleatoriamente e que filtram ou retêm as partículas no interior do material filtrante. Filtros de profundidade são construídos de materiais como: algodão, fibra de vidro, asbesto, metais sinterizados e terra diatomácea. Partículas insolúveis ou coloidais são removidas do fluido pelo aprisionamento ou adsorção à matriz filtrante. Partículas de 0,01  $\mu\text{m}$  podem ser retidas por esses filtros. Frequentemente, diversos estágios de materiais são combinados em um mesmo filtro, no qual a alimentação entra em contato inicialmente com a matriz mais aberta. Filtros de profundidade são operados em modo perpendicular de filtração (CHERYAN, 1998).

Em contraste, membranas representam filtros que efetuam a separação dos compostos pela retenção de partículas em sua superfície. Usualmente, a estrutura é mais rígida, uniforme e contínua, com tamanho de poro mais precisamente controlado durante a manufatura. Ao contrário dos filtros de profundidade, as membranas são rígidas, com pouco risco de migração de material e o crescimento de microorganismos freqüentemente não é um problema. Como as membranas são filtros com tamanho de poro definido, esta característica permite a sua classificação. A vantagem desse tipo de filtro é que as partículas retidas não são perdidas no seu interior, e uma alta recuperação do material retido é possível. Isto pode ser importante se o objetivo do processo é maximizar a recuperação dos sólidos retidos (CHERYAN, 1998).

Em relação à sua ultraestrutura, as membranas podem ser classificadas como microporosas ou assimétricas, também referidas como membranas com “pele” filtrante. Membranas microporosas são algumas vezes classificadas como isotrópicas, com poros de tamanho uniforme através do corpo da membrana ou anisotrópicas, quando os poros mudam de tamanho de uma superfície da membrana à outra. Nas membranas microporosas, apesar de ocorrer retenção de todas as partículas maiores que o tamanho de poro da membrana, as partículas do mesmo tamanho dos poros podem passar através deles e bloqueá-los, selando irreversivelmente a membrana (CHERYAN, 1998).

Membranas assimétricas, por outro lado, são caracterizadas pela presença de uma fina “pele” filtrante em sua superfície. As camadas situadas abaixo da pele filtrante servem para suportá-la. A rejeição ocorre apenas na superfície, mas devido à sua ultraestrutura única, as partículas ou macromoléculas retidas acima da massa molar de corte nominal não entram no corpo da membrana. Essas membranas assimétricas raramente são “bloqueadas” da maneira como ocorre nas membranas microporosas, apesar de que, como todos os filtros, as membranas assimétricas são susceptíveis a fenômenos de queda de fluxo tais como concentração de polarização e/ou “fouling”. A maioria das membranas utilizadas em ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa são assimétricas,

enquanto a maioria das membranas poliméricas de microfiltração são microporosas (CHERYAN, 1998).

Segundo Porter (1990), nas membranas com estrutura assimétrica, as quais são as mais importantes usadas atualmente nos processos de separação, as duas propriedades básicas requeridas para qualquer membrana, ou seja, altas taxas de transporte de massa para certos componentes e resistência mecânica satisfatória, são fisicamente separadas. Uma membrana assimétrica consiste de uma camada muito fina de pele filtrante seletiva, 0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$ , disposta sobre uma espessa subestrutura altamente porosa, 100 a 200  $\mu\text{m}$ .

A pele filtrante representa a membrana real, sendo que suas características de separação são determinadas pela natureza do polímero e pelo tamanho médio dos poros, enquanto que a taxa de transporte de massa é determinada pela espessura da membrana, uma vez que a taxa de transporte de massa é inversamente proporcional à espessura da camada real de filtração, a “pele”. A sub camada porosa atua somente como suporte à fina pele filtrante, tendo pouco efeito sobre as características de separação e a taxa de transferência de massa da membrana. Membranas assimétricas são usadas principalmente em processos de membrana controlados pela pressão, tais como osmose reversa e ultrafiltração, quando as propriedades únicas de altas taxas de transferência de massa e boa estabilidade mecânica podem ser melhor utilizadas (PORTER, 1990).

Adicionalmente às altas taxas de filtração, membranas assimétricas são mais resistentes ao “fouling”. Membranas simétricas convencionais atuam como filtros de profundidade e retêm partículas dentro de sua estrutura interna. Estas partículas aprisionadas “tampam” os poros da membrana e, conseqüentemente, o fluxo transmembrana diminui durante o processo. Membranas assimétricas comportam-se como filtros de superfície e retêm todas as partículas rejeitadas na sua superfície, onde podem ser removidas pelas forças de cisalhamento aplicadas pela solução de alimentação durante sua passagem paralelamente à superfície da membrana, na filtração em modo tangencial, (PORTER, 1990).

Membranas podem ser naturais ou sintéticas. Quanto ao tipo de material, as membranas sintéticas podem ser divididas entre: orgânicas, compostas por diversos polímeros, e inorgânicas, compostas por materiais cerâmicos e metálicos.

A literatura registra que acima de 130 diferentes materiais têm sido usados na fabricação de membranas; entretanto, poucos têm alcançado importância comercial, e menos ainda têm obtido aprovação regular para uso em alimentos (CHERYAN, 1998).

Em ultrafiltração, por exemplo, a maioria das membranas utilizadas são poliméricas, entretanto, as membranas cerâmicas também têm importante participação. Polímeros típicos para fabricação de membranas são: polifluoreto de vinilideno, polissulfona, polietersulfona, poliacrilonitrila, poliamidas alifáticas, poliimida e acetato de celulose, enquanto que materiais inorgânicos típicos são: alumina, zircônia e aço inoxidável sinterizado (SCOTT, 1995).

Segundo Cheryan (1998), membranas cerâmicas ou inorgânicas são extremamente versáteis, uma vez que não apresentam as desvantagens comuns das membranas poliméricas. Entretanto, deve-se considerar que apesar das membranas cerâmicas serem muito resistentes a parâmetros operacionais extremos, são os materiais orgânicos dos componentes dos módulos de filtração que limitam o desempenho do processo, como: selos, juntas de vedação e “o-rings”.

Entre as propriedades das membranas cerâmicas, pode-se citar: são inertes à maioria dos solventes e agentes químicos; apresentam alta resistência térmica, podendo suportar facilmente esterilização pelo vapor, 125° C, algumas membranas podendo operar em até 350° C; utilização em ampla faixa de pH, 0,5 a 13 para a maioria das membranas, sendo que muitas podem operar em pH de 0 a 14; extensa vida útil operacional, sendo que alguns sistemas de filtração por membranas cerâmicas podem operar por mais de 10 anos após a instalação, com o mesmo jogo de membranas. Ao contrário das membranas poliméricas, cujas vidas úteis são afetadas principalmente pela natureza e frequência da limpeza, as membranas inorgânicas são capazes de tolerar um regime frequente de limpeza agressiva, em alguns casos, acima de 2000 mg.kg<sup>-1</sup> de cloro em solução alcalina.

Em relação à resistência à pressão, surpreendentemente, muitos fabricantes preconizam a utilização das membranas cerâmicas em pressões estáticas de até 100 bar. Isto ocorre, principalmente, devido às limitações das juntas de vedação e da configuração da “housing”, receptáculo da membrana, e não em razão das membranas (CHERYAN, 1998).

Algumas limitações das membranas cerâmicas ou inorgânicas são: sensibilidade a choques, vibrações, flutuações de temperatura e pressão; tamanhos de poros limitados, principalmente, à ultrafiltração e microfiltração apenas; necessidade de grande capacidade de bombeamento, para obter-se a velocidade recomendada de fluxo entre 2 a 6 m/s; e, finalmente, alto custo, o qual representa, provavelmente, a principal limitação à aplicação das membranas inorgânicas (CHERYAN, 1998).

Segundo Scott (1995), nas membranas orgânicas ou poliméricas, as propriedades mecânicas, químicas, térmicas e de permeação são influenciadas pelo estado de estrutura molecular do polímero. Parâmetros importantes que influenciam diretamente o desempenho de um polímero como membrana são o seu grau de cristalização e sua temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . A  $T_g$  divide um polímero em dois estados: estado vítreo e estado gomoso (flexível). No estado vítreo, a mobilidade das cadeias poliméricas é muito restrita. Já no estado gomoso, apresenta alta mobilidade das cadeias poliméricas. O grau de cristalização de um polímero representa grande influência nas suas propriedades mecânicas e de transporte. Geralmente, é desejável usar um polímero que seja estável química e termicamente. Materiais com alta temperatura de transição vítrea, alto ponto de fusão e com alto grau de cristalização, são desejáveis. Polímeros cristalinos exibem alta estabilidade térmica e química, e são geralmente usados em membranas de microfiltração. Polímeros não cristalinos, amorfos, com alta temperatura de transição vítrea são geralmente recomendados para membranas de ultrafiltração, como polissulfona e polietersulfona, PES.

Segundo Cheryan (1998), polietersulfona é um polímero vastamente usado em membranas de microfiltração e ultrafiltração, devido a diversas características favoráveis, como: alta resistência térmica, até  $125^{\circ}\text{C}$ , em alguns

casos; são tolerantes a pH de 1 a 13, sendo essa uma grande vantagem para propósitos de limpeza; boa resistência ao cloro, sendo que alguns fabricantes permitem soluções de até  $200 \text{ mg.kg}^{-1}$  para limpeza e  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$  para armazenagem da membrana; versatilidade do polímero para a fabricação de membranas em uma grande variedade de configurações e módulos; grande faixa de tamanhos de poros disponíveis para utilização em microfiltração e ultrafiltração, variando de 1 kDa a  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ , em membranas comerciais; boa resistência a hidrocarbonetos, álcoois e ácidos.

### **3.3. Fenômenos que interferem no fluxo de permeado**

Entre os principais fatores extrínsecos à membrana, ou seja, que ocorrem ou atuam independentes do seu tipo e que interferem no fluxo de permeado, levando ao seu declínio durante o processo, estão: fenômeno de polarização junto à superfície da membrana, formação da camada gel-polarizada e/ou fenômeno de impregnação na membrana (“fouling”).

Em princípio, todas as membranas podem ser consideradas como filtros seletivos, os quais são mais permeáveis a certos compostos do que outros. Isto significa que, em nível molecular, ocorre um aumento na concentração das moléculas retidas, em direção à superfície da membrana. Este fenômeno é conhecido como polarização pela concentração. As moléculas retidas acumuladas na superfície da membrana, mas ainda dissolvidas, formam uma resistência adicional à permeação do solvente, levando ao declínio no fluxo. Entretanto, a concentração de solutos próxima à interface da membrana pode alcançar valores altos tais que ocorre a formação de uma camada de gel, este fenômeno ocorrendo com grande intensidade em proteínas. A formação da camada gel é freqüentemente referida como “fouling” da membrana e é irreversível ou, na melhor das hipóteses, apenas parcialmente reversível. “Fouling” da membrana pode também ser causado por outros fenômenos, tais como: a adsorção de moléculas e a oclusão ou fechamento dos poros da membrana. Na adsorção, as moléculas têm tamanho menor que o diâmetro dos poros, mas, em vez de

passarem livremente, ficam aderidas à parede dos mesmos, enquanto que na oclusão, as moléculas apresentam tamanho muito próximo ao dos poros da membrana. Essas moléculas são forçadas a passar através destes, pela aplicação de pressão durante o processo, levando, conseqüentemente, ao bloqueio dos mesmos. Um declínio imediato e reversível no fluxo através da membrana pode ser definido como devido à polarização pela concentração, enquanto que um declínio a longo prazo e irreversível é devido ao “fouling” na membrana, o qual, por sua vez, é atribuído à formação da camada gel pela evolução da polarização pela concentração, adsorção e oclusão dos seus poros. Tanto a polarização pela concentração quanto o “fouling”, geralmente ocorrem em todos os processos de filtração por membranas, mas os seus efeitos são mais importantes em microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

Se o “fouling” se faz presente na membrana em decorrência do processo de filtração, o material depositado pode, em alguns casos, ser removidos por agentes de limpeza agressivos, tais como: detergentes, ácidos, bases, ou até solventes orgânicos. A vantagem do uso de uma membrana resistente quimicamente, é que agentes de limpeza potentes podem ser usados. Entretanto, mesmo com limpeza periódica, o fluxo de permeado nem sempre pode ser restaurado aos valores iniciais, resultando em sua queda a longo prazo (PORTER, 1990). Este fenômeno constitui-se em um “fouling” residual, limitando a vida útil da membrana.

### **3.4. Principais parâmetros físicos que afetam o fluxo de permeado**

Os principais parâmetros físicos que afetam o fluxo de permeado são: pressão, temperatura, viscosidade e densidade do fluido de alimentação, velocidade tangencial e modo de filtração, perpendicular ou tangencial.

Para a água pura, ou outros solventes, há uma relação linear entre o fluxo de permeado e a pressão transmembrana até um certo limite. Com uma solução real como alimentação, há a tendência da curva de fluxo alcançar um comportamento assintótico com o aumento da pressão. Isso decorre de diversos fenômenos, incluindo a polarização pela concentração, formação da camada gel,

“fouling” e efeitos osmóticos. Os valores de fluxo também dependem da temperatura, ou seja, esses valores geralmente aumentam com a elevação da temperatura, como resultado da diminuição na viscosidade e difusividade do fluido de alimentação (SCOTT, 1995).

O fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão aplicada e inversamente proporcional à viscosidade do fluido de alimentação. Viscosidade é primariamente controlada por dois fatores: concentração de sólidos da solução de alimentação e temperatura. O aumento da temperatura ou da pressão, aumentaria o fluxo de permeado. Isto é parcialmente verdadeiro, ou seja, depende de certas condições, tais como: baixa pressão, baixa concentração de sólidos no fluido de alimentação e alta velocidade do fluido. Quando o processo desvia de qualquer destas condições, o fluxo torna-se independente da pressão aplicada.

A relação assintótica entre pressão e fluxo é devida aos efeitos da polarização pela concentração. Em baixas pressões, baixa concentração da alimentação e alta velocidade do fluido, os efeitos da polarização pela concentração são mínimos, sendo o fluxo de permeado afetado pela pressão transmembrana. Desvios da relação linear entre fluxo e pressão são observados em altas pressões, independente de outros parâmetros operacionais, devido à consolidação da camada polarizada do soluto.

A camada gel é dinâmica, então, alterando-se as condições operacionais, tais como: diminuir a pressão ou a concentração da alimentação ou aumentar a velocidade da alimentação, pode-se reverter o sistema ao regime operacional controlado pela pressão. Se, no entanto, o “fouling” está consolidado, o fluxo de permeado não retornará aos níveis originais, exceto após a limpeza da membrana. O fluxo na região independente da pressão pode ser controlado pela eficiência na redução da espessura da camada limite e aumentando a taxa de transferência das moléculas polarizadas de volta ao centro da alimentação, pelo transporte por difusão, o qual se contrapõe ao fluxo de solutos por convecção, em direção à superfície da membrana (CHERYAN, 1998).

Em relação aos efeitos da temperatura, como a taxa de permeação é inversamente proporcional à viscosidade do fluido, e uma vez que a viscosidade

dos solventes diminui com o aumento da temperatura, têm-se encontrado, experimentalmente, em grande número de processos de filtração por membranas que o fluxo de permeado aumenta 3%, em média, por °C de aumento na temperatura, em sistemas aquosos (PORTER, 1990).

Os primeiros sistemas de filtração por membranas eram usados em um modo de filtração no qual o fluido de alimentação permeava perpendicularmente à membrana, “dead-end mode”, em inglês. Neste tipo clássico de filtração, ocorre acentuada polarização pela concentração, “fouling” e formação de “torta” na superfície da membrana, levando a um acentuado declínio no fluxo e, conseqüentemente, a ineficiência do processo. Apesar deste modo de filtração ser bem simples, em praticamente todos os processos utiliza-se o princípio da filtração tangencial, “cross-flow mode”, em inglês. Nesta técnica, o fluido de alimentação é bombeado paralelamente à superfície da membrana, desta forma diminuindo a camada hidráulica estagnada, onde não ocorre turbulência, e reduzindo a intensidade da polarização pela concentração e “fouling”.

A filtração tangencial é freqüentemente usada em combinação com o procedimento conhecido como “backflushing”, por meio do qual o fluxo de filtração é revertido por um curto período de tempo, para que partículas ou moléculas muito aderidas sejam removidas da superfície da membrana. A velocidade da filtração tangencial, pressão transmembrana e a freqüência do “backflushing” constituem-se importantes parâmetros do processo, os quais são otimizados para a obtenção de baixo “fouling”, alto fluxo de permeado e baixos custos de energia. Em muitos desses casos onde utiliza-se o modo tangencial de filtração, a aplicação de baixas pressões permite minimizar o “fouling” e a polarização pela concentração. A utilização de maior área de membrana para permeação é mais eficiente que o aumento da pressão do fluido de alimentação (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

No processo de ultrafiltração, alta velocidade de fluxo tangencial tende a prevenir o “fouling”, assim como facilitar a limpeza da membrana, enquanto que baixas pressões evitam a compactação dos géis em sua superfície (PORTER, 1990).

Entretanto, apesar do fluxo de permeado poder ser aumentado pelo incremento na velocidade tangencial, a perda de carga no canal de alimentação pode tornar-se muito alta e resultar em grande redução na pressão transmembrana, tornando o processo improdutivo. Faz-se necessário otimizar a velocidade e a configuração da membrana, de modo a obter-se maior eficiência na filtração (SCOTT, 1995).

### 3.5. Termos mais utilizados em tecnologia de membranas

Os seguintes termos ou parâmetros são fundamentais para o controle do processo de filtração mediado por membranas:

- a)** Fluxo de permeado (F) ou (J): mede o volume (litros) de permeado obtido durante o processo, pela área ( $m^2$ ) da membrana, em função do tempo (horas), cuja equação é:  $F = L / m^2 \cdot h$ . Há uma correlação entre tamanho de poros e o fluxo experimental da água. Fluxo de solvente através dos poros de uma membrana é representado em função do diâmetro médio dos poros ( $d_p$ ), número de poros (N), porosidade ( $\epsilon$ ), pressão aplicada ( $P_T$ ), viscosidade do solvente ( $\mu$ ), e espessura da membrana ( $\Delta x$ ). O modelo mais freqüentemente usado para descrever o fluxo através dos poros da membrana baseia-se no modelo de Hagen-Poiseuille para fluxo laminar pelos canais, cuja equação é:  $J = (\epsilon d_p^2 P_T) / 32 \Delta x \mu$ . Nesta equação, o fluxo (J) é dado em termos de velocidade (g / cm / seg), o qual pode ser convertido em L / h /  $m^2$ , uma vez que a densidade da água é de 1g /  $cm^3$ . Este modelo assume que todos os poros da membrana são cilindros perfeitos, então, em alguns casos, a discrepância entre o fluxo estimado e o fluxo experimental, pode ser atribuída a um fator de “tortuosidade” relacionado à configuração real dos poros da membrana (CHERYAN, 1998).
- b)** Fator de concentração ( $F_c$ ): mede a diminuição da massa do fluido de alimentação durante o processo, ou seja, é a razão entre a massa da alimentação ( $M_A$ ) no início da filtração e a massa de retentado ( $M_R$ ) ao final do processo, cuja equação é:  $F_c = M_A / M_R$ .

- c) Coeficiente de retenção (R): mede a taxa de retenção (%) de um determinado soluto, pela membrana, durante a filtração. Retenção (R) pode ser definida pela seguinte equação:  $R = 100 (1 - (C_{uf} / C_R))$ , onde  $C_{uf}$  = concentração do soluto no ultrafiltrado (permeado), e  $C_R$  = concentração do soluto no retentado (PORTER, 1990).
- d) Permeabilidade da membrana ( $J_V$ ): é representada pela seguinte equação:  $J_V = V / A.t.P$ , onde: “V” é o volume de permeado, “A” refere-se à área de permeação da membrana, “t” corresponde ao tempo de filtração e “P” representa a pressão operacional (CHERYAN, 1998).
- e) Pressão transmembrana ( $P_{TM}$ ): representa a média entre a pressão de entrada ( $P_E$ ) (exercida pelo fluido de alimentação, no lado do retentado), e a pressão de saída ( $P_S$ ) (no lado do permeado, geralmente à pressão ambiente), ou seja,  $P = (P_E + P_S) / 2$ .

### 3.6. Tecnologia de membranas aplicada aos óleos vegetais

Tecnologia de membranas encontra-se ainda em desenvolvimento, sendo que cada vez mais aplicações vêm sendo encontradas em processamento de alimentos. Aplicações convencionais de membranas, tais como microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa, podem, atualmente, ser consideradas operações unitárias padrão, as quais estão sendo implementadas em numerosos processos. Presentemente, o foco desta tecnologia para a indústria de alimentos, é a produção de membranas mais adequadas a determinado processo, produto, ou, até para melhorar a qualidade de produtos já existentes (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

Pesquisas recentes sobre a aplicação da tecnologia de membranas em óleos vegetais, objetivam, principalmente, dessolventização e desacidificação (RIBEIRO *et al.*, 2006); degomagem (MOURA *et al.*, 2005); síntese e purificação de lipídeos estruturados (MOURA *et al.*, 2007a; MOURA *et al.*, 2007b); separação de compostos presentes em pequenas quantidades no óleo, como antioxidantes; e clarificação.

### 3.6.1. Dessolventização

A recuperação de solvente no processamento de óleos vegetais é feita principalmente pela evaporação, com vapores recuperados dos gases não condensáveis pela absorção em óleo mineral. Razões econômicas, ambientais e de segurança fazem a recuperação de solvente uma das etapas mais críticas no processamento de óleos comestíveis. As primeiras membranas de osmose reversa eram compostas por acetato de celulose e por vários polímeros, os quais danificavam-se rapidamente pela exposição ao hexano. No passado, essas membranas tinham a sua aplicação limitada a sistemas aquosos, não sendo adequadas a processos como a recuperação de hexano a partir da miscela óleo / solvente obtida pela extração (KÖSEOGLU, 1991).

Em um modelo de processo combinando membrana / destilação, proposto para recuperação de solvente a partir de miscela de óleo em hexano, uma unidade de membrana de osmose reversa permeia a miscela proveniente do extrator. Na passagem da miscela pela membrana, o permeado resultante, corrente rica em hexano, é reciclado de volta ao extrator, enquanto que o retentado, corrente rica em óleo, é processado por destilação, para recuperar o solvente remanescente (KÖSEOGLU, 1991).

A dessolventização por membranas, entretanto, apresenta algumas limitações. Resultados têm mostrado que membranas podem ser estocadas em solventes orgânicos por diversas semanas, sem mudança nos seus fluxos iniciais, entretanto, a combinação entre solventes orgânicos e altas pressões, leva à consideráveis mudanças no desempenho da membrana (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

Köseoglu *et al.* (1990) reportaram que em diversas membranas de osmose reversa, usadas para recuperar solvente em miscela de óleo de semente de algodão em hexano, 25% m/m, apenas uma membrana não foi danificada pelo hexano, mas apresentou baixo fluxo e baixa retenção de óleo.

### 3.6.2. Desacidificação

A etapa convencional de desacidificação, refino químico representa o impacto econômico principal no processamento de óleos vegetais. Isto ocorre devido a vários fatores, como: perda de óleo devido à hidrólise dos triacilgliceróis pelo álcali; o sabão, em si, apresenta baixo valor comercial, entretanto, uma vez que os ácidos graxos têm muitas aplicações, o sabão usualmente é tratado com ácido sulfúrico concentrado, resultando esse processo na geração de efluentes altamente poluentes; a água utilizada para lavar o óleo após o tratamento com álcali necessita ser tratada antes de ser lançada ao ambiente. Em teoria, a tecnologia de membranas resolveria a maioria desses problemas. O processo ideal utilizaria membranas hidrofóbicas, sendo que membranas apropriadas, de nanofiltração, permitem uma separação apenas parcial dos ácidos graxos (CHERYAN, 1998).

Em experimento simulando refino de óleos brutos de soja e canola sem adição de solventes orgânicos e usando membranas poliméricas; Subramanian *et al.* (1998), reportaram que o processo de filtração, em uma única etapa, conseguiu remover fosfolipídeos, pigmentos e produtos de oxidação, assim como aumentou de 12 a 26%, dependendo do tipo de óleo, o teor de tocoferóis nos permeados, em relação aos níveis originais de tocoferóis nos óleos brutos, devido à permeação preferencial, rejeição negativa, desses compostos, em relação à dos triacilgliceróis. Entretanto, o processo não separou os ácidos graxos livres dos óleos brutos e, também, o fluxo de permeado foi baixo. Estes autores concluíram que esse processo em única etapa, utilizando membranas, mostrou-se adequado como alternativa ao refino químico apenas para as etapas de degomagem e clarificação, e não para a desacidificação.

Em outro estudo, Snape e Nakajima (1996), utilizando membranas na separação de lipídeos em óleo de girassol hidrolisado, observaram que os ácidos graxos livres permearam preferencialmente a membrana e concentraram-se no permeado, enquanto que os triacilgliceróis foram retidos. Mono e diacilgliceróis

mostraram comportamento intermediário, ou seja, foram igualmente distribuídos entre permeado e retentado.

### **3.6.3. Clarificação**

Óleos vegetais contêm diversos pigmentos, incluindo clorofila, carotenóides, xantofilas e seus derivados, os quais necessitam ser removidos para obter-se óleo de coloração aceitável pelo consumidor. Adicionalmente, a oxidação de óleos vegetais é favorecida pela presença de alguns pigmentos e a clorofila tem sido implicada no “envenenamento” do níquel usado como catalisador em reações de hidrogenação. Os altos custos da terra clarificante, as perdas de óleo associadas e subsequentes problemas com o descarte dos resíduos gerados têm levado ao interesse na aplicação da tecnologia de membranas em substituição ao processo tradicional de remoção de pigmentos (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

Köseoglu *et al.* (1990) analisaram quinze diferentes membranas de ultrafiltração na capacidade de remoção de pigmentos em diversos óleos vegetais, incluindo soja, canola, algodão e amendoim. Somente cinco membranas foram resistentes ao hexano, entretanto, suas identificações não foram reveladas. Clorofila e  $\beta$ -caroteno foram retidos pelas membranas, mas a eficiência foi variável entre membranas e óleos. De modo geral, as leituras de cor nos permeados foram da ordem de um décimo das obtidas nos óleos brutos.

Reddy *et al.* (1996), citados por Snape e Nakajima (1996) investigaram o uso da membrana NTGS 2100, na remoção de clorofila e  $\beta$ -caroteno do óleo bruto de girassol, obtendo acima de 95% de rejeição para a clorofila, entretanto, o fluxo de permeado foi extremamente baixo, 0,1 a 0,2 kg/m<sup>2</sup>/h. Adição de hexano ao óleo bruto, acima de 50%, aumentou o fluxo de permeado, mas reduziu a rejeição de clorofila em torno de 70%.

#### **3.6.4. Remoção de ceras**

Ceras presentes nos óleos vegetais podem ser removidas por membranas de microfiltração, com diâmetro médio de poros de 0,05 a 1  $\mu\text{m}$ . Dependendo do tipo de óleo, sua temperatura é ajustada para  $-10$  a  $20^\circ\text{C}$ , para cristalizar a cera antes do processo de microfiltração. A maior parte das ceras são retidas, com uma quantidade mínima no permeado. Por exemplo, óleo de girassol contendo  $2600\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de ceras pode ser resfriado a  $5^\circ\text{C}$  e processado através de uma membrana de polietileno, na configuração “hollow fiber” com  $0,12\text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros. Em uma pressão de 2 bar e temperatura do fluido de alimentação de  $10^\circ\text{C}$ , o fluxo médio de permeado foi de  $10\text{ L}/\text{h}/\text{m}^2$ . O conteúdo de cera no permeado foi de  $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  e, durante o “cold test”, não apresentou turvação. O “fouling” na membrana causado pela cera foi compensado por “backflushing” periódico com nitrogênio sob alta pressão (Mutoh, *et al.*, 1985, citado por CHERYAN, 1998).

Remoção de ceras do óleo de girassol por membranas de microfiltração tem sido realizada em escala industrial durante vários anos, por uma empresa no Japão (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

#### **3.6.5. Degomagem**

A etapa de degomagem usualmente é feita após a separação do óleo da miscela. As “gomas” são fosfolipídeos que podem ser removidos pela adição de água ao óleo bruto, fazendo com que os mesmos sejam hidratados e possam ser retirados. Em contraste, a degomagem por membranas pode ser feita diretamente com a miscela. Sendo moléculas anfóteras, os fosfolipídeos formam micelas reversas na miscela, com massa molar acima de 20 kDa e tamanho molecular de 20 – 200 nm. Em ultrafiltração, pode ser usada para separá-las da mistura óleo-hexano. O permeado consiste de hexano, triacilgliceróis, ácidos graxos livres e outras pequenas moléculas, enquanto quase todos os fosfolipídeos são retidos pela membrana. Membranas adequadas para esta aplicação devem ser

resistentes ao hexano, feitas, por exemplo, em: poliamida (PA), PS, PVDF, poliidrídica, PI, poliacrilonitrila, PAN, ou inorgânica (CHERYAN, 1998).

Micelas reversas, ao serem formadas, aprisionam em sua estrutura pigmentos, certa quantidade de ácidos graxos livres e outras impurezas, sendo, então, removidos na fração do retentado junto com a maior parte dos fosfolípídeos (PAGLIERO, *et al.*, 2001).

Tanto membranas poliméricas de ultrafiltração quanto membranas poliméricas de nanofiltração podem ser adequadas à degomagem de óleos vegetais. Enquanto que nas membranas de ultrafiltração, o mecanismo de rejeição dos fosfolípídeos dá-se pela exclusão pelo tamanho molecular, nas membranas não porosas, também ocorre rejeição pelo efeito solução-difusão, o qual está relacionado à interações entre solutos presentes e a camada ativa da membrana. Adicionalmente, membranas retém fosfolípídeos hidratáveis e não hidratáveis, resultando em rejeição praticamente total desses compostos (RANGASWAMY *et al.*, 2001).

Degomagem por membranas pode ser realizada tanto com a miscela, geralmente de 20 a 30% de óleo bruto em hexano, m/m, quanto com o óleo bruto sem adição ou remoção de solvente.

No caso da degomagem da miscela, a maior dificuldade tem sido a baixa estabilidade das membranas aos solventes orgânicos, enquanto que na degomagem de óleo bruto puro, o principal problema consiste nos baixos fluxos de permeado em consequência da alta viscosidade do óleo, resultando em acentuado “fouling”, descartando essa tecnologia para aplicação em larga escala, industrial, (OCHOA, *et al.*, 2001).

Segundo Subramanian *et al.* (1998), em estudo de degomagem de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, utilizando membranas poliméricas compósitas, obteve-se não somente retenção de fosfolípídeos, até 100%, dependendo do tipo de membrana, mas também de pigmentos e produtos da oxidação. Entretanto, o fluxo de permeado precisaria ser aumentado, para aplicação industrial.

Em estudo da degomagem de óleos brutos de girassol e soja, sem adição de solvente, utilizando membrana polimérica de ultrafiltração com massa molecular de corte de 15 KDa, Koris e Vatai (2002), obtiveram, à pressão de filtração de 5 bar, 60° C e vazão de filtração de 0,3 m<sup>3</sup>/h, 77% e 73,5% de retenção de fosfolipídeos para os óleos de girassol e soja, respectivamente.

Os fluxos de permeado de ambos os óleos não foram comparados. Com adição de 1% de água ao óleo de girassol, a retenção de fosfolipídeos aumentou para 97%, provavelmente, segundo esses autores, devido à maior formação de micelas reversas.

Em experimento com degomagem de misturas de óleo de soja em hexano, 25% m/m, utilizando membranas de ultrafiltração feitas em PVDF, PES e PS, Ochoa *et al.* (2001) encontraram que a estabilidade da membrana à filtração em meio orgânico é influenciada tanto pelo tipo de polímero quanto pelo tamanho médio de poro. Poros menores tornaram as membranas mais estáveis, enquanto que, em relação ao tipo de polímero, os resultados mostraram que PVDF é mais estável ao hexano que PES e PS.

Durante a degomagem, estes autores registraram acentuado declínio no fluxo de permeado no início do processo de permeação, e atribuíram esse comportamento à polarização pela concentração e ao “fouling” interno na membrana, sendo que essa queda inicial acentuada no fluxo ocorreu com maior intensidade nas membranas de PES e PS. O declínio do fluxo de permeado foi muito menos pronunciado a longo prazo, 250 minutos, que inicialmente, 50 minutos; esta tendência implicando, que um regime de consolidação do “fouling” causado pela “torta” formada, pode ter afetado a membrana nos estágios finais da filtração. Adicionalmente, as membranas de PVDF obtiveram a maior retenção de fosfolipídeos, acima de 98%.

Na degomagem de misturas de óleos de girassol e soja em hexano, 25% m/m, utilizando-se membranas de ultrafiltração feitas em PVDF com polivinilpirrolidona, PVP, como aditivo, Pagliero *et al.* (2003), sob condições experimentais de 2 a 6 bar e 30° C a 50° C, registraram que o fluxo de permeado em função do tempo indica que a degomagem do óleo de girassol produziu maior

“fouling” na membrana que o óleo de soja, e atribuíram esse fenômeno à presença de ceras no óleo de girassol, sendo o efeito das ceras sobre a formação do “fouling” tanto maior quanto menor a temperatura da filtração. Entretanto, a retenção de fosfolipídeos foi ligeiramente maior no óleo de girassol, até 100%, em alguns casos. O processo de degomagem resultou, ainda, na diminuição da cor vermelha em ambos os óleos, mas apenas da cor amarela no óleo de girassol.

Sobre o efeito dos parâmetros pressão e temperatura no fluxo de permeado durante a degomagem, Pagliero *et al.* (2001), em experimento com degomagem da miscela de óleo bruto de soja em hexano, 25% m/m, verificaram que sob altas pressões, 6 bar, o fenômeno de polarização pela concentração começa a exercer um importante efeito sobre o processo de permeação, tornando o fluxo de permeado menos sensível à pressão transmembrana aplicada. Em altas pressões, uma camada de moléculas rejeitadas, camada gel polarizada, deposita-se sobre a superfície da membrana, e o fluxo de permeado torna-se altamente dependente da consolidação desta camada, sendo pouco influenciado pela pressão. Quanto à influência da temperatura, conforme a mesma aumenta, o fluxo de permeado aumenta em proporção direta, uma vez que o aumento na temperatura do fluido de alimentação reduz sua viscosidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A.D. **Ácidos graxos ômega – 3 em peixes, óleos de peixes e óleos vegetais comestíveis**. Maringá, 1994. 67p. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Maringá.

BLOCH, S. Distintas Alternativas para la Refinación y Descerado del Aceite de Girasol. **Aceites Grasas** 30: 53-66, 1998.

BRASIL – **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/spa>. Acesso em: 15 mai. 2007.

CARR, R.A. Processing of Oilseeds Crops. In: **Oil Crops of the World. Their Breeding and Utilization**. A. Mc Graw – Hill, New York, p. 226 – 259, 1989.

CASTRO, C.; CASTIGLIONI, V.B.R.; BALLA, A.; LEITE, R.M.V.B.; KARAM, D.; MELLO, H.C.; GUEDES, L.C.A.; FARIAS, J.R.B. **A cultura do Girassol**. Londrina: EMBRAPA – CNPSO, 1997. 36p.

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

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.

FAO. **Semillas oleaginosas, aceites y harinas oleaginosas**. Disponível em: <http://www.fao.org>. 2007. Acesso em: 15 mai. 2007.

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

GUNSTONE, F.D.; PADLEY, F.B. **Lipid Technologies and Applications**. New York: M. Dekker, 1997, 834p.

HATGE, 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.

HENRIQUE, W.; ANDRADE, J.B.; SAMPAIO, A.A.M. **Silagem de milho, sorgo, girassol e suas consorciações. II Composição bromatológica**. In: Reunião anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia, Botucatu 35., 1998. Anais... Botucatu, SBZ – SP, 1998. p. 379 – 381.

HOFFMANN, 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<sup>o</sup> edition. New York: John Wiley and Sons, 1996, v. 1, cap. 10, p. 311 – 395.

JOHNSON, L.A. Theoretical, comparative and historical analyses of alternative technologies for oilseeds 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.

KEHSE, W. Winterization of Sunflower Oil. **Rev. Fr. Corps Gras** 27: 567 – 570 (1980).

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

KOSEOGLU, S.S. Membrane technology for edible oil refining. **Oils & Fats International Issue Five.** p. 16 – 21, 1991.

KOSEOGLU, S.S.; ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in edible oil industry: na assessment. **Journal of American Oil Chemists` Society.** Champaign, Illinois, 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, Illinois, v. 67, n. 5, p. 315 – 322, 1990.

LASCA, D.H.C. **Girassol (Helianthus annus L.).** Disponível em: <http://www.agrobyte.com.br>. Acesso em: 14 mai. 2007.

MARTINI, S.; AÑÓN, M.C. Determination of Wax Concentration in Sunflower Seed Oil. **Journal of American Oil Chemists` Society.** Champaign, Illinois, v. 77, n. 10, p. 1087 – 1092, 2000.

MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; PETRUS, J.C.C.; VIOTTO, L.A. Degumming of vegetable oil by microporous membrane. **Journal of Food Engineering.** Essex, v. 70, p. 473 – 478, 2005.

MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; SARMENTO, L.A.V.; PETRUS, J.C.C. Purification of structured lipids using SCCO<sub>2</sub> and membrane process. **Journal of Membrane Science.** Amsterdam, v. 299, p. 138 – 145, 2007a.

MOURA, J.M.L.N.; RIBEIRO, A.P.B.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Reator de Membrana Enzimático e Fluidos Supercríticos: Associação de Processos. **Química Nova,** v. 30, No. 4, p. 965 – 969, 2007b.

MUTOH, Y.; MATSUDA, K.; OHSHIMA, M.; OHUSHI, H. 1985. **U.S. Patent n. 4545940.**

NAKAO, S. Determination of pore size and pore size distribution in filtration membranes. **Journal of Membrane Science.** Amsterdam, v. 96, p. 131 – 165.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils. Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology.** Amsterdam, v. 22 – 23, p. 417 – 422, 2001.

OLIVEIRA, M.F. Centro-Oeste planta girassol na safrinha. **Suplemento Agrícola – O Estado de São Paulo**, n. 2327, p. 12 – 14, 2000.

PAGLIERO, C.; OCHOA, N.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Degumming of Crude Soybean Oil by Ultrafiltration Using Polymeric Membranes. **Journal of American Chemists' Society.** Champaign, Illinois, v. 78, p. 793 – 796, 2001.

PAGLIERO, C.; MATTEA, M.; OCHOA, N.A.; MARCHESE, J. **Aplicación de membranas para el desgomado de aceite crudo de soja y girasol.** In: Anais do 4º CONGRESSO ÍBERO – AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS. Florianópolis, SC, Brasil. p. 292 – 296, 2003.

PORTAS, A.A. O girassol na alimentação dos animais. CATI – Departamento de mudas e matrizes. Disponível em: <http://www.cati.sp.gov.br>. Acesso em: 14 mai. 2007.

PORTER, M.C. **Handbook of Industrial Membrane Technology.** New Jersey: Noyes Publications, 1990.

RANGASWAMY, S.; ICHIKAWA, S.; NAKAJIMA, M.; KIMURA, T.; MAEKAWA, T. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils. **Eur. J. Lipid. Sci. Technol.** v. 103, p. 93 – 97, 2001.

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

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

RZHEKHIN, V.P.; MIRONOVA, A.N.; MOROZOVA, T.B.; KADIKOV, B.I.; MIKHLINA, R.L. Influence of sunflower oil oxidation products on the properties and biological value of the oil. *Zeszyty problemowe potepow nauk rolnicznych*, v. 136. p. 207 – 210, 1973.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes.** Oxford: Elsevier, 1995.

SILVA, M.N. **A Cultura do Girassol.** Jaboticabal: FUNEP, 1990, 67 p.

SILVA, A.W.L.; MACEDO, A.F.; HOESCHL NETO, W.; ZALESKI JÚNIOR, D.A. Efeito da densidade de semeadura sobre a produtividade e composição bromatológica de silagens de girassol. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia, Botucatu, 35. **Anais...** Botucatu: SBZ, 1998. p. 635 – 637. 1998.

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<sup>o</sup> WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Abstract. Londrina, 2004.

STANIC, R.; STRUCELJ, D.; MOKROVCAK, Z.; LASLAVIC, Z. Effect of sunflower seed processing on the yield and quality of unrefined oil. **Agronomski Glasnik**, v. 57, p. 289 – 309, 1995.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; KAWAKATSU, T. Processing of Vegetable Oils Using Polymeric Composite Membranes. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 41 – 56, 1998.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; KIMURA, T.; MAEKAWA, T. Membrane process for premium quality expeller – pressed vegetable oils. **Food Research International**, v. 31, n. 8, p. 587 – 593, 1998.

TURKULOV, J.; DIMIC, E.; KARLOVIC, D.; VUSKA, V. The Effect of Temperature and Wax Content on the Appearance of Turbidity in Sunflower Seed Oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, Illinois, v. 63, p. 1360 – 1363, 1986.

UNGARO, M.R.G. **Instruções para a cultura do girassol**. Campinas: Instituto Agrônomo de São Paulo, 26p. Boletim Técnico n. 105, 1986.

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, p. 170 – 185, 1997.

## **CAPÍTULO 2**

### **CARACTERIZAÇÃO DOS FLUXOS DE SOLVENTES E ANÁLISE DE RESISTÊNCIA AO HEXANO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS**

## 1. INTRODUÇÃO

A extração de óleos vegetais normalmente é realizada pelo hexano. A miscela formada neste processo é evaporada para separar o óleo deste solvente. Esta prática requer considerável quantidade de energia (em torno de 530 kJ por kg de óleo), uma vez que envolve mudança de fase do solvente. Adicionalmente, os vapores explosivos gerados na planta industrial representam um problema de segurança. Estas limitações podem ser parcialmente contornadas pela tecnologia de membranas, ou seja, a miscela pode ser bombeada através de uma membrana adequada, que seja permeável ao solvente e retenha o óleo. O permeado (contendo essencialmente solvente puro) seria reciclado, enquanto o retentado passaria através de sucessivos estágios de unidades de membranas para maximizar a recuperação de solvente e minimizar a quantidade de solvente que deve ser evaporado. Tanto membranas de osmose reversa quanto membranas de nanofiltração são adequadas para separar o óleo (triacilgliceróis) do solvente. Entretanto, poucas membranas comercialmente disponíveis são estáveis ao hexano (RAMAN; CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1996).

Membranas poliméricas resistentes a solventes existem, mas não cobrem todo o potencial de aplicações. Observações experimentais, bem como modelos semi-empíricos, tem mostrado que a permeação de solventes orgânicos através de membranas poliméricas não se baseia apenas na viscosidade ou difusão molecular mas dependem de parâmetros adicionais decorrentes de fenômenos de interação entre o solvente e a membrana (tensão superficial, sorção, hidroflicidade ou hidrofobicidade de interfaces). As membranas cerâmicas, por outro lado, apresentam, como principais diferenças, a rigidez da rede porosa e a ausência do fenômeno de sorção, além de serem resistentes aos solventes orgânicos. Entretanto, a modelagem da permeação de solventes orgânicos em membranas porosas cerâmicas encontra-se, ainda, incipiente (GUIZARD *et al.*, 2002).

Membranas típicas são fabricadas em polímeros como poliamidas aromáticas, polissulfona, acetato de celulose, entre outros. Estes materiais

apresentam tanto sítios hidrofílicos como sítios hidrofóbicos em suas estruturas. Em membranas densas (não porosas), o processo de permeação da água é, tipicamente, uma difusão ativada através de numerosos sítios hidrofílicos. Grupos residuais carregados presentes nas cadeias poliméricas (exemplo: carbonilas) facilitam o transporte da água pelo aumento da capacidade de sorção desse soluto. Adicionalmente, na presença de outros solutos, a água é preferencialmente transportada através destes sítios hidrofílicos, então levando à altas taxas de permeação. Entretanto, na maioria dos sistemas não aquosos, o fluxo de permeado através de tais membranas contendo sítios hidrofílicos seria consideravelmente menor que o da água, devido às ligações tipo ponte de hidrogênio, as quais são limitadas em álcoois e ausentes nos hidrocarbonetos (BHANUSHALI *et al.*, 2001).

Membranas hidrofílicas apresentam maior diferença de fluxos de solventes puros devido à polaridade, quando comparadas às membranas hidrofóbicas. Segundo Bhanushali *et al.* (2001), fluxos de solventes puros em membranas hidrofílicas (compostas por poliamidas aromáticas) mostram que solventes polares (metanol, etanol, iso-propanol) têm fluxo significativamente maior (8 a 10 vezes) que o de solventes apolares (pentano, hexano, octano). Contrariamente, o fluxo destes solventes apolares foi duas a quatro vezes maior que os fluxos dos solventes polares, em membranas hidrofóbicas (compostas por dimetil silicone).

Não apenas o fluxo, mas também a estabilidade dos materiais poliméricos usados em membranas resistentes aos solventes orgânicos, é crítica. Muitas membranas disponíveis comercialmente apresentam baixa estabilidade a hidrocarbonetos apolares como o hexano. Algumas membranas compostas por polifluoreto de vinilideno (PVDF) são também destruídas pelo hexano, provavelmente devido à incompatibilidade do material de suporte das membranas a esse solvente. O entendimento das interações entre materiais de membranas e solventes é, então, essencial ao desenvolvimento dos materiais e otimização dos processos de filtração (BHANUSHALI *et al.*, 2001).

Em estudo do condicionamento de membranas poliméricas em solventes orgânicos, Van der Bruggen *et al.* (2002) submeteram membranas hidrofílicas

(compostas por polietersulfona) e membranas hidrofóbicas (polímero de composição não informada) a um pré-tratamento que consistiu em 24 horas de imersão das membranas em etanol (para os fluxos com etanol) ou hexano (para os fluxos com hexano). Estes autores encontraram que o pré tratamento das membranas com etanol aumentou o fluxo desse solvente na membrana hidrofóbica, e diminuiu o fluxo para a membrana hidrofílica. No primeiro caso, este efeito é explicado pela diminuição da diferença na energia superficial entre o solvente e a membrana, enquanto que no segundo caso, a resistência à permeação do etanol aumenta pelo aumento da diferença na energia superficial entre o solvente e a membrana. Isto é possível pela reorganização na estrutura da membrana, ou seja, a imersão em etanol causa um efeito de “aglomeração” nos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na camada superficial da membrana, conseqüentemente, membranas hidrofílicas tornam-se mais hidrofóbicas (em adição ao aumento do tamanho médio dos poros), enquanto membranas hidrofóbicas tornam-se mais hidrofílicas, afirmações estas suportadas pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

No pré-tratamento com hexano, as membranas hidrofílicas, as quais apresentaram fluxo nulo de hexano quando não tratadas, passaram a ser permeáveis a este solvente. Isto mostra que a estrutura da membrana mudou para uma conformação menos hidrofílica, o que permitiu a passagem do hexano (diminuição da resistência ao transporte de massa). Estas mudanças não foram uniformes e apresentaram diferenças entre amostras devido à pequena área de membrana ( $0,00024\text{m}^2$ ) usada nos experimentos, o que levou à variabilidade dos fluxos de hexano nestas membranas, após o pré tratamento com esse solvente (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2002).

Segundo Van der Bruggen *et al.* (2002), parâmetros que refletem relativa hidrofiliicidade / hidrofobicidade podem ter também uma influência considerável na rejeição de solutos. Componentes em solução aquosa podem ser envolvidos por uma capa de água (água de hidratação) que aumenta o tamanho efetivo desse componente; como esse efeito não ocorre para componentes em soluções orgânicas, o tamanho efetivo da partícula será menor, diminuindo a rejeição ou

retenção do soluto. Adicionalmente, ocorre aumento da mobilidade das cadeias poliméricas devido ao contato com solventes orgânicos, aumentando o tamanho médio dos poros e, desta forma, diminuindo ainda mais a rejeição dos componentes. Então, a noção de tamanho de poros é ambígua em solventes orgânicos, considerando-se que as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, os poros, não são rígidos. A rejeição pode cair drasticamente devido a este fenômeno. Portanto, a massa molecular de corte, determinada em soluções aquosas não é totalmente aplicável para determinar propriedades de rejeição em solventes orgânicos. Conseqüentemente, o fluxo de solventes através de membranas poliméricas depende grandemente das propriedades do solvente; dentre elas a mais importante é a polaridade, sendo que o aumento da polaridade do solvente diminui o fluxo em membranas hidrofóbicas e aumenta o fluxo em membranas hidrofílicas, devido ao fato que a polaridade de solventes orgânicos está fortemente relacionada à tensão superficial. Estes achados confirmam as observações experimentais obtidas por Yang et al. (2001), segundo os quais tanto a viscosidade quanto a tensão superficial são os principais parâmetros que influenciam o fluxo de solventes, em membranas de nanofiltração.

Quanto à retenção de solutos, até quando a rejeição em solução aquosa é alta, a rejeição do mesmo composto em solventes orgânicos pode ser muito baixa, devido à ausência da formação da camada de hidratação em torno dos solutos (resultando em um menor tamanho real), no último caso. Finalmente, a estrutura da camada superficial de uma membrana pode ser alterada pela exposição a solventes orgânicos. Como resultado, fluxos (e rejeição) modificam-se em função do tempo de exposição aos solventes. Devido a estas mudanças na estrutura das cadeias poliméricas serem dependentes da interação entre solvente e tempo de exposição, o conceito de estabilidade a solventes orgânicos torna-se ambíguo (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2002).

Segundo Yang *et al.* (2001), a massa molecular de corte (MWCO) nominal especificada pelo fabricante, em membranas poliméricas, é válida apenas para prever a rejeição em soluções aquosas, e que a retenção de solutos em solventes orgânicos, para moléculas de mesmo peso molecular, ou até mesmo

para uma mesma molécula é imprevisível e dependente de um solvente específico.

Apesar da viscosidade e da polaridade serem os principais parâmetros a influenciarem o fluxo de solventes em membranas poliméricas (o último relacionado à tensão superficial), adicionalmente, há uma interação entre membrana e solvente, que influencia o mecanismo de transporte de massa e que depende do tipo de material da membrana e das propriedades específicas dos solventes e, conseqüentemente, é importante na determinação do fluxo do solvente. Entretanto, este outro mecanismo de transporte de massa em solventes orgânicos não foi ainda elucidado, necessitando-se de um melhor entendimento dos complexos mecanismos de interação específica entre solvente, soluto e polímero (YANG *et al.*, 2001).

A estabilidade de membranas em solventes orgânicos depende das características físico-químicas dos solventes e das membranas. Interações dos solventes com as membranas podem resultar em dilatação (intumescimento), plasticização ou dissolução do material da membrana e subsequente alteração de estrutura da membrana, levando a mudanças nas propriedades de separação e diminuição da resistência mecânica à pressão. Características dos solventes como volume molar, solubilidade, viscosidade, tensão superficial e constante dielétrica; e propriedades das membranas como hidrofiliicidade / hidrofobicidade e solubilidade, desempenham importante papel na determinação da estabilidade das membranas (TSUI; CHERYAN, 2004).

Entre os fatores que determinam a permeação de solventes orgânicos, Bhanushali *et al.* (2001) incluíram volume molar do solvente, energia de superfície e sorção. Por outro lado, Machado *et al.* (1999) não encontraram correlação entre fluxo e volume molecular de solventes orgânicos, sendo que apenas a viscosidade e a tensão superficial (polaridade) determinaram a permeação do solvente.

Existe uma relação linear entre fluxo e o inverso da viscosidade do solvente, em membranas de nanofiltração e ultrafiltração, indicando que o mecanismo principal de transporte de massa nesses sistemas é através da convecção. Em membranas de nanofiltração, diferenças na concentração de

solventes orgânicos em soluções aquosas (miscíveis em água como o etanol), influenciam o mecanismo principal de transporte de massa, sendo que em concentrações de etanol de até 50%, a viscosidade exerceu o maior efeito, enquanto que acima desse percentual, outras propriedades físicas como volume molar do solvente e tensão superficial, governaram o comportamento da permeação. Contrariamente, na maioria das membranas de ultrafiltração, a relação linear entre o fluxo de solvente e o inverso da viscosidade, mantém-se independente das concentrações do solvente em soluções aquosas (TSUI; CHERYAN, 2004).

Fabricantes de membranas usualmente as disponibilizam semi secas ou umedecidas em água. É importante condicionar-se a maioria das membranas poliméricas antes de seu uso com solventes orgânicos. Condicionamento compreende a rinsagem da membrana e permeação do solvente sob pressão apropriada, com a finalidade de remover-se preservativos e umectantes da superfície da membrana e do interior dos seus poros. Condicionamento assegura o contato completo da membrana pelo solvente, facilitando a permeação e aumentando o desempenho da membrana. O método de condicionamento exerce efeito acentuado sobre o fluxo, integridade estrutural da membrana e níveis de pressão de trabalho em membranas poliméricas (TSUI; CHERYAN, 2004).

Segundo Shukla e Cheryan (2002), em muitos casos, ocorreram rupturas da matriz polimérica de membranas de ultrafiltração que não foram adequadamente condicionadas. O condicionamento promove uma mudança gradual no meio de acondicionamento da membrana, minimizando a degradação dos poros.

Shukla e Cheryan (2002) estudaram o efeito do condicionamento sobre o desempenho de membranas poliméricas de ultrafiltração em soluções com diversas concentrações de etanol em água. Foram analisadas membranas fabricadas em materiais como polissulfona, polietersulfona, poliacrilonitrila, polivinilideno, acetato de celulose e éster de celulose. Os métodos de condicionamento consistiram em mudança gradual dos níveis de etanol em solução aquosa de 0 a 70%, com incrementos de 10 em 10% (método 1);

mudança direta de 0 para 70% de etanol (método 2); exposição direta à solução de 70% de etanol (método 3); e redução de 100 para 70% de etanol (método 4). Após cada método de condicionamento, as membranas foram testadas quanto ao fluxo e rejeição de zeína (proteína presente no milho, solúvel em etanol e com peso molecular de 22000, aproximadamente). Os dados de condicionamento foram expressos em termos de um modelo de transporte de massa por convecção ( $J = L_P P_T / \mu$ ), onde “ $J$ ” é o fluxo; “ $P_T$ ” a pressão transmembrana, “ $\mu$ ” a viscosidade do permeado e “ $L_P$ ” representa o coeficiente de permeabilidade da membrana. Membranas não afetadas pelo solvente apresentaram uma relação linear entre fluxo e o inverso da viscosidade, já nos casos em que ocorreu efeito do solvente sobre a membrana (intumescimento do polímero e dilatação dos poros), esta relação não foi linear. Uma vez que a viscosidade de soluções de etanol é máxima em 50% de concentração desse solvente em água, o fluxo deveria mostrar um correspondente valor mínimo nesta concentração de etanol, assumindo-se que a membrana não é afetada pelo solvente por qualquer outra maneira. Este fenômeno é governado pela lei de Darcy ou Hagen – Pouseuille, conforme a equação acima citada. De 18 membranas de ultrafiltração testadas, 15 submeteram-se ao modelo de Darcy, na qual o fluxo diminui em correlação linear com o aumento da viscosidade do solvente de permeação. Estes resultados indicaram que nessas 15 membranas de ultrafiltração, o fenômeno de transporte de solvente foi afetado apenas pelo parâmetro viscosidade. Em relação ao efeito dos métodos de condicionamento sobre a permeabilidade e a rejeição de zeína, os resultados indicaram que, nos casos (combinação de método / membrana), onde os fluxos de solvente foram altos (como na membrana composta por PVDF, condicionada pelos métodos 2, 3 e 4), o motivo provável foi atribuído ao efeito de dilatação dos poros, o qual também resultou, conseqüentemente, em baixa rejeição da proteína. Entre os métodos, as membranas condicionadas pelo método 1 (mudança gradual de 0 a 70% de solução de etanol em água), mantiveram a integridade (evidenciada pelo aumento do fluxo de solvente proporcionalmente à pressão) e apresentaram alta rejeição de zeína. Membranas condicionadas por outros métodos resultaram em baixa rejeição da proteína, em

quase todos os casos. Algumas membranas que apresentaram alta rejeição de zeína em baixas pressões (138 kPa), tornaram-se permeáveis à essa proteína em altas pressões (> 275 kPa). Isto ocorreu pelo fato dos solventes orgânicos tenderem a diminuir a temperatura de transição vítrea de polímeros, atuando como plasticizantes, o que por sua vez reduz a capacidade do polímero de resistir à altas pressões. Existem, ainda, evidências de que solventes capazes de formar ligações de hidrogênio são usualmente muito menos destrutivos à matriz poliméricas do que solventes altamente apolares como o hexano. Conseqüentemente, sob exposição a solventes orgânicos, a faixa de pressão de trabalho foi significativamente reduzida em muitos casos, exceto quando as membranas foram condicionadas gradualmente, usando-se o método 1.

A eficiência anteriormente citada do condicionamento de membranas feito gradualmente com diferentes concentrações de solventes miscíveis entra em concordância com os resultados obtidos por Giorno *et al.* (2005), os quais estudaram os efeitos de solventes orgânicos em membranas de ultrafiltração de poliamida de massa molecular de corte de 10 e 50 kDa, com a finalidade de se preparar emulsões de óleo em água pela técnica de emulsificação através de filtração tangencial. Esses autores relataram que a permeação do solvente apolar isoctano através das membranas polares (hidrofílicas) foi possível pelo pré-tratamento (condicionamento) das membranas em um gradiente de solventes miscíveis de polaridade decrescente, com a finalidade de remover água dos poros e preenchê-los com isoctano.

Quatro diferentes procedimentos foram avaliados, baseados na percentagem da mistura de solventes e no tempo de contato com as membranas. A influência de solventes orgânicos sobre as membranas de poliamida foi estudada através de análise de microscopia eletrônica de varredura, a qual mostrou pronunciada mudança na estrutura e morfologia da camada fina superficial (seletiva) das membranas. Quando as membranas foram submetidas ao pré tratamento com os solventes, observou-se uma relação inversa entre a massa molecular de corte original e o tamanho final dos poros.

Por exemplo, a membrana original de 10 kDa apresentava tamanho médio de poros de 0,038  $\mu\text{m}$ , e após o pré tratamento foi para 0,075  $\mu\text{m}$ , enquanto a membrana original de 50 kDa foi de 0,02  $\mu\text{m}$  para 0,04  $\mu\text{m}$  de tamanho médio de poros. Este efeito foi devido provavelmente a diferentes propriedades de transferência de massa e capacidade de intumescimento da estrutura da camada fina superficial na membrana de 10 kDa (densa) e de 50 kDa (porosa). Isopropanol causou, devido à esse efeito de intumescimento, uma estrutura mais aberta de poros, de aspecto esponjoso.

Adicionalmente, na membrana de 10 kDa, o isoctano levou ao derretimento parcial do polímero da camada densa superficial, com a formação de poros de canais tortuosos. De forma geral, o aumento do tempo de contato das membranas com os solventes (isoctano e isopropanol) causou aumento do diâmetro médio dos poros e da faixa de distribuição do tamanho. Apesar desses efeitos têrem sido significantes em ambas as membranas, foram mais pronunciados na de 10 kDa.

Os autores concluíram que apesar dos pré-tratamentos terem causado as modificações descritas anteriormente na estrutura e morfologia das membranas, foi possível obter-se desempenho estável e reproduzível em termos de fluxo de permeado de isoctano e na formação de emulsões de óleo em água, as quais foram estáveis por pelo menos três meses. Então, a metodologia de pré tratamento possibilitou a obtenção de elevado fluxo de permeado (até 70 L / h / m<sup>2</sup> na membrana de 50 kDa), e com baixa pressão transmembrana (0,5 bar).

García *et al.* (2005), estudaram o efeito do pré-tratamento sobre o fluxo de hexano através de membranas poliméricas e cerâmicas. O pré-tratamento consistiu na imersão das membranas em misturas de solventes de polaridade decrescentes, iniciando-se com 50% de água / isopropanol por 24 horas, 50% de isopropanol / hexano por 24 horas e, finalmente, 100% de hexano por 24 horas. O fluxo de hexano nas membranas poliméricas (polietersulfona – PES) foi praticamente nulo, o que atribuiu-se à baixa tensão superficial desse solvente (18 mN / m em 25° C), quando comparada a da água (73 mN / m em 25° C), considerando-se que as membranas de PES são levemente hidrofílicas.

Segundo Van der Bruggen *et al.* (2002), citados por García *et al.* (2005), membranas de PES que apresentaram fluxo nulo em hexano, foram permeáveis a esse solvente, após pré tratamento que consistiu na imersão das membranas em hexano por 24 horas. De acordo com esses autores, isto indicou uma mudança na estrutura das membranas para uma conformação menos hidrofílica, o que possibilitou a permeação do hexano.

Utilizando-se o pré-tratamento preconizado por García *et al.* (2005), o fluxo de hexano obtido nas membranas de PES foi alto e estável ao longo do tempo, em cada pressão transmembrana utilizada. Estes autores registraram, então, que o pré-tratamento usado foi altamente efetivo para essas membranas poliméricas. Duas explicações foram sugeridas para este comportamento. O pré-tratamento pode ter ajudado a remover a água dos poros, inicialmente pela substituição por isopropanol e, após, pelo hexano. Por outro lado, o pré-tratamento também promoveria uma mudança gradual na polaridade da membrana, facilitando a permeação do hexano.

Nas membranas cerâmicas (zircônia), entretanto, o pré-tratamento foi ineficiente. Nessas membranas, o fluxo de permeado (hexano) diminuiu com o tempo e entre sucessivos testes, indicando uma possível interação entre o solvente e o material da membrana, ou adsorção do solvente na sua superfície. Este efeito de adsorção entre o hexano e a superfície de zircônia (sorção química) pode causar diminuição do tamanho efetivo dos poros e, conseqüentemente, levar à diminuição no fluxo de hexano. Adicionalmente, a superfície de zircônia pode ser capaz de catalizar a isomerização do hexano e reações de decomposição, o que pôde, também explicar a redução no fluxo de permeado observada. Estes autores concluíram, então, que as membranas de polietersulfona submetidas ao pré-tratamento mostraram altos fluxos com hexano, estáveis com o tempo e aumentando linearmente com a pressão, seguindo o comportamento usual para solventes puros. A estabilidade dessas membranas pré-tratadas ao hexano permite pleno potencial de aplicações na indústria de óleos comestíveis. Nas membranas cerâmicas, entretanto, o declínio do fluxo de hexano observado em função do tempo, indicou que o solvente interagiu com a membrana, sendo

adsorvido em sua superfície. Como resultado, os fluxos de hexano através das membranas cerâmicas foram muito menores que os obtidos através das membranas de polietersulfona com valores similares de peso molecular de corte. Os resultados obtidos não são explicados pelos modelos simples convencionais usados para prever fluxo de solventes, como a equação de Hagen – Poiseuille, portanto, outros parâmetros além da viscosidade devem ser levados em conta, como tensão superficial e hidrofobicidade da membrana.

## **1.1. Objetivos**

O objetivo do presente trabalho consistiu na caracterização de membranas poliméricas de ultrafiltração quanto ao fluxo de hexano, etanol e água, em função da pressão e do tempo. Avaliou-se a afinidade entre solventes e membranas quanto à polaridade, com a finalidade de identificar a membrana mais compatível com hexano, assim como analisar a resistência das membranas a esse solvente, através de: observação do fluxo em função do tempo; imersão e posterior verificação de alterações dimensionais; e exame, pela microscopia eletrônica de varredura, de possíveis modificações estruturais nas mesmas após filtração.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Materiais**

#### **2.1.1. Solventes**

Utilizaram-se os seguintes solventes nos experimentos: hexano P. A., etanol P. A. e água deionizada. Podem-se verificar as principais características físico-químicas destes solventes através da Tabela 1.

Tabela 1- Características físico – químicas da água, etanol e hexano

Característica	Água (H <sub>2</sub> O)	Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	Hexano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )
Massa molar	18,02	46,07	86,18
Densidade (g/mL)	0,9980	0,7894	0,6594
Viscosidade (mPa s)	1,002	1,078	0,326
Tensão superficial (mN/m)	72,75	22,32	17,9
Índice de polaridade	10,2	4,3	0,1
Ponto de ebulição (°C)	100	78,32	68,7
Solubilidade em água (g/L)	—	∞	<i>i</i>
Constante dielétrica	78,3	24,3	1,9

Fonte: Snyder (1974).

### 2.1.2. Membranas

Utilizaram-se seis membranas poliméricas planas nos experimentos de caracterização com água, etanol e hexano e resistência ao hexano, cujas especificações estão na Tabela 2. As membranas foram apresentadas em diversos formatos e áreas, secas ou umedecidas em solução. Para a realização dos experimentos, as membranas foram cortadas em discos com 3,6 cm de diâmetro, compreendendo 10,2 cm<sup>2</sup> de área de permeação. O lado brilhante das membranas corresponde à membrana propriamente dita, enquanto a superfície fosca representa o material de suporte da membrana, o qual deve ser posicionado contrariamente ao fluido de alimentação, em contato com o suporte metálico do módulo de filtração.

### 2.1.3. Equipamentos

Os seguintes equipamentos e instrumentos foram utilizados:

- . Módulo de bancada de ultrafiltração, composto por: unidade cilíndrica de filtração perpendicular de aço inoxidável com dupla parede e capacidade nominal de 200 mL;
- . Manômetro marca Wika de 1 a 40 bar, com graduação de 0,5 bar;
- . Cilindro de nitrogênio marca Air Products, padrão industrial, 99% de pureza;
- . Banho termostaticado marca Lauda, modelo MGW, medição de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$  e precisão de  $0,1^{\circ}\text{C}$ ;
- . Agitador magnético marca IKA Werke, modelo RCT, com rotação de 100 a 1000 r.p.m.;
- . Termômetros de mercúrio com medição de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$ ;
- . Paquímetro marca Mitutoyo com precisão de 0,05 mm;
- . Cronômetro digital marca Fischer Scientific com precisão de 0,01s;
- . Metalizador marca Polaron, modelo SC 7620;
- . Microscópio eletrônico de varredura marca LEO, modelo 440i;
- . Detector marca Oxford, modelo 7060.

Tabela 2 - Membranas planas poliméricas de ultrafiltração usadas nos experimentos de caracterização com solventes e resistência ao hexano.

<b>Membrana</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Ø dos poros</b>	<b>Apresentação</b>	<b>Composição</b>
PES 10	DBD Filtros	0,01 $\mu\text{m}$	Folha 1m <sup>2</sup>	Polieterssulfona
PVDF 30	Osmonic	0,03 $\mu\text{m}$	Folha 14x19cm	Polifluoreto de vinilideno
PVDF 50	DBD Filtros	0,05 $\mu\text{m}$	Folha 1m <sup>2</sup>	Polifluoreto de vinilideno
CME 0,025	Millipore	0,025 $\mu\text{m}$	Discos 4cm Ø	Éster de metilcelulose
CME 0,05	Millipore	0,05 $\mu\text{m}$	Discos 4cm Ø	Éster de metilcelulose
PC 0,05	Millipore	0,05 $\mu\text{m}$	Discos 4cm Ø	Policarbonato

As membranas PES 10 e PVDF 50 foram fornecidas embaladas em plástico flexível, embebidas em líquido umectante; a membrana de PVDF 30 foi apresentada seca e acondicionada em embalagens cilíndricas de plástico rígido;

as membranas de CME de 0,025 e 0,05 e PC 0,05 foram disponibilizadas secas em caixas de acrílico.

## **2.2. Métodos**

### **2.2.1. Procedimento de filtração para caracterização das membranas**

Procedeu-se à permeação dos solventes através do módulo cilíndrico de filtração perpendicular, o qual foi acoplado ao manômetro por meio de mangueira flexível de malha de aço (conectado ao cilindro de nitrogênio) e ao banho termostaticado por duas mangueiras de silicone, conduzindo a entrada e saída de água na parede encamisada do módulo.

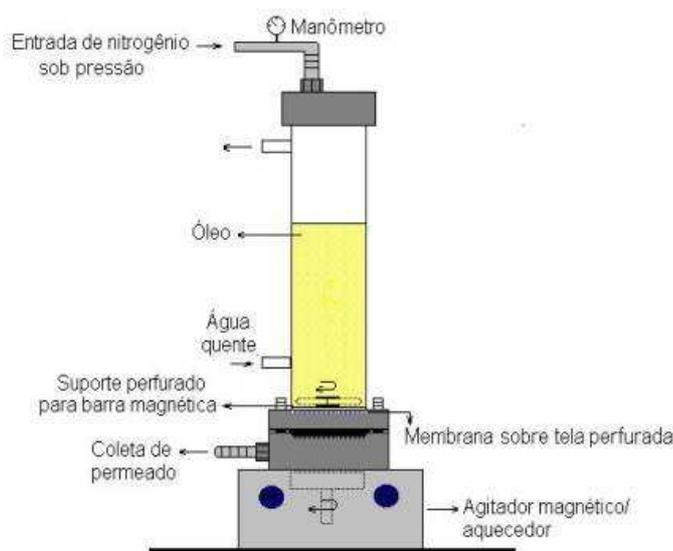
O módulo de filtração constitui-se de duas partes: superior, a qual consiste no corpo cilíndrico da peça, dentro da qual aloja-se um disco perfurado de aço inoxidável que suporta um ímã; a parte inferior consiste em uma base na qual encaixa-se outro disco perfurado do mesmo material, que suporta a base do corte circular da membrana. A parte inferior apresenta uma saída tubular usinada em seu corpo, responsável pela coleta do permeado, enquanto a parte superior contém um tubo acoplado a uma válvula de abertura manual que permite a saída do retentado. As duas partes são conectadas através de uma junção do tipo flange, sendo unidas por quatro parafusos equidistantes. A vedação é feita por duas juntas circulares (anéis) de borracha nitrílica.

A parte superior é unida à mangueira de aço através de uma conexão do tipo niple, com um anel de vedação. Após a montagem do módulo, colocou-se o mesmo sobre o agitador magnético, de modo que o ímã (em contato com a alimentação) realize movimento de rotação axial, gerando um fluxo de solvente tangencial à superfície da membrana. Manteve-se constante a temperatura do fluido de alimentação (solvente) através da recirculação de água do banho, ao qual o módulo estava conectado pelas mangueiras de silicone.

Adicionalmente ao controle da temperatura do sistema pelo banho termostaticado, introduziu-se um termômetro de mercúrio na água do mesmo com

a finalidade de monitorar sua temperatura. Após a selagem do módulo, previamente carregado com 200mL de solvente (água, etanol ou hexano) e montado com a membrana e o ímã, o mesmo foi submetido à pressão exercida pelo nitrogênio, perpendicularmente à coluna de fluido. A pressão do gás foi controlada manualmente pela válvula reguladora de pressão, conectada ao manômetro, ao cilindro de nitrogênio e à mangueira flexível de aço.

Coletou-se o permeado pelo tubo usinado perpendicularmente à parede, na posição inferior do módulo, cuja saída desembocava em uma proveta de 25, 50 ou 100 mL, dependendo do fluxo de permeado. Nos experimentos com etanol e hexano, cobriu-se a região de contato entre o tubo e a proveta com uma folha de alumínio laminado, com a finalidade de se minimizar possível evaporação destes solventes. Após a realização dos experimentos, o sistema era despressurizado através da abertura de uma válvula de purga conectada a linha de condução do nitrogênio (mangueira flexível de aço) e do fechamento da válvula do cilindro de gás, permitindo, então, a abertura da válvula de coleta do retentado, localizada na parte superior do módulo, assim como a desmontagem do mesmo. Pode-se observar o desenho esquemático do módulo de filtração de bancada através da Figura 1.



**Figura 1.** Módulo de ultrafiltração frontal usado nos experimentos.

### **2.2.2. Determinação dos fluxos de permeado dos solventes**

Nas seis membranas analisadas, os fluxos de água, etanol e hexano foram mensurados de acordo com os seguintes parâmetros operacionais: o módulo de filtração foi carregado com 200 mL de solvente; os cortes das membranas a serem analisados foram previamente submetidos a condicionamento, o qual consistiu na imersão durante trinta minutos em cada solvente; a agitação da barra magnética foi fixada em 200 r.p.m.; a temperatura utilizada foi de 40° C; os experimentos de filtração foram realizados em cada uma das seis membranas, para cada um dos solventes, em duplicata, totalizando seis experimentos por membrana. Foram utilizadas, em cada experimento, pressões de 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 10 bar; em cada pressão mediu-se o fluxo de permeado a cada três minutos, perfazendo trinta minutos por valor de pressão. Foram usados cortes novos de membrana, não ocorrendo reutilização. O fluxo de permeado foi expresso em volume de permeado acumulado (litros) pela área (m<sup>2</sup>) efetiva de membrana pelo tempo de filtração (horas), sendo, então, expresso em:  $J_P = (L/m^2 \cdot h)$ .

### **2.2.3. Testes de resistência das membranas ao hexano**

Verificou-se possíveis alterações no desempenho de filtração das membranas devido à ação do hexano. Fixou-se a temperatura de trabalho em 40° C devido às seguintes razões: foi a mesma temperatura utilizada nos experimentos de caracterização; situa-se abaixo do ponto de ebulição do hexano, portanto ocorrendo pouca evaporação desse solvente, o que evita aumento da pressão interna no módulo acima do valor estipulado para o experimento; e, caso determinada membrana tivesse suscetibilidade ao solvente, uma temperatura de permeação acima da ambiente acentuaria o efeito do hexano. Estipulou-se a pressão em 1,5 bar, devido ao fato de maiores pressões determinarem maiores fluxos de permeado para o mesmo tempo de permeação, exigindo maior periodicidade na recarga do módulo de filtração; por outro lado, a resistência da membrana ao solvente é um fenômeno de interação química. Em todas as

análises, manteve-se a rotação da barra magnética em 200 r.p.m., da mesma forma, igual àquela utilizada na caracterização das membranas.

O fluxo de permeado foi expresso em volume de permeado acumulado (litros) pela área ( $m^2$ ) efetiva de membrana pelo tempo de filtração (horas) sendo, então, expresso em:  $J_P = (L/m^2.h)$ , de modo análogo ao feito nos experimentos de caracterização das membranas. Em cada membrana, o fluxo de permeado foi analisado em função do tempo, com a finalidade de se verificar o seu comportamento: se o fluxo foi constante (membrana resistente ao hexano), crescente ao longo do tempo (indicando membrana não resistente a esse solvente, ocorrendo intumescimento), ou decrescente ao longo do tempo (indicando uma possível compactação da membrana).

O seguinte protocolo experimental foi adotado nos testes de resistência das membranas ao hexano: inicialmente, condicionaram-se as membranas pela imersão durante 30 minutos em hexano, com exceção das membranas PES 10 e PVDF 50, nas quais testes prévios indicaram ser o melhor método de condicionamento a imersão durante 24 horas em etanol, secagem da membrana pela exposição ao ar por alguns segundos e imersão durante 24 horas em hexano. Adotou-se tal procedimento devido ao fato de tais membranas serem apresentadas embebidas em um líquido de características polares, sendo então necessária a adaptação gradativa para um meio apolar (hexano), de forma que uma mudança abrupta na polaridade não influenciasse no resultado dos experimentos. As membranas foram, então, montadas no módulo, o qual foi carregado com 200 mL de hexano. A temperatura do banho foi ajustada para 40° C, e, após a água atingir essa temperatura, esperou-se 10 minutos e o módulo foi fechado. Colocou-se 1,5 bar de pressão e o experimento foi iniciado, sendo o fluxo de permeado (solvente) medido como volume acumulado (mL), a cada 5 minutos. Os experimentos foram conduzidos por 12 horas consecutivas, sendo o módulo despressurizado e recarregado para 200 mL de hexano, quando era acumulado 150 mL de permeado (restando em torno de 50 mL de solvente no módulo). Por ocasião da recarga, o cronômetro era parado e reiniciado mantendo-se o tempo acumulado, até completarem-se as 12 horas de experimento.

O hexano permeado foi coletado através de provetas graduadas, até próximo de sua capacidade máxima de medição, sendo o solvente, então, transferido para erlenmeyer com tampa e a proveta vazia recolocada para a medição do permeado, registrando-se o volume acumulado. O procedimento de esgotamento do conteúdo da proveta e recolocação embaixo do tubo de saída do permeado foi realizado rapidamente, sem necessidade de parar o cronômetro, de forma a minimizar-se o erro experimental.

Durante todo o processo de filtração, a temperatura da água do banho foi monitorada através de um termômetro de mercúrio e as flutuações na pressão foram controladas pelo ajuste manual da válvula reguladora de pressão, sendo o seu valor conferido freqüentemente pela leitura do manômetro, de forma a manter, o máximo possível, uniformes as condições operacionais.

#### **2.2.4. Análise de alterações dimensionais nas membranas devido ao hexano**

As membranas foram analisadas quanto a possíveis alterações dimensionais devido à ação do hexano. Alteração na área das membranas indicaria não resistência das mesmas ao hexano, ou seja, diminuição da área (encolhimento) representa sinais de degradação devido à ação do solvente, enquanto aumento da área significa entumescimento da membrana.

As análises dimensionais foram realizadas em duplicata. Para cada membrana, três quadrados de 1 cm de lado foram cortados e medidos com paquímetro, sendo dois deles imersos em hexano por 48 horas e um não submetido a qualquer tratamento. Após 48 horas, retiraram-se as amostras das membranas, as quais foram deixadas sobre papel-toalha por 30 minutos, para completa evaporação do solvente. Depois, mediram-se as dimensões das amostras destas membranas com o paquímetro. Fotos de cada membrana foram retiradas.

### **2.2.5. Análise da ultraestrutura das membranas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Analisaram-se possíveis alterações na superfície das membranas após tratamento pelo hexano, pela microscopia eletrônica de varredura, que é uma técnica na qual feixes de elétrons de alta energia são bombardeados sobre a superfície da membrana que, em resposta, emite energia, captada pelo detector e processada como imagem.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo utilizada para análise da estabilidade das membranas ao hexano, foi usada para verificar diferenças na estrutura superficial em três diferentes amostras de cortes da mesma membrana: controle (sem tratamento), tratamento 1 (imersão do corte da membrana em recipiente de vidro selado, com hexano, à temperatura ambiente, durante 48 horas), e tratamento 2 (cortes de amostras provenientes dos testes de resistência das membranas ao hexano, submetidos à permeação por 12 horas consecutivas com esse solvente, a 1,5 bar e 40° C.

Os papéis toalha contendo as amostras das membranas foram devidamente identificados e colocados em dessecador. Posteriormente, as amostras foram cortadas em quadrados de 0,7 x 0,7 cm e preparadas para a etapa de metalização, em um suporte apropriado, sob vácuo. Este procedimento consiste na cobertura da superfície das amostras (membranas) com uma delgada camada de liga metálica de ouro e paládio (em torno de 90 Å de espessura). A etapa de metalização das amostras foi necessária devido à composição polimérica das membranas, sendo este tipo de material mal condutor de elétrons. Seqüencialmente, analisou-se as amostras previamente preparadas, em duplicata, através do microscópio eletrônico de varredura, selecionando-se, dentre as duas, a que proporcionou a melhor imagem em termos de nitidez, definição e resultados diferenciados entre os três diferentes tipos de amostras.

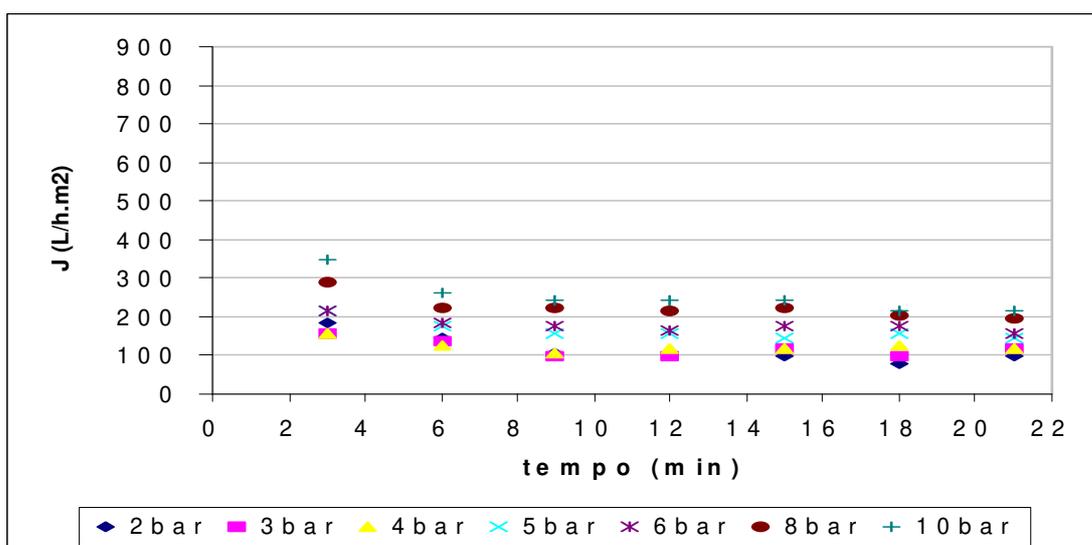
### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Desempenho das membranas na filtração dos solventes

Na etapa de caracterização das membranas com água, etanol e hexano, os fluxos de permeação dos solventes foram medidos em função do tempo e da pressão, a temperatura e velocidade (agitação) fixa (40° C e 200 r.p.m., respectivamente).

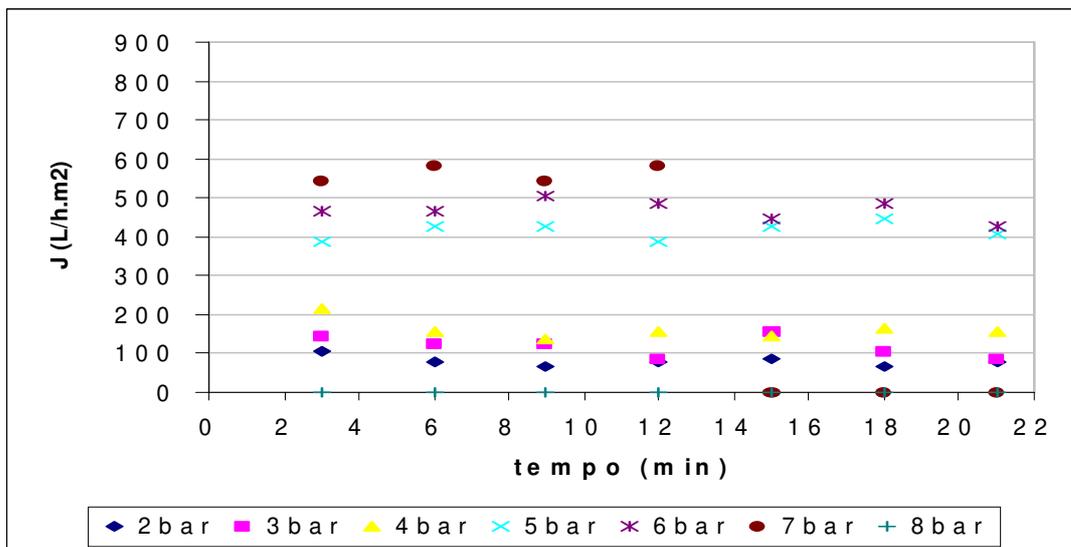
##### 3.1.1. Membrana de Policarbonato (PC)

A Figura 1 mostra o fluxo de permeado do hexano, em função do tempo, nas pressões utilizadas nos experimentos, a 40° C, 200 r.p.m.



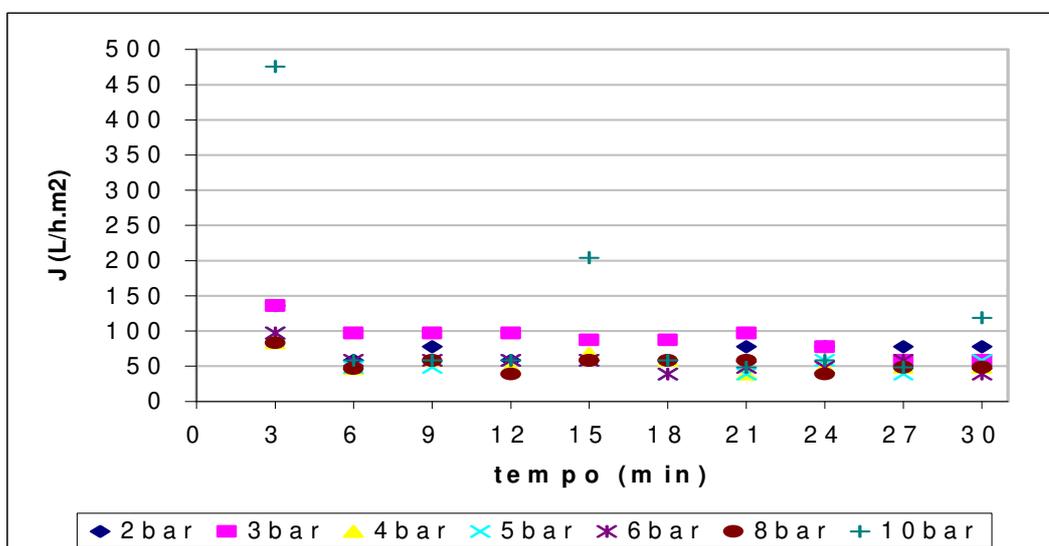
**Figura 1** – Fluxo de permeado de hexano, em função do tempo, para diferentes pressões, em membrana de policarbonato, a 40° C

A Figura 2 mostra o fluxo de permeado do etanol, em função do tempo, nas pressões utilizadas nos experimentos, a 40° C, 200 r.p.m.



**Figura 2** – Fluxo de permeado de etanol, em função do tempo, para diferentes pressões, em membrana de policarbonato, a 40° C

A Figura 3 mostra o fluxo de permeado em função do tempo, nas pressões utilizadas nos experimentos, a 40° C, 200 r.p.m., com água.



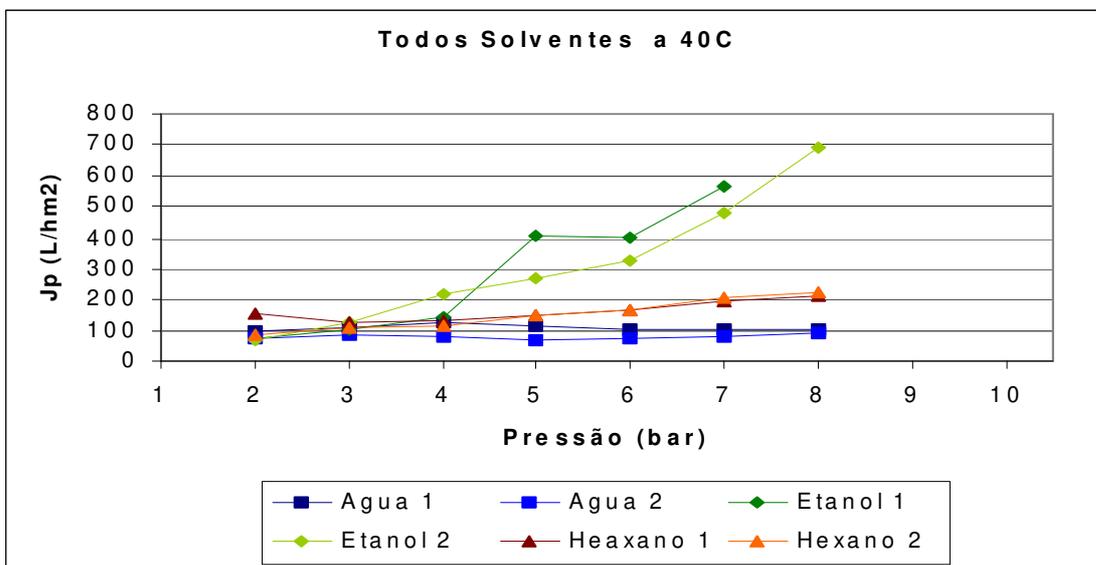
**Figura 3** – Fluxo de permeado da água, em função do tempo, para diferentes pressões

Pode-se verificar, pelos gráficos, independentemente da pressão utilizada e do solvente permeado, que o fluxo tende, na maioria das vezes, à diminuição, em função do tempo, ocorrendo uma uniformidade nos minutos finais da corrida, denotando que a membrana entrou em regime constante de fluxo. Esta acentuada diminuição inicial do fluxo de permeado, permanecendo depois relativamente constante, constitui-se em um comportamento normal em membranas de ultrafiltração. Nas temperaturas de 20 e 30° C, assim como na combinação entre as membranas restantes e os três solventes, observou-se o mesmo comportamento do fluxo de permeado.

Relacionou-se, então, o fluxo de permeado em função da pressão, para água, etanol e hexano. Para não confundir-se os efeitos da temperatura e da rotação (velocidade) com os efeitos da pressão sobre o fluxo de permeado dos solventes, fixou-se a temperatura em 40° C e a rotação em 200 r.p.m. Das três temperaturas empregadas, a de 40° C permitiu maior fluxo de permeado nos solventes analisados, independentemente do tipo de membrana e da pressão utilizada e, devido a esse motivo, foi fixada para os gráficos de fluxo de permeado em função da pressão. A razão provável deste efeito da temperatura sobre o fluxo é o fato da viscosidade dos solventes ser inversamente proporcional ao aumento da temperatura.

Como o fluxo de permeado diminui em função do tempo, para a elaboração dos gráficos de fluxo de permeado em função da pressão, estabeleceu-se, em cada pressão, o fluxo correspondente a média dos valores das observações feitas ao longo do tempo (30 minutos).

A Figura 4 mostra o fluxo de permeado para água, etanol e hexano, em duplicata, em função da pressão, a 40° C e 200 r.p.m.

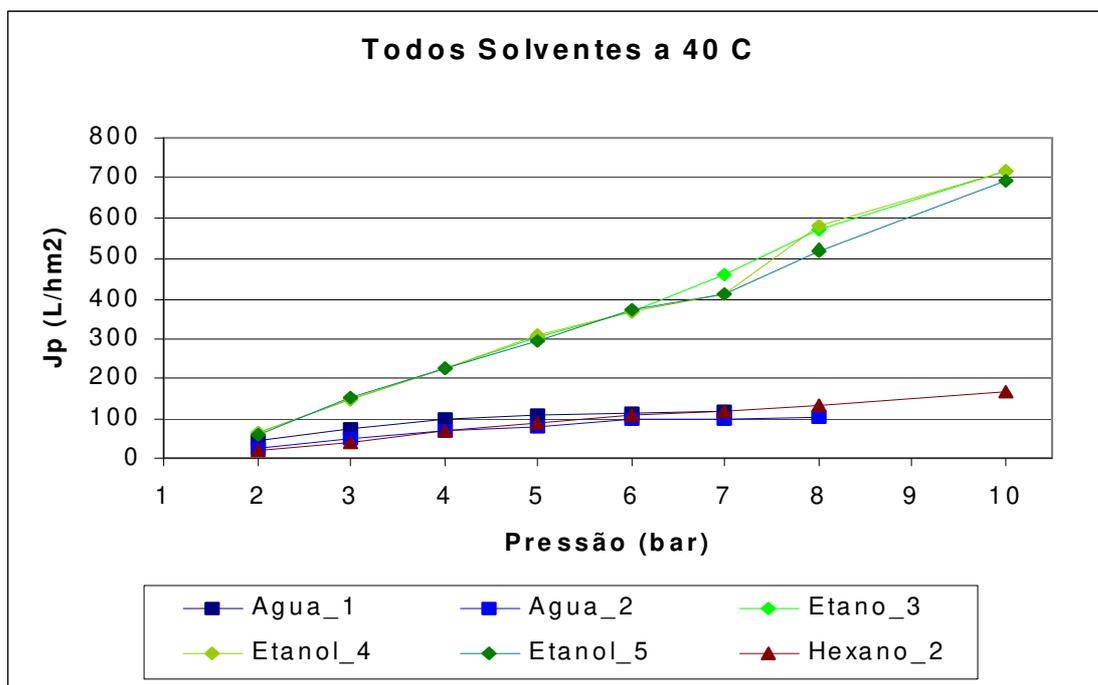


**Figura 4** – Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de policarbonato, a 40° C e 200 r.p.m.

Pelo gráfico, pode-se observar que o fluxo de água permanece praticamente constante, apresentando uma discreta diminuição nas pressões intermediárias (4 e 5 bar) até a pressão final (8 bar). O fluxo de etanol apresentou uma resposta quase linear em função da variável pressão, sendo os valores de fluxo na pressão de 8 bar em torno de sete vezes o registrado na pressão inicial (2 bar). Até a pressão intermediária de 4 bar, o fluxo de hexano foi praticamente o mesmo da água, distanciando-se a partir daí até apresentar o dobro do fluxo da água, em 8 bar. Pelos resultados, a membrana de policarbonato apresentou maior afinidade pelo etanol, seguido do hexano e da água.

### 3.1.2. Membrana de Polietersulfona (PES)

A Figura 5 mostra o fluxo de permeado para água, etanol e hexano, em duplicata, em função da pressão, a 40° C e 200 r.p.m.



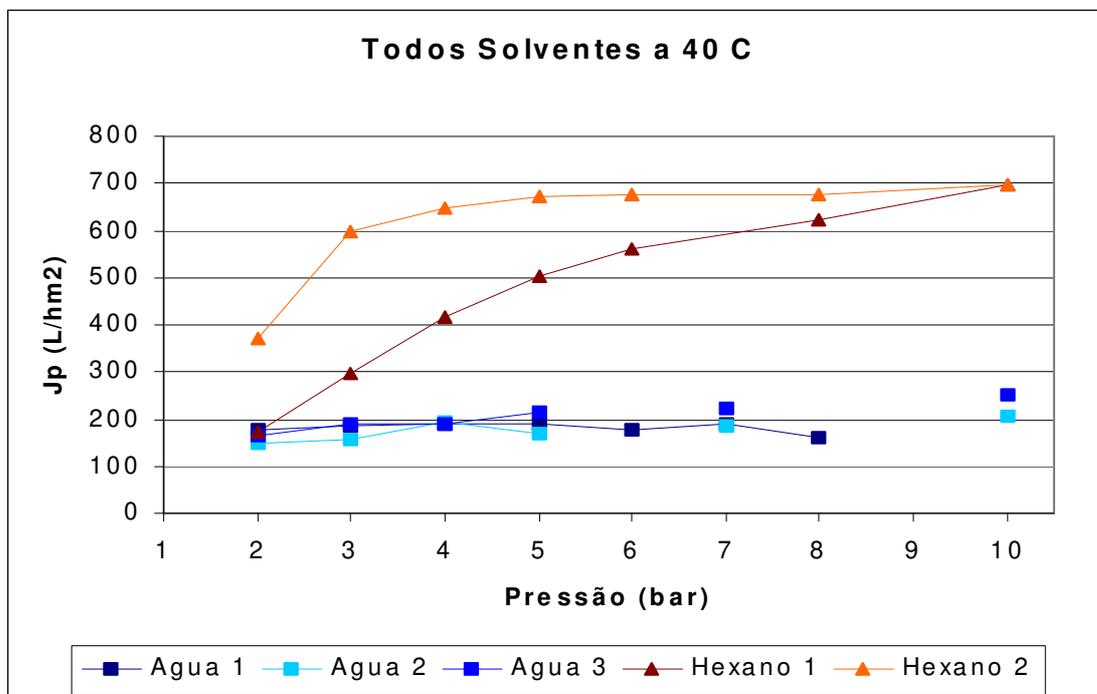
**Figura 5** – Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de polietersulfona, a 40° C

O fluxo da água mostrou relação praticamente linear com a pressão até 4 bar. O fluxo de hexano apresentou comportamento semelhante ao da água até 6 bar, sobrepunhando-a acima desta pressão, até 10 bar. Já o etanol, mostrou relação linear entre a pressão e o fluxo de permeado até 10 bar, sendo esse comportamento semelhante ao observado na membrana de policarbonato, denotando, então, uma polaridade intermediária para a membrana de polietersulfona.

### 3.1.3. Membranas de Éster de Celulose (CME)

A Figura 6 mostra o fluxo de permeado para água e hexano, em duplicata, em função da pressão, a 40° C e 200 r.p.m., para a membrana de éster de celulose com 0,025 µm de diâmetro médio de poros.

O fluxo de etanol não foi representado, pois a membrana foi degradada por esse solvente, encolhendo-se e rompendo-se. O fluxo de água permaneceu relativamente constante, de 200 a 250 L/h/m<sup>2</sup>, ao longo da faixa de pressões.



**Figura 6** – Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de éster de celulose, a 40<sup>o</sup> C

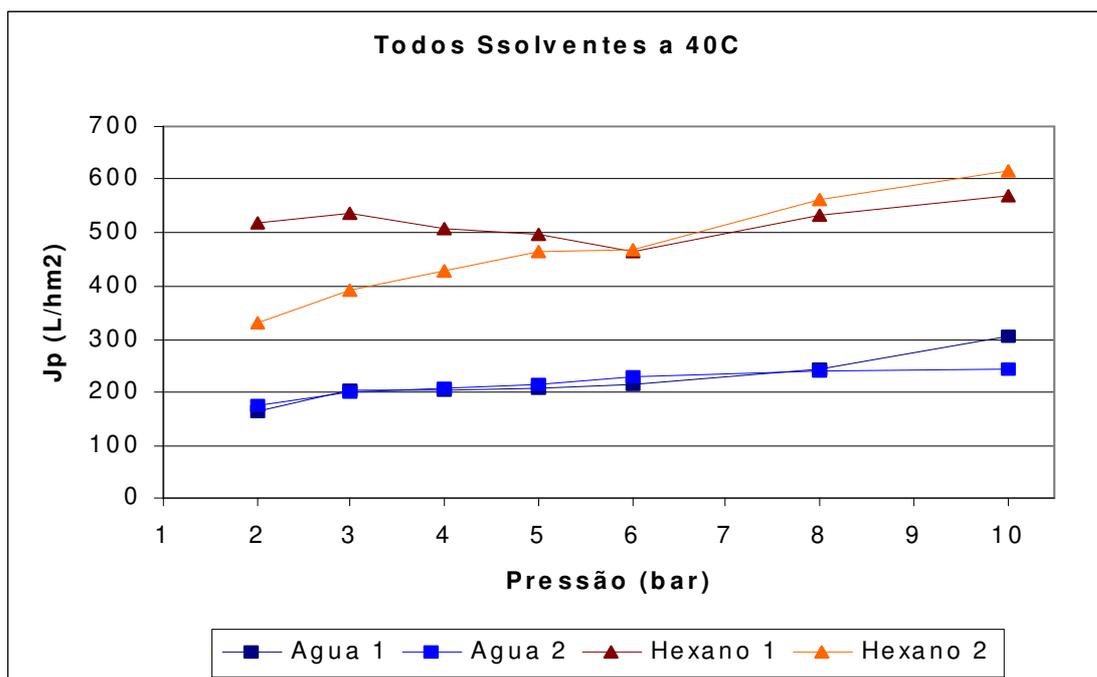
O fluxo de hexano aumentou exponencialmente com a pressão, até valores em torno de 700 L/h/m<sup>2</sup>, em 10 bar.

A Figura 7 mostra o fluxo de permeado para água e hexano, em duplicata, em função da pressão, a 40<sup>o</sup> C e 200 r.p.m., para a membrana de éster de celulose com 0,05 µm de diâmetro médio de poros.

Esta membrana também mostrou-se não resistente ao etanol, rompendo-se. Por este motivo, não pôde-se obter o gráfico de fluxo de permeado em função da pressão, para esse solvente. Este resultado foi esperado, uma vez que a composição química das membranas é a mesma, variando-se apenas o diâmetro médio de poros. O fluxo de água permaneceu relativamente constante, aumentando na pressão de 10 bar, sendo ligeiramente maior que o alcançado na membrana de éster de celulose de 0,025 µm de diâmetro médio de poros. Já o

fluxo de hexano apresentou aumento considerável com a pressão, variando de 325 a 600 L/h/m<sup>2</sup>.

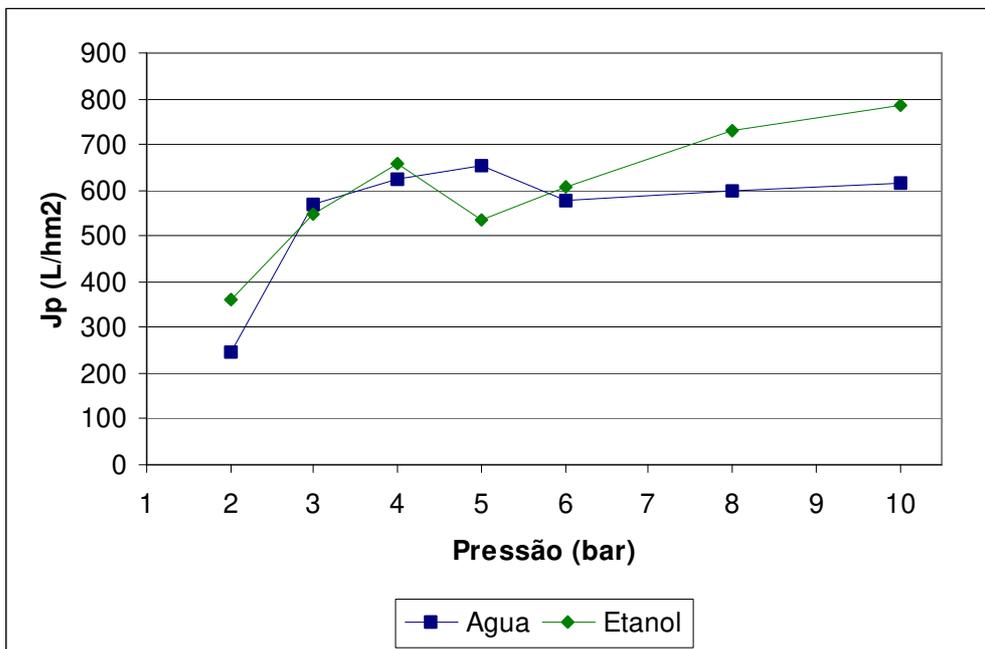
De forma geral, como era esperado, as membranas de éster de celulose apresentaram as mesmas tendências de fluxo nos solventes analisados, conferindo, a essas membranas, uma característica de hidrofobicidade. Surpreendentemente, o fluxo de hexano foi maior na membrana de 0,025 μm.



**Figura 7** – Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de éster de celulose, a 40° C

### 3.1.4. Membranas de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

A Figura 8 mostra o fluxo de permeado para água e etanol, em função da pressão, a 40° C e 200 r.p.m., para a membrana de polifluoreto de vinilideno (PVDF) de massa molar de corte de 30 KDa.



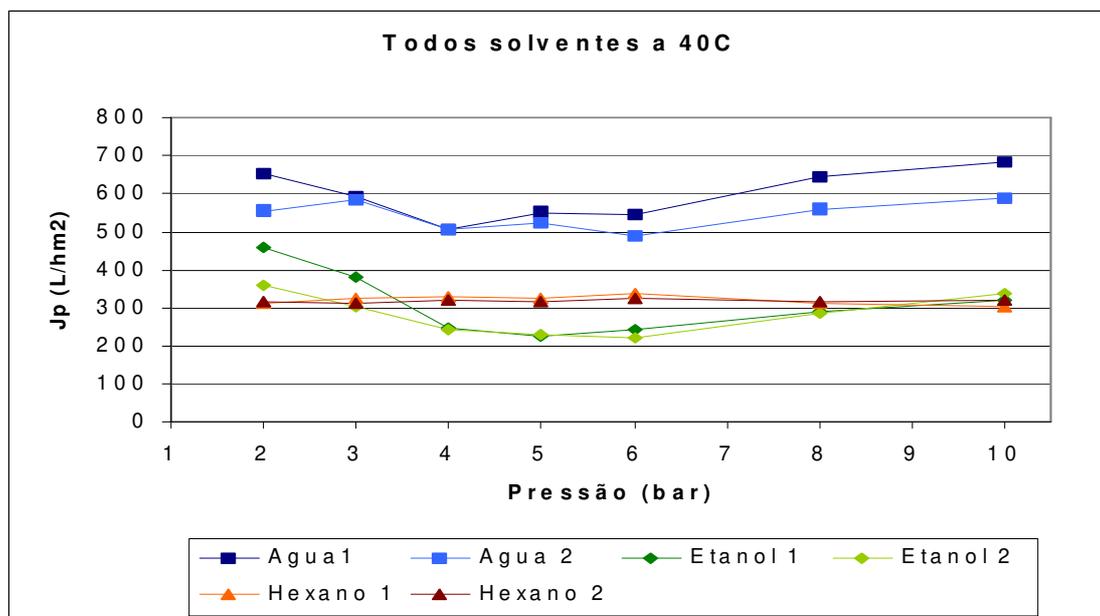
**Figura 8** – Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de polifluoreto de vinilideno, a 40° C

Observa-se um comportamento semelhante para o fluxo de água e etanol, pois de 2 para 3 bar os fluxos de ambos os solventes aumentaram de aproximadamente 300 para em torno de 600 L/h/m<sup>2</sup>, estabilizando neste valor até 6 bar, permanecendo o fluxo de água constante até 10 bar, enquanto o fluxo de etanol aumentou até alcançar 800 L/h/m<sup>2</sup>. Já o fluxo de hexano, a pressão de 3 bar, apresentou valores discrepantes, acima de 1000 L/h/m<sup>2</sup>.

A Figura 9 mostra o fluxo de permeado para água, etanol e hexano, em duplicata, em função da pressão, a 40° C e 200 r.p.m., para a membrana de polifluoreto de vinilideno (PVDF) de massa molar de corte de 50 KDa.

O fluxo de hexano permaneceu constante em todas as pressões do experimento (em torno de 300 L/h/m<sup>2</sup>), enquanto o fluxo de água também mostrou-se constante e não respondendo ao aumento da pressão, mas em valores ao redor de duas vezes daqueles registrados para o hexano. Pode-se inferir que ocorreu, na permeação de água, certo grau de compactação da membrana, devido à pequena queda registrada nas pressões intermediárias, no fluxo desse solvente. No fluxo de etanol, a queda observada nas pressões

intermediárias (4 a 6 bar) foi mais pronunciada (400 L/h/m<sup>2</sup> para 230 L/h/m<sup>2</sup>), aumentando, então, a partir de 6 bar, para em torno de 350 L/h/m<sup>2</sup>, em 10 bar. O maior fluxo obtido com a água indica característica hidrofílica desta membrana.



**Figura 9** – Fluxo de permeado dos solventes, em função da pressão, para a membrana de polifluoreto de vinilideno, a 40<sup>o</sup> C

### 3.2. Testes de resistência das membranas ao hexano

#### 3.2.1. Análise de alterações dimensionais

##### 3.2.1.1. Membrana de Policarbonato (PC)

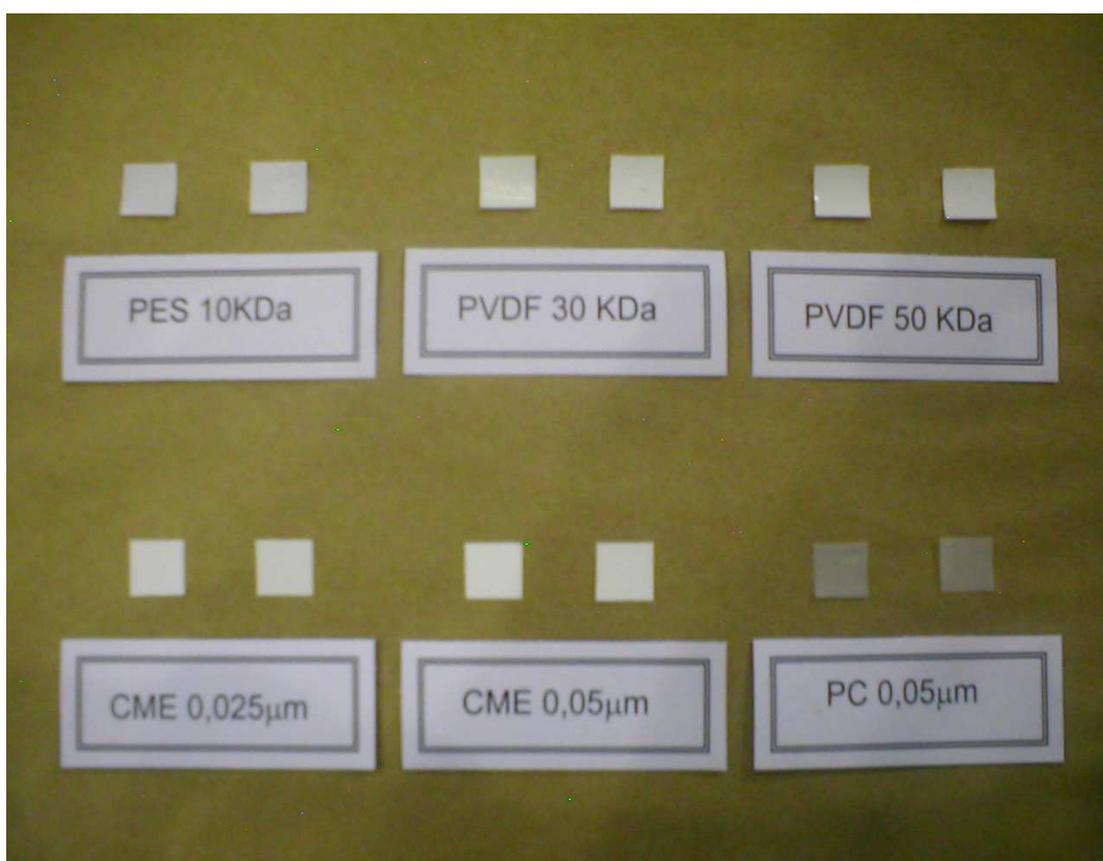
A Tabela 3 mostra a variação da área (~10 mm<sup>2</sup>) dos cortes da membrana de policarbonato antes e após imersão em hexano por 48 horas.

Tabela 3 – Variação da área da membrana de PC imersa 48 horas em hexano

<b>Membrana</b>	<b>A antes (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>A depois (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>% de diferença</b>	<b>Desvio Padrão</b>
PC 0,050	91,18	90,72	0,504	0,325
	91,58	90,65	1,010	0,654

Pode-se observar pela Tabela 3 que não ocorreu alteração significativa na área dos cortes antes e após a imersão em hexano.

A Figura 10 mostra a fotografia dos cortes da membrana de policarbonato antes (à esquerda) e depois (à direita) da imersão em hexano, por 48 horas. Verifica-se que não houve modificação da sua forma original.



**Figura 10** – Fotografia das membranas antes (a esquerda) e após (a direita) imersão em hexano por 48 horas

### 3.2.1.2. Membrana de Polietersulfona (PES)

A Tabela 4 mostra a variação da área ( $\sim 10 \text{ mm}^2$ ) dos cortes da membrana de polietersulfona antes e após imersão em hexano por 48 horas.

Tabela 4 – Variação da área da membrana de polietersulfona imersa 48 horas em hexano

<b>Membrana</b>	<b>A antes (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>A depois (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>% de diferença</b>	<b>Desvio Padrão</b>
PES 10	98,43	97,95	0,490	0,341
	95,48	95,48	0,000	0,000

Pode-se observar pela Tabela 4 que não ocorreu alteração significativa na área dos cortes antes e após a imersão em hexano. Verifica-se, pela Figura 10, que não houve modificação da sua forma original.

### 3.2.1.3. Membranas de Éster de Celulose (CME)

A Tabela 5 mostra a variação da área ( $\sim 10 \text{ mm}^2$ ) dos cortes das membranas de éster de celulose de  $0,025 \mu\text{m}$  e  $0,05 \mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros, antes e após imersão em hexano por 48 horas.

Tabela 5 – Variação da área das membranas de éster de celulose (CME) de  $0,025 \mu\text{m}$  e  $0,05 \mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros, imersas 48 horas em hexano

<b>Membrana</b>	<b>A antes (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>A depois (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>% de diferença</b>	<b>Desvio Padrão</b>
CME 0,050	94,97	94,00	1,024	0,688
	88,27	87,82	0,515	0,322
CME 0,025	97,89	97,89	0,000	0,000
	95,95	95,95	0,000	0,000

Pode-se observar pela Tabela 5 que não ocorreu alteração significativa na área dos cortes antes e após a imersão em hexano. Verifica-se, pela Figura 10, que não houve modificação da forma original destas membranas.

#### 3.2.1.4. Membranas de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

A Tabela 6 mostra a variação da área ( $\sim 10 \text{ mm}^2$ ) dos cortes das membranas de polifluoreto de vinilideno com massa molar de corte de 30 e 50 KDa, antes e após imersão em hexano por 48 horas.

Pode-se observar pela Tabela 6 que não ocorreu alteração significativa na área dos cortes antes e após a imersão em hexano. Verifica-se, pela Figura 10, que não houve modificação da forma original destas membranas.

Tabela 6 – Variação da área das membranas de polifluoreto de vinilideno com massa molar de corte de 30 e 50 KDa, imersas 48 horas em hexano.

<b>Membrana</b>	<b>A antes (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>A depois (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>% de diferença</b>	<b>Desvio Padrão</b>
PVDF 50	93,00	92,50	0,538	0,354
	96,35	96,39	-0,042	0,028
PVDF 30	90,19	90,19	0,000	0,000
	95,62	95,62	0,000	0,000

#### 3.2.2. Teste de filtração

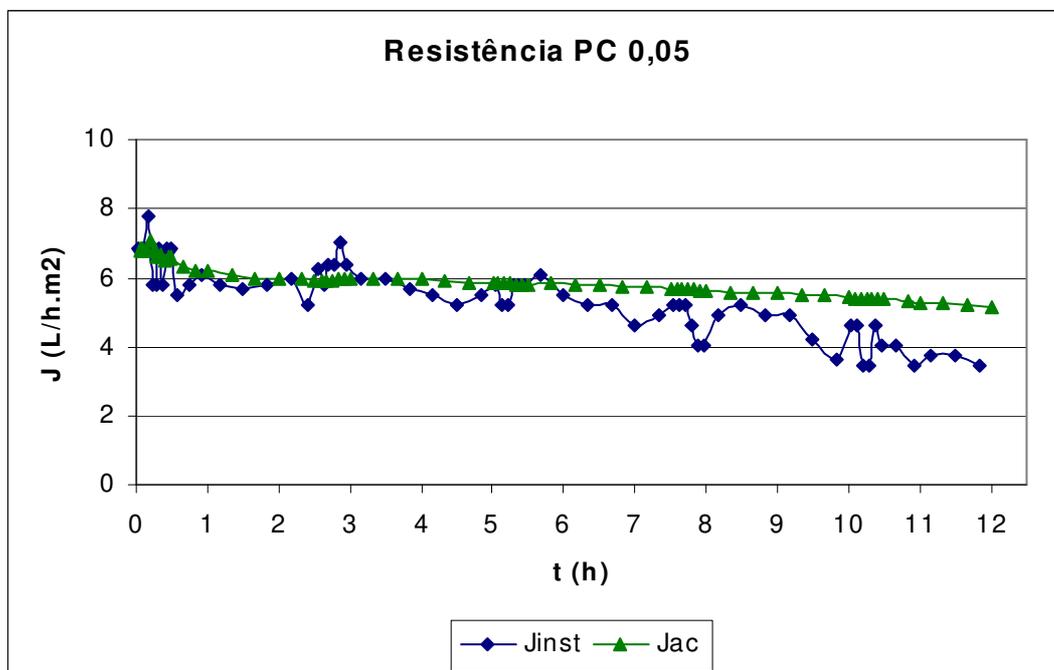
##### 3.2.2.1. Membrana de Policarbonato (PC)

No teste de filtração para avaliação da resistência da membrana de policarbonato ao hexano, que consistiu na permeação do solvente por 12 horas consecutivas a baixa pressão (1,5 bar), registrou-se um fluxo de solvente médio acumulado de  $5,91 \text{ L/h/m}^2$ , enquanto o fluxo médio instantâneo (medido a cada 5

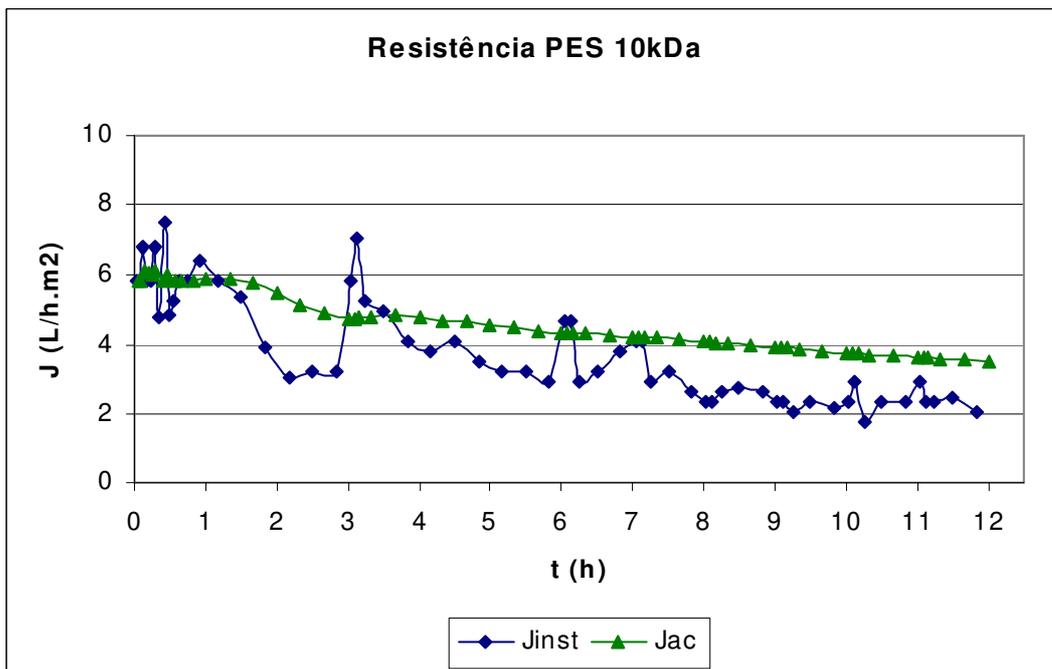
minutos de permeação) foi de 5,38 L/h/m<sup>2</sup>. A Figura 11 mostra o fluxo de permeado instantâneo e acumulado, na membrana de policarbonato, em função do tempo, por 12 horas, a 1,5 bar. Pela observação da Figura 11, pode-se concluir que a referida membrana é resistente ao hexano.

### 3.2.2.2. Membrana de Polietersulfona (PES)

No teste de filtração para avaliação da resistência da membrana de polietersulfona ao hexano, que consistiu na permeação do solvente por 12 horas consecutivas a baixa pressão (1,5 bar), registrou-se um fluxo de solvente médio acumulado de 4,64 L/h/m<sup>2</sup>, enquanto o fluxo médio instantâneo (medido a cada 5 minutos de permeação) foi de 3,89 L/h/m<sup>2</sup>. A Figura 12 mostra o fluxo de permeado instantâneo e acumulado, na membrana de polietersulfona, em função do tempo, por 12 horas, a 1,5 bar. Pela observação da Figura 12, pode-se concluir que a referida membrana é resistente ao hexano.



**Figura 11** – Filtração de hexano na membrana de policarbonato, a 1,5 bar



**Figura 12** – Filtração de hexano na membrana de polietersulfona, a 1,5 bar

Apesar da membrana de polietersulfona ter se mostrado resistente ao hexano, a diminuição do fluxo de permeado médio acumulado em mais de 30% até o final do experimento, denota que esta membrana apresentou certo grau de compactação, pelo efeito da pressão, do tempo e do contato do solvente com o material da membrana, a qual torna-se mais densa e resistente à transferência de massa, resultando, então, em menor fluxo de permeado ao longo do tempo.

### 3.2.2.3. Membranas de Éster de Celulose (CME)

No teste de filtração para avaliação da resistência das membranas de éster de celulose ao hexano, que consistiu na permeação do solvente por 12 horas consecutivas a baixa pressão (1,5 bar), registrou-se, para a membrana de 0,025  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros, um fluxo de solvente médio acumulado de 12,21  $\text{L/h/m}^2$ , enquanto o fluxo médio instantâneo (medido a cada 5 minutos de permeação) foi de 11,89  $\text{L/h/m}^2$ . Para a membrana de 0,05  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros, registrou-se um fluxo de solvente médio acumulado de 17,42  $\text{L/h/m}^2$ ,

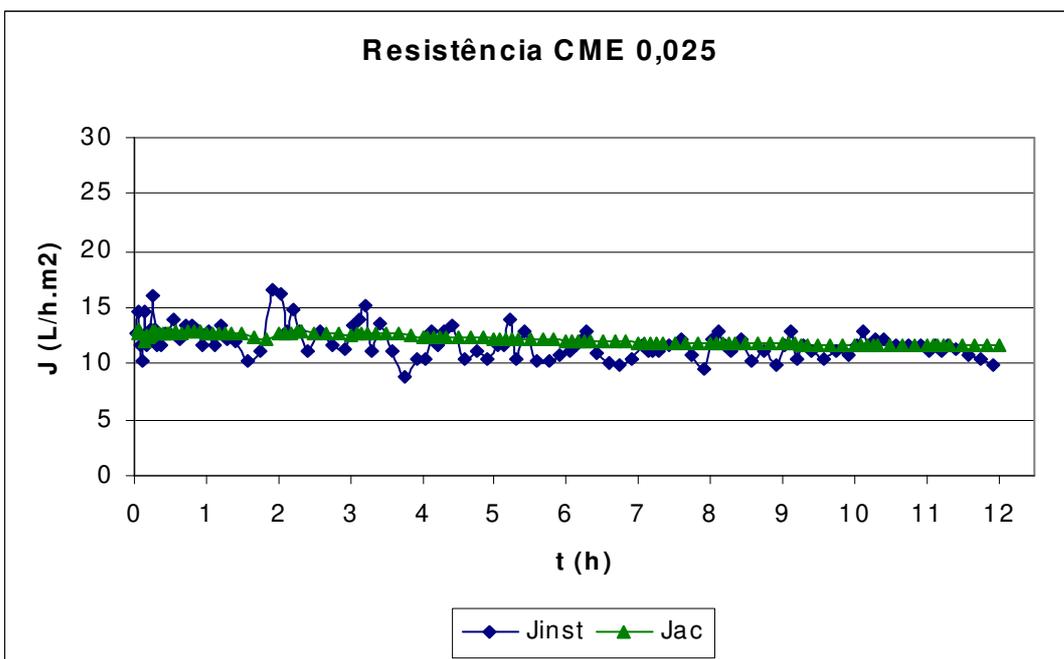
enquanto o fluxo médio instantâneo (medido a cada 5 minutos de permeação) foi de 17,43 L/h/m<sup>2</sup>.

A Figura 13 mostra o fluxo de permeado instantâneo e acumulado, na membrana de éster de celulose de 0,025 µm de diâmetro médio de poros, em função do tempo, por 12 horas, a 1,5 bar. Pela observação da Figura 13, pode-se concluir que a referida membrana é resistente ao hexano, pois o fluxo de permeado permaneceu constante ao longo do tempo do experimento.

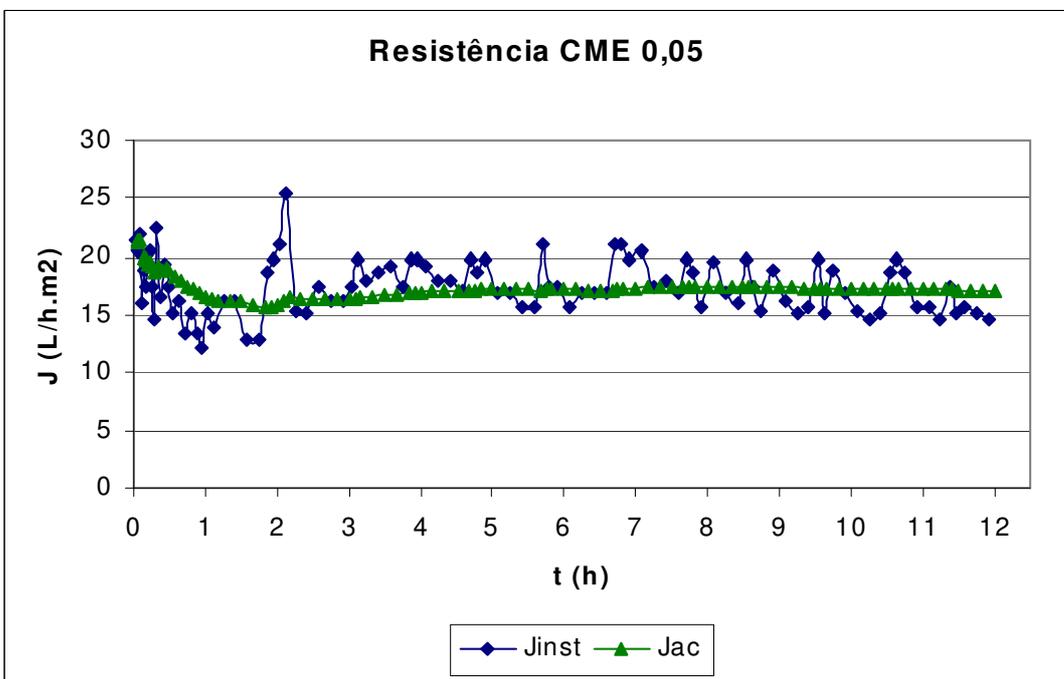
A Figura 14 mostra o fluxo de permeado instantâneo e acumulado, na membrana de éster de celulose de 0,05 µm de diâmetro médio de poros, em função do tempo, por 12 horas, a 1,5 bar. Pela observação da Figura 14, pode-se concluir que a referida membrana é resistente ao hexano. Ocorre diminuição do fluxo de permeado nas primeiras 2 horas de filtração, permanecendo após o fluxo constante até o final do experimento, significando uma pequena compactação da membrana nesta etapa inicial da filtração.

#### **3.2.2.4. Membranas de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)**

No teste de filtração para avaliação da resistência das membranas de polifluoreto de vinilideno ao hexano, que consistiu na permeação do solvente por 12 horas consecutivas a baixa pressão (1,5 bar), registrou-se, para a membrana com 30 KDa de massa molar de corte, um fluxo de solvente médio acumulado de 27,92 L/h/m<sup>2</sup>, enquanto o fluxo médio instantâneo (medido a cada 5 minutos de permeação) foi de 25,52 L/h/m<sup>2</sup>.



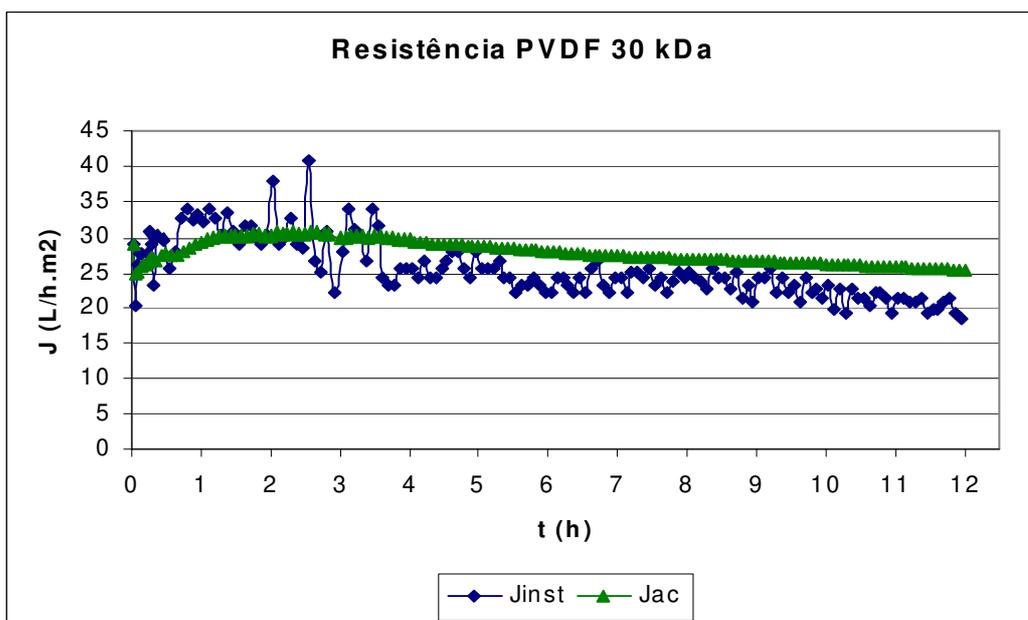
**Figura 13** – Filtração de hexano na membrana de éster de celulose, a 1,5 bar



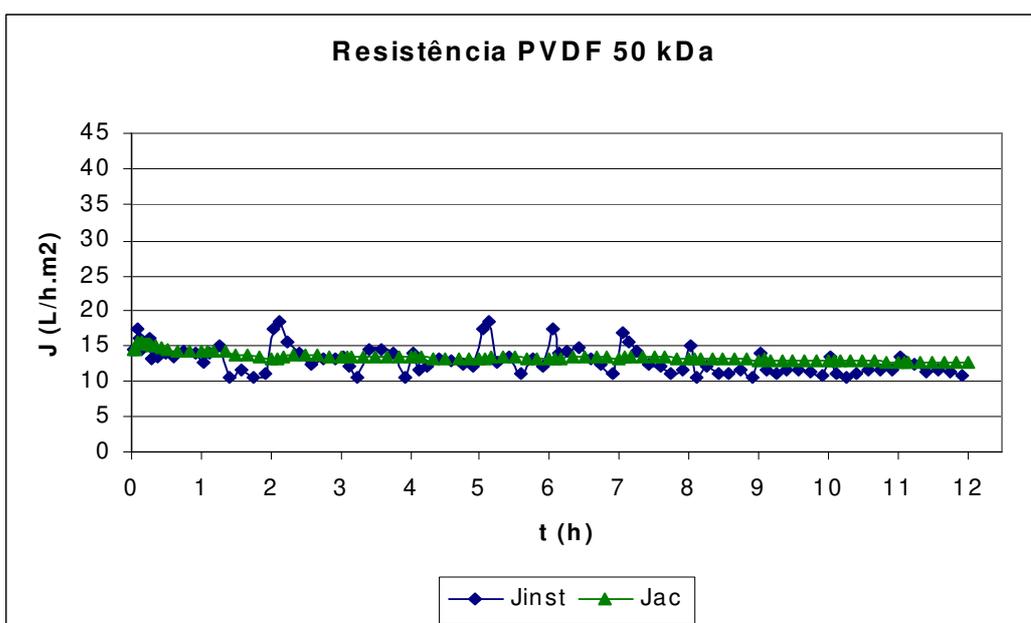
**Figura 14** – Filtração de hexano na membrana de éster de celulose, a 1,5 bar

Para a membrana com 50 KDa de massa molar de corte, registrou-se um fluxo de solvente médio acumulado de 13,57 L/h/m<sup>2</sup>, enquanto o fluxo médio instantâneo (medido a cada 5 minutos de permeação) foi de 13,14 L/h/m<sup>2</sup>.

As Figuras 15 e 16 mostram o fluxo de permeado instantâneo e acumulado para as membranas com 30 e 50 KDa, respectivamente.



**Figura 15** – Filtração de hexano na membrana de PVDF 30 KDa, a 1,5 bar



**Figura 16** – Filtração de hexano na membrana de PVDF 50 KDa, a 1,5 bar

Na Figura 15, pode-se observar que o fluxo de permeado aumenta nas duas primeiras horas de filtração, em seguida diminuindo lentamente até o final do experimento, concluindo-se que a membrana é resistente ao hexano. Este pequeno aumento inicial no fluxo do solvente pode ser atribuído ao erro experimental ou a uma pequena flutuação de pressão ou temperatura, sendo que ao final da filtração, os valores de fluxo encontram-se equivalentes aos registrados no início, podendo-se afirmar que, em média, o fluxo permaneceu constante, razão pela qual conclui-se que a referida membrana é resistente ao hexano.

Na Figura 16, verifica-se que o fluxo de permeado manteve-se uniforme ao longo do tempo e, portanto, a membrana é resistente ao hexano.

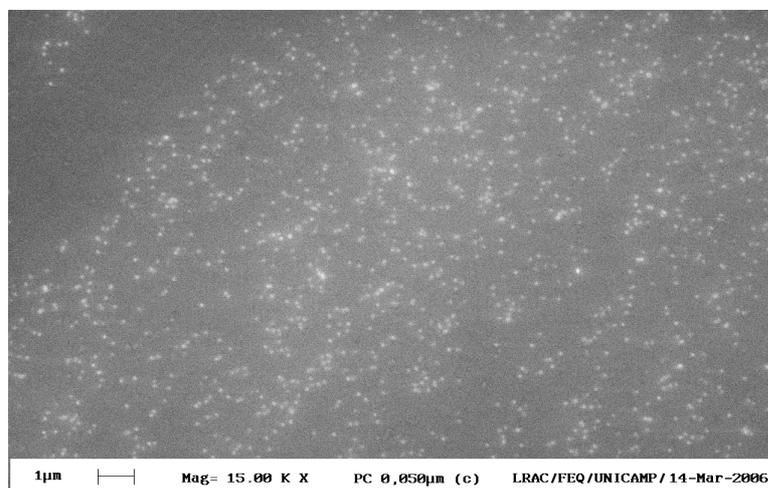
### **3.2.3. Análise das membranas pela Microscopia Eletrônica de Varredura**

A análise das membranas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fez-se necessária para se verificar possíveis alterações na microestrutura das membranas que foram expostas ao hexano. Nos experimentos de filtração, a interação dos fatores tempo de permeação, temperatura, pressão e interação química pelo contato do solvente com o polímero de composição das membranas, poderia levar à determinada intensidade de degradação ou decomposição da “pele” filtrante (polímero) destas. Desta forma, a análise pela MEV contribui, juntamente com os testes de permeação por longo tempo e as análises de alterações dimensionais, para a pesquisa da resistência das referidas membranas à ação do hexano como solvente, nos processos de ultrafiltração.

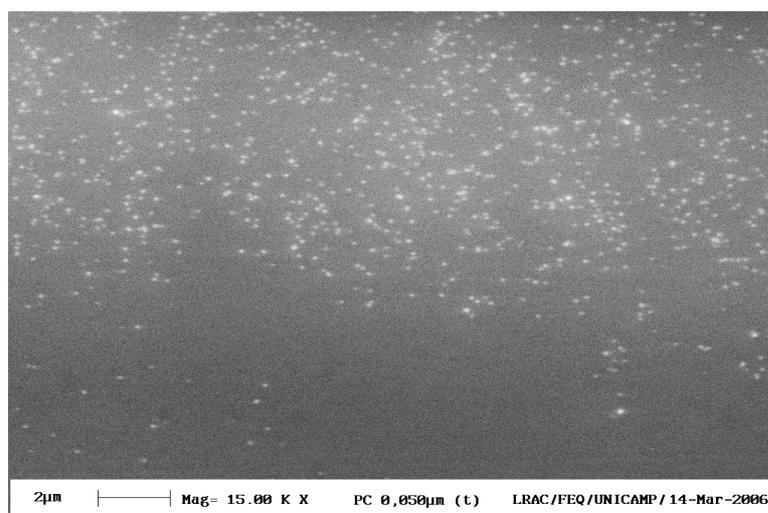
#### **3.2.3.1. Membrana de Policarbonato (PC)**

As Figuras 17, 18 e 19 mostram as microestruturas das amostras da membrana de policarbonato, sem tratamento (“in natura”) ou controle (c); imersa em hexano por 48 horas (t); e submetida à filtração por 12 horas consecutivas em hexano, a baixa pressão (1,5 bar) (p), respectivamente. As mesmas amostras

foram previamente utilizadas nos outros testes de resistência ao hexano anteriormente relatados.

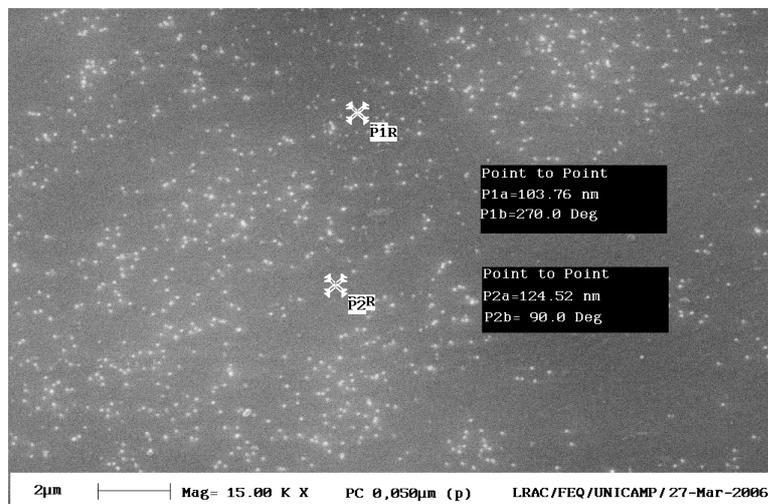


**Figura 17** – Fotomicrografia (controle) da membrana PC. Aumento: 15000x.



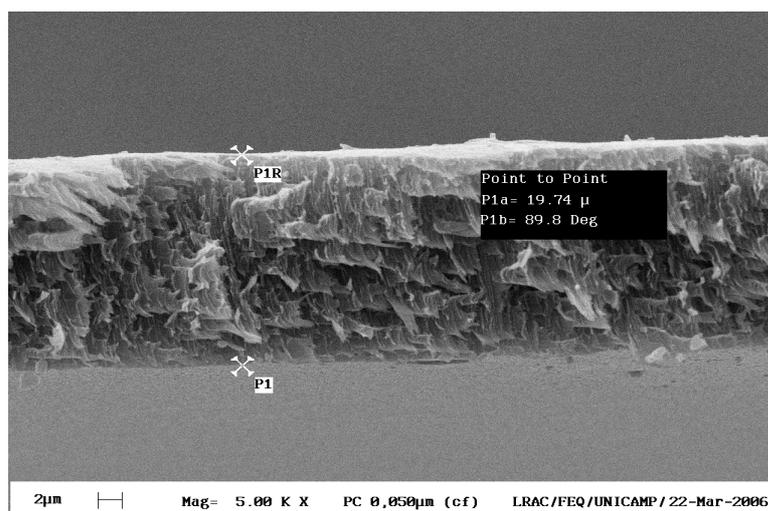
**Figura 18** – Fotomicrografia (imersão) da membrana PC. Aumento: 15000x.

Para a membrana de policarbonato, foi possível obter-se a congelação, por imersão em nitrogênio líquido, dos três tipos de amostras usadas para as fotomicrografias de superfície (c, t, p).

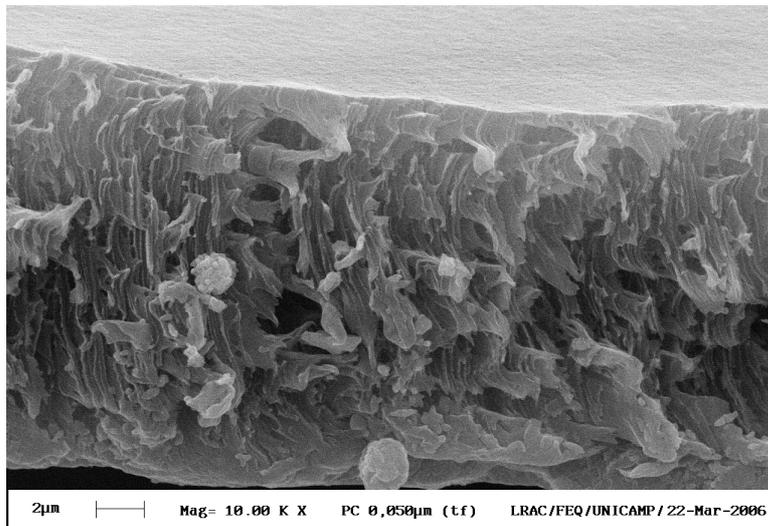


**Figura 19** – Fotomicrografia (permeação) da membrana PC. Aumento: 15000x.

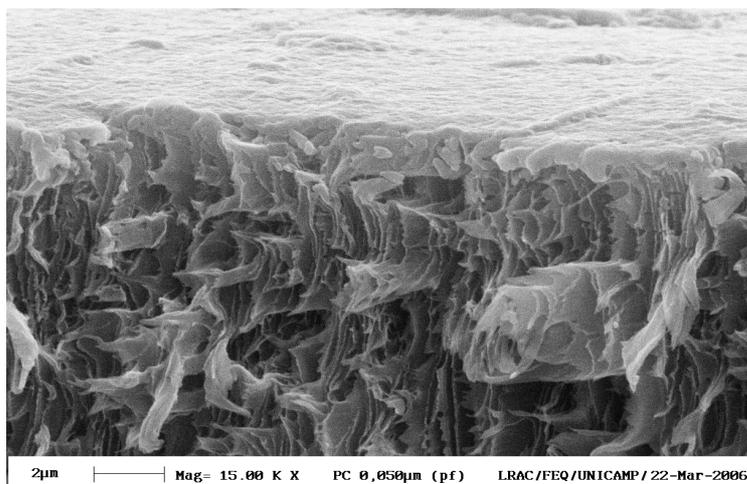
As amostras congeladas puderam ser fraturadas manualmente, o que permitiu a observação de suas partes internas através da MEV. As Figuras 20, 21 e 22, mostram as microestruturas das amostras fraturadas da membrana de policarbonato, sem tratamento (“in natura”) ou controle (cf); imersa em hexano por 48 horas (tf); e submetida à filtração por 12 horas consecutivas em hexano, a baixa pressão (1,5 bar) (pf), respectivamente.



**Figura 20** – Fotomicrografia (controle/fratura) da membrana PC. Aumento: 5000x.



**Figura 21** – Fotomicrografia (imersão/fratura) da membrana PC. Aumento: 10000x.

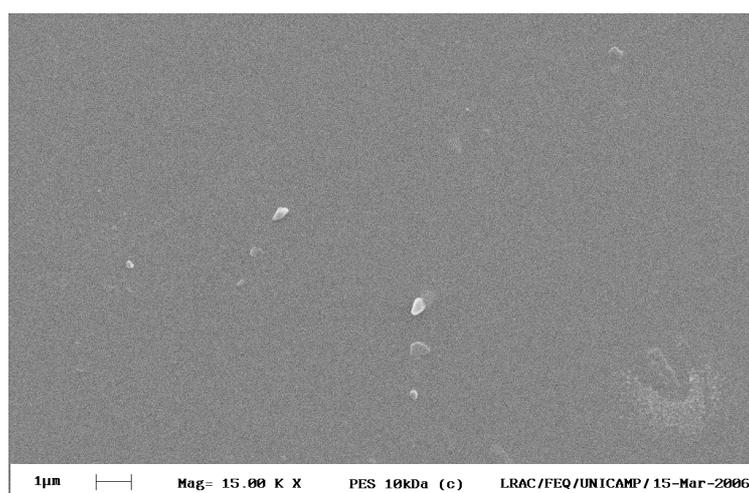


**Figura 22** – Fotomicrografia (permeação/fratura) da membrana PC. Aumento: 15000x.

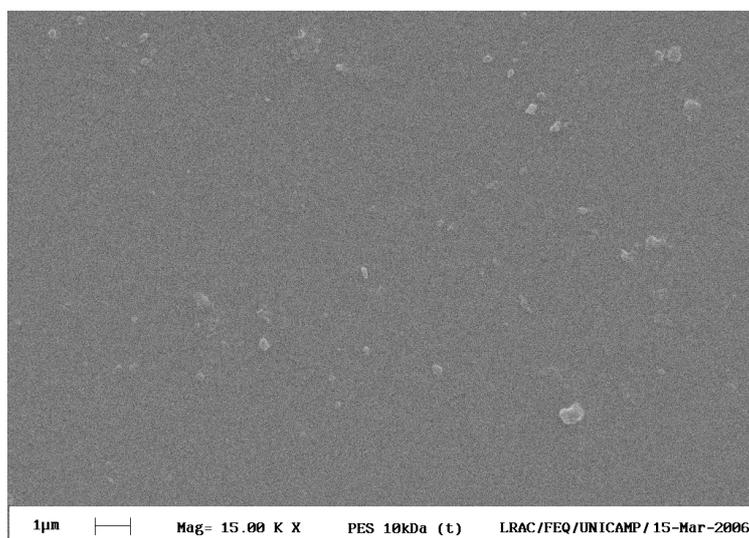
Pela análise das fotomicrografias da membrana de policarbonato, tanto da superfície quanto das fraturas, percebe-se que não ocorreram modificações na microestrutura das amostras submetidas ao tratamento com hexano (imersão e permeação), sendo esta membrana resistente ao solvente.

### 3.2.3.2. Membrana de Polietersulfona (PES)

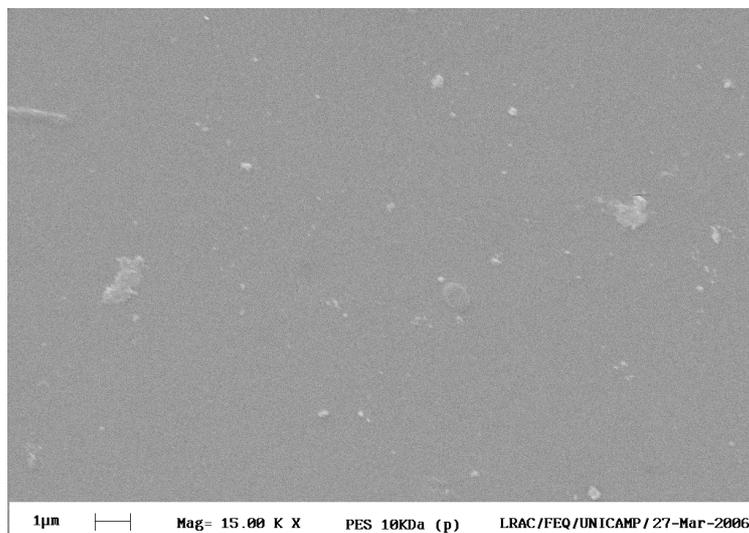
As Figuras 23, 24 e 25 mostram as microestruturas das amostras da membrana de polietersulfona, sem tratamento (c); imersa em hexano por 48 horas (t); e submetida à filtração por 12 horas consecutivas em hexano, a baixa pressão (1,5 bar) (p), respectivamente.



**Figura 23** - Fotomicrografia (controle) da membrana PES. Aumento: 15000x.



**Figura 24** - Fotomicrografia (imersão) da membrana PES. Aumento: 15000x.

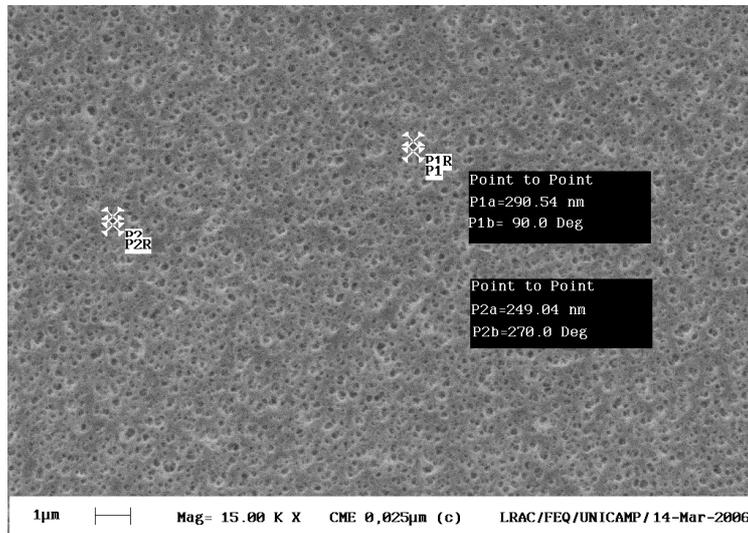


**Figura 25** - Fotomicrografia (permeação) da membrana PES. Aumento: 15000x.

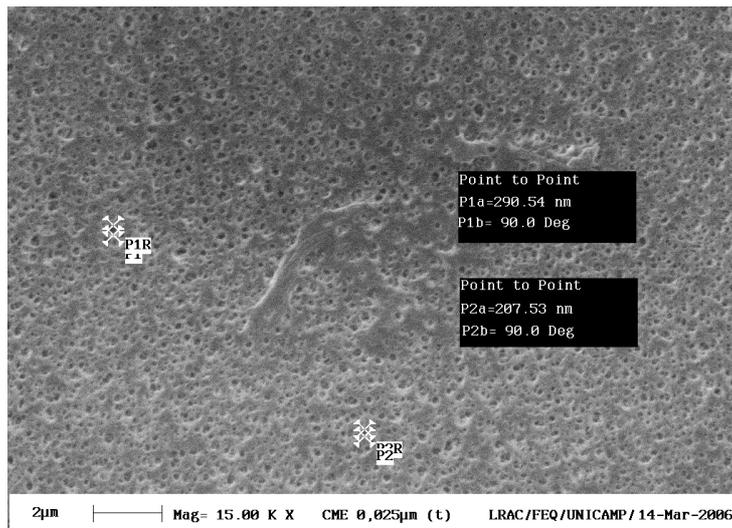
Pela análise das fotomicrografias de superfície da membrana de polietersulfona, percebe-se que não ocorreram modificações na microestrutura das amostras submetidas ao tratamento com hexano (imersão e permeação). Portanto, pode-se considerar esta membrana resistente ao solvente.

### **3.2.3.3. Membranas de Éster de Celulose (CME)**

As Figuras 26, 27 e 28 mostram as microestruturas das amostras da membrana de éster de celulose de 0,025 μm de diâmetro médio de poros, sem tratamento (“in natura”) ou controle (c); imersa em hexano por 48 horas (t); e submetida à filtração por 12 horas consecutivas em hexano, a baixa pressão (1,5 bar) (p), respectivamente.

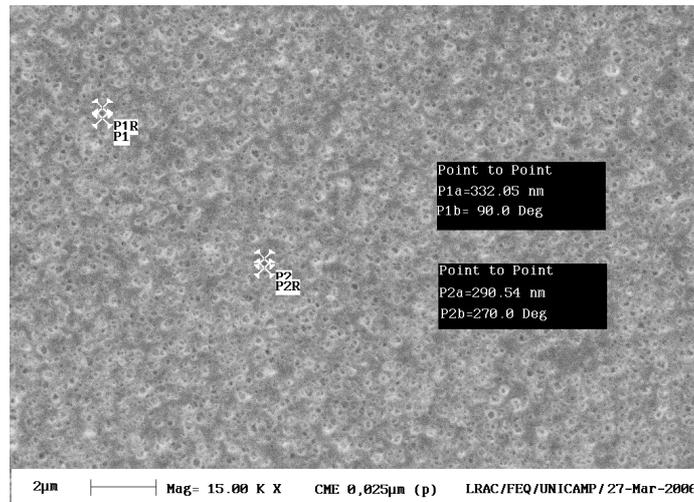


**Figura 26** - Fotomicrografia (controle) da membrana CME. Aumento: 15000x.

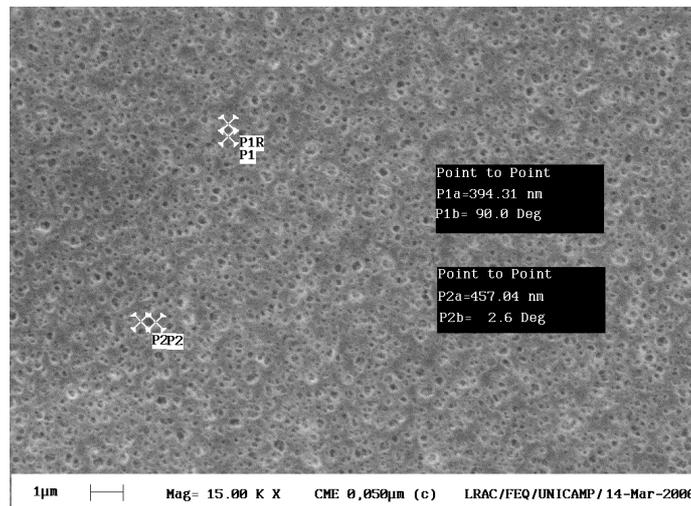


**Figura 27** - Fotomicrografia (imersão) da membrana CME. Aumento: 15000x.

As Figuras 29, 30 e 31 mostram as microestruturas das amostras da membrana de éster de celulose de 0,05 µm de diâmetro médio de poros, sem tratamento (“in natura”) ou controle (c); imersa em hexano por 48 horas (t); e submetida à filtração por 12 horas consecutivas em hexano, a baixa pressão (1,5 bar) (p), respectivamente.



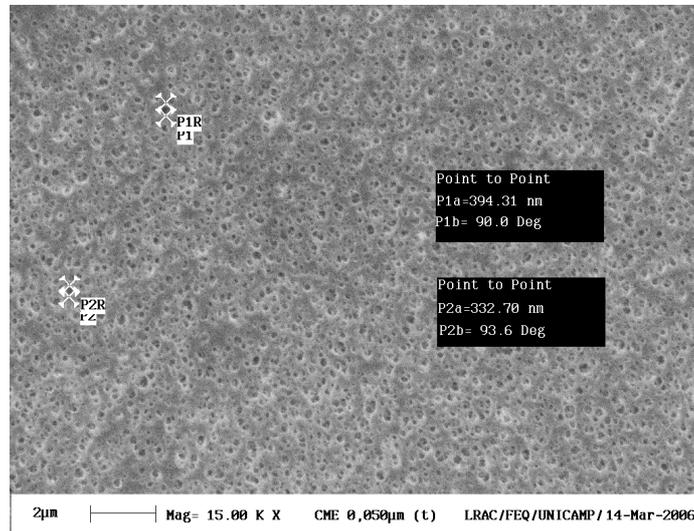
**Figura 28** - Fotomicrografia (permeação) da membrana CME. Aumento: 15000x.



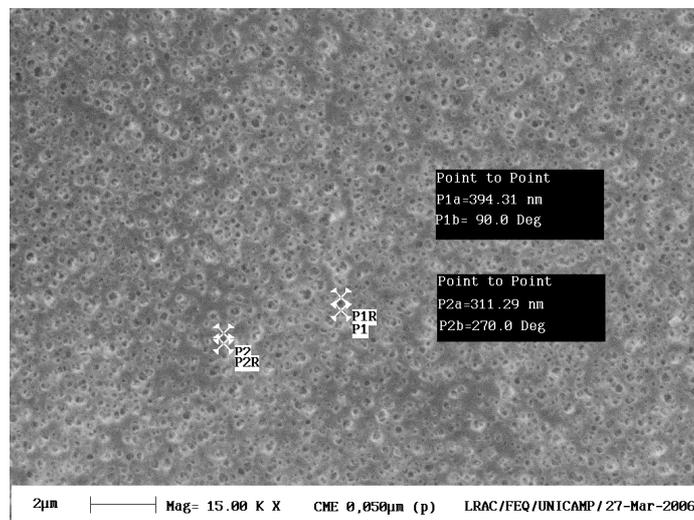
**Figura 29** - Fotomicrografia (controle) da membrana CME. Aumento: 15000x.

Para a membrana de éster de celulose, foi possível obter-se a congelação, por imersão em nitrogênio líquido, dos três tipos de amostras usadas para as fotomicrografias de superfície (c, t, p). As amostras congeladas puderam ser fraturadas manualmente, o que permitiu a observação de suas partes internas através da MEV. As Figuras 32, 33 e 34, mostram as microestruturas das amostras fraturadas da membrana de éster de celulose de 0,025  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros, sem tratamento (“in natura”) ou controle (cf); imersa em hexano

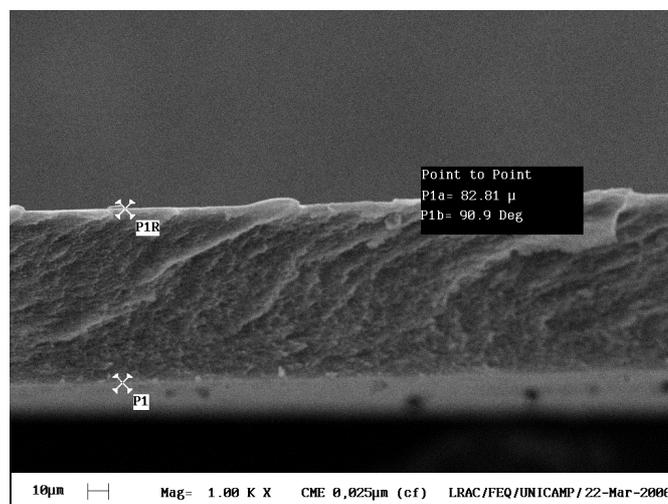
por 48 horas (tf); e submetida à filtração por 12 horas consecutivas em hexano, a baixa pressão (1,5 bar) (pf), respectivamente.



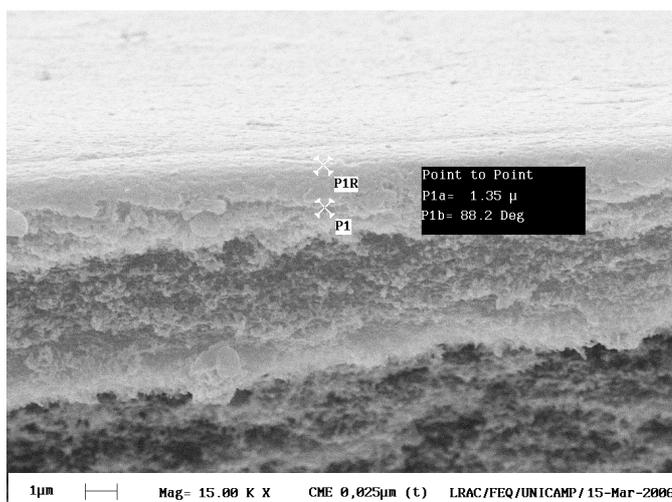
**Figura 30** - Fotomicrografia (imersão) da membrana CME. Aumento: 15000x.



**Figura 31** - Fotomicrografia (permeação) da membrana CME. Aumento: 15000x.

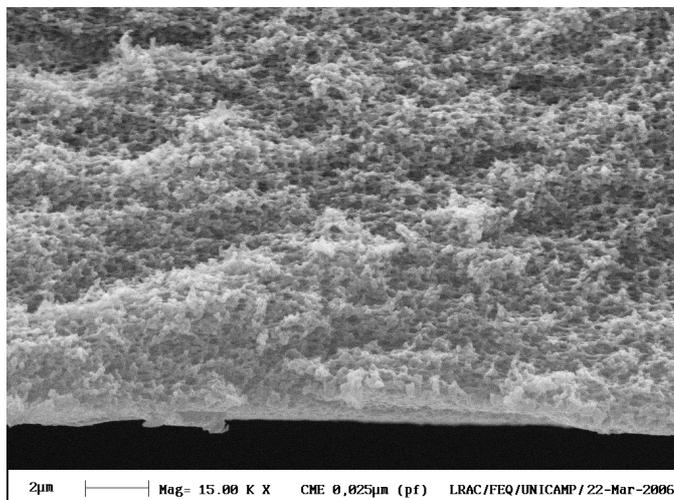


**Figura 32** - Fotomicrografia (controle/fratura) da membrana CME. Aumento: 1000x.



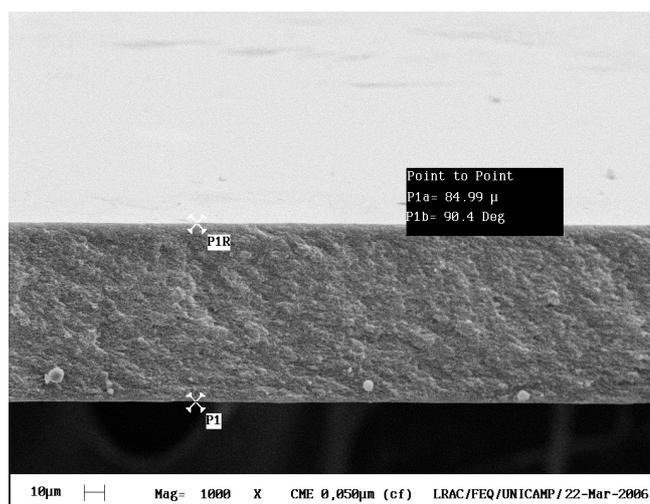
**Figura 33** - Fotomicrografia (imersão/fratura) da membrana CME. Aumento: 10000x.

As Figuras 35, 36 e 37, mostram as microestruturas das amostras fraturadas da membrana de éster de celulose de 0,05  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros, sem tratamento (“in natura”) ou controle (cf); imersa em hexano por 48 horas (tf); e submetida à filtração por 12 horas consecutivas em hexano, a baixa pressão (1,5 bar) (pf), respectivamente.

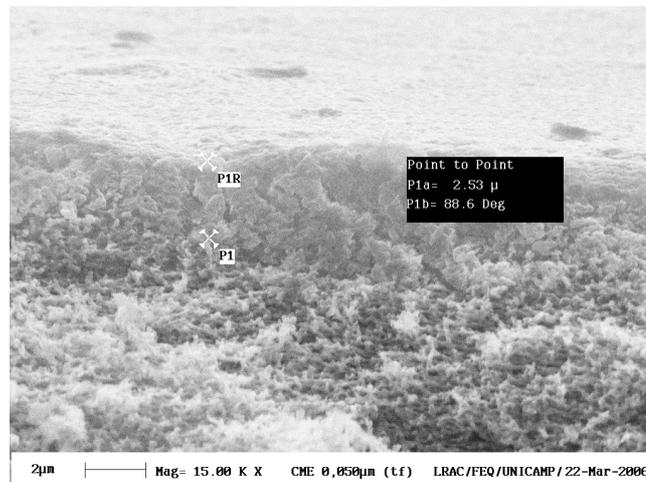


**Figura 34** - Fotomicrografia (permeação/fratura) da membrana CME. Aumento: 15000x.

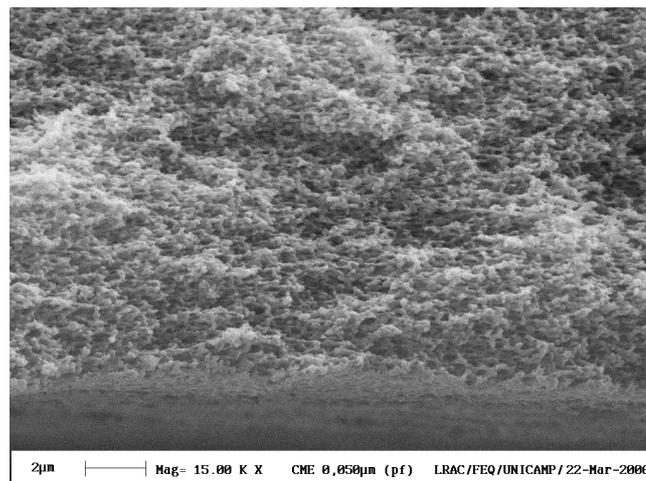
Pela análise das fotomicrografias da membrana de éster de celulose de  $0,025 \mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros, tanto da superfície quanto das fraturas, percebe-se que não ocorreram modificações na microestrutura das amostras submetidas ao tratamento com hexano (imersão e permeação), sendo esta membrana resistente ao solvente.



**Figura 35** - Fotomicrografia (controle/fratura) da membrana CME. Aumento: 1000x.



**Figura 36** - Fotomicrografia (imersão/fratura) da membrana CME. Aumento: 15000x.

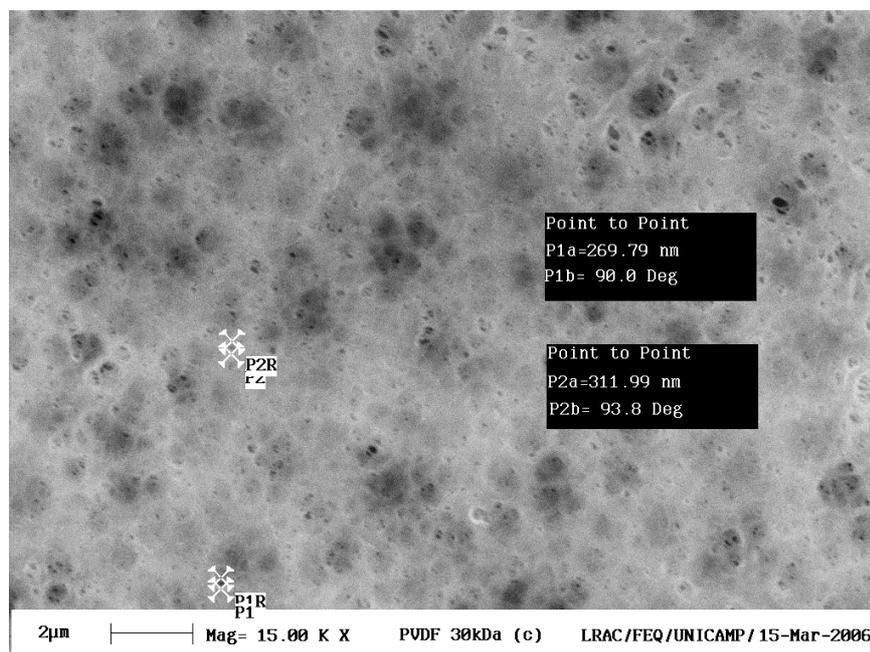


**Figura 37** - Fotomicrografia (permeação/fratura) da membrana CME. Aumento: 15000x.

Pela análise das fotomicrografias da membrana de éster de celulose de 0,05  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros, tanto da superfície quanto das fraturas, percebe-se que não ocorreu modificações na microestrutura das amostras submetidas ao tratamento com hexano (imersão e permeação), sendo esta membrana resistente ao solvente.

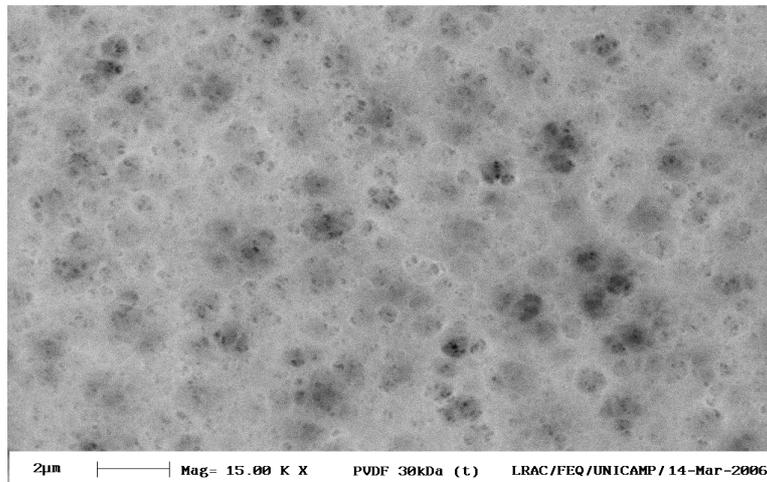
### 3.2.3.4. Membranas de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

As Figuras 38, 39 e 40 mostram as microestruturas das amostras da membrana de polifluoreto de vinilideno com 30 KDa de massa molar de corte, sem tratamento (“in natura”) ou controle (c); imersa em hexano por 48 horas (t); e submetida à filtração por 12 horas consecutivas em hexano, a baixa pressão (1,5 bar) (p), respectivamente.

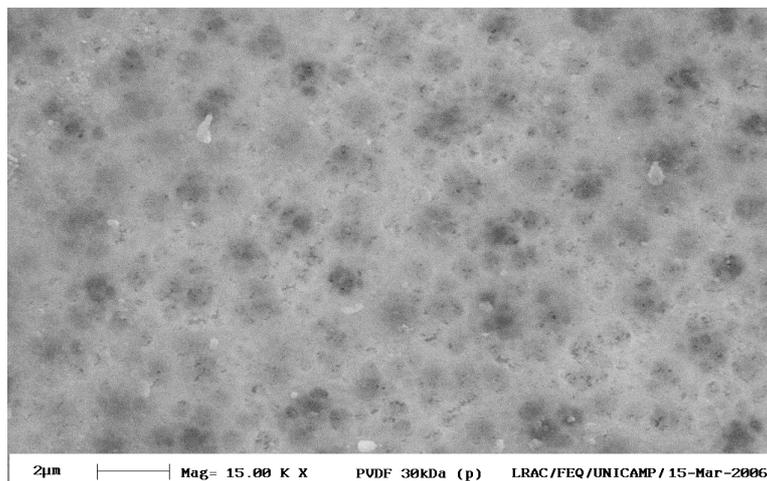


**Figura 38** - Fotomicrografia (controle) da membrana PVDF. Aumento: 15000x.

As Figuras 41, 42 e 43 mostram as microestruturas das amostras da membrana de polifluoreto de vinilideno com 50 KDa de massa molar de corte, sem tratamento (“in natura”) ou controle (c); imersa em hexano por 48 horas (t); e submetida à filtração por 12 horas consecutivas em hexano, a baixa pressão (1,5 bar) (p), respectivamente.

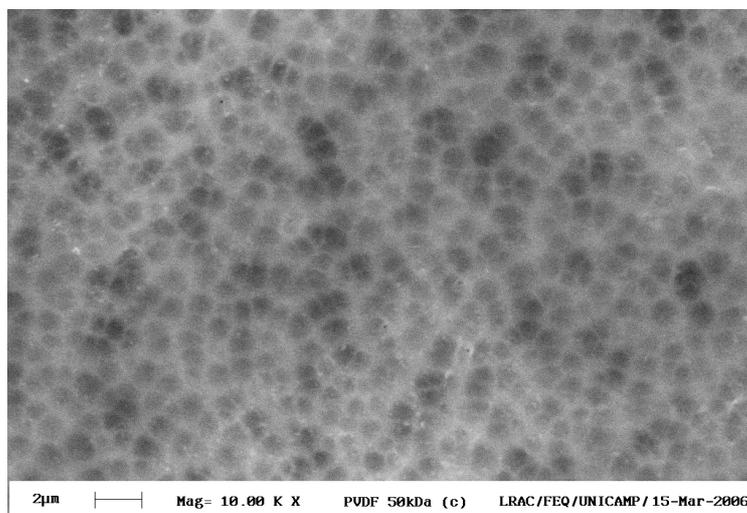


**Figura 39** - Fotomicrografia (imersão) da membrana PVDF. Aumento: 15000x.

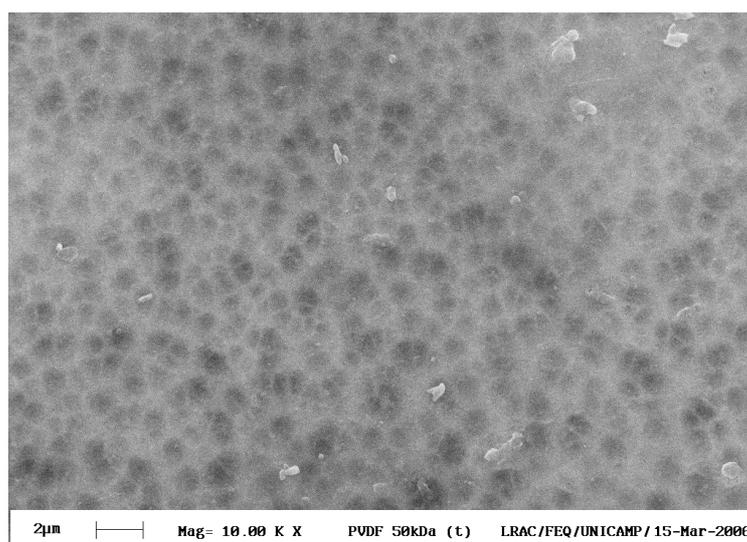


**Figura 40** - Fotomicrografia (permeação) da membrana PVDF. Aumento: 15000x.

Pela análise das fotomicrografias de superfície, tanto da membrana de polifluoreto de vinilideno com 30 KDa de massa molar de corte, quanto daquela com 50 KDa, nota-se que ocorreram modificações na microestrutura das amostras submetidas ao tratamento com hexano (imersão e permeação), representadas pela observação, em comparação com as amostras controle, de estruturas em alto relevo, indicando certo grau de descolamento da superfície das membranas.



**Figura 41** - Fotomicrografia (controle) da membrana PVDF. Aumento: 10000x.

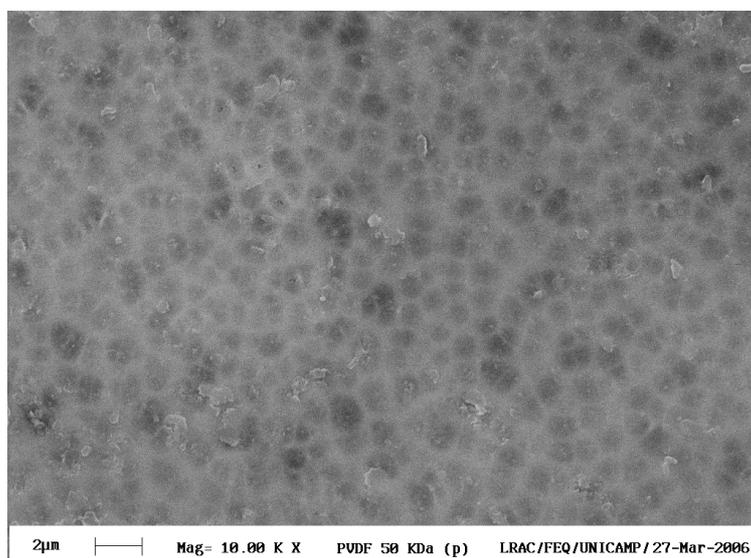


**Figura 42** - Fotomicrografia (imersão) da membrana PVDF. Aumento: 10000x.

Em experimento utilizando membranas de ultrafiltração feitas em polifluoreto de vinilideno (PVDF), polietersulfona (PES) e polissulfona (PS), em meio orgânico (hexano), Ochoa *et al.* (2001) encontraram que a estabilidade da membrana à filtração foi influenciada pelo tipo de polímero, sendo que os resultados mostraram que PVDF foi mais estável ao hexano que PES e PS. Da mesma forma, Iwama (1991) relatou ser o polifluoreto de vinilideno um polímero

estável (resistente) química e fisicamente ao hexano, em temperaturas consideradas elevadas (40 a 60° C). Portanto, provavelmente, a explicação para as alterações observadas nas membranas de PVDF submetidas aos testes de resistência ao hexano, no presente trabalho, pode ser atribuída aos efeitos de outros tipos de polímeros ou aditivos presentes nestas membranas e que influíram negativamente na estabilidade das mesmas à ação desse solvente.

Entretanto, deve-se considerar que ambas as membranas de PVDF utilizadas no presente experimento (30 e 50 KDa de massa molecular de corte) não apresentaram alterações dimensionais significativas após imersão em hexano por 48 horas.



**Figura 43** - Fotomicrografia (permeação) da membrana PVDF. Aumento: 10000x.

#### 4. CONCLUSÕES

Na caracterização do fluxo dos solventes água, etanol e hexano nas seis membranas de ultrafiltração analisadas, ambas as membranas de éster de celulose (CME) não foram resistentes ao etanol, sendo o maior fluxo registrado para o hexano. A membrana de policarbonato (PC), assim como a membrana de polietersulfona (PES), apresentou maior fluxo para o etanol. Ambas as membranas de polifluoreto de vinilideno (PVDF) apresentaram maiores fluxos para a água.

Nos testes de resistência ao hexano, na análise do fluxo de permeado por longo tempo a baixa pressão, todas as membranas apresentaram fluxo constante ao longo das 12 horas do experimento, indicando, provavelmente, serem as mesmas resistentes a esse solvente.

Em relação à análise de alterações dimensionais, refletidas na modificação na área das membranas pela exposição ao hexano, todas as membranas não apresentaram encurtamento quando em contato com este solvente.

Na microscopia eletrônica de varredura, todas as membranas submetidas aos dois diferentes tratamentos com hexano (imersão por 48 horas ou permeação por 12 horas), não apresentaram modificações em suas microestruturas, quando comparadas às amostras controle.

Pelos resultados relatados na caracterização do desempenho de filtração dos solventes pelas membranas e nos resultados dos testes de resistência das mesmas ao hexano, pode-se concluir que as membranas utilizadas nos experimentos possivelmente são resistentes ao hexano.

Os fluxos maiores obtidos para a água, em ambas as membranas de polifluoreto de vinilideno (PVDF), apesar deste polímero ser hidrofóbico, podem ser explicados em função do ponto de corte e da reduzida área de permeação das amostras de membranas utilizadas nos experimentos e não apenas devido à natureza deste polímero.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHANUSHALI, D.; KLOOS, S.; KURTH, C.; BHATTACHARYYA, D. 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.

GARCÍA, A.; ÁLVAREZ, S.; RIERA, F.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J. Water and hexane permeate flux through organic and ceramic membranes. Effect of pretreatment on hexane permeate flux. **Journal of Membrane Science**. v. 253, p. 139 – 147, 2005.

GIORNO, L.; MAZZEI, R.; ORIOLO, M.; De LUCA, G.; DAVOLI, M.; DRIOLI, E. Effects of organic solvents on ultrafiltration polyamide membranes for the preparation of oil-in-water emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 287, p. 612 – 623, 2005.

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.

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.

MACHADO, D. R.; HASSONAND, D.; SEMIAT, R. Effect of solvent properties on permeate flux through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux. **Journal of Membrane Science**. v. 163, p. 93 – 102, 1999.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils. Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**. 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.

SHUKLA, R.; CHERYAN, M. Performance of ultrafiltration membranes in ethanol – water solutions: effect of membrane conditioning. **Journal of Membrane Science**. v. 198, p. 75 – 85, 2002.

SNYDER, L. R.; Classification of the solvent properties of common liquids. **Journal of Chromatography**. v. 92 p. 223 – 230, 1974.

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.

### **CAPÍTULO 3**

#### **EFICIÊNCIA DA FILTRAÇÃO FRONTAL E TANGENCIAL NO PROCESSO DE DEGOMAGEM DO ÓLEO BRUTO DE GIRASSOL E DE SOJA**

## 1. INTRODUÇÃO

Tipicamente, as sementes oleaginosas são previamente limpas e, dependendo do tipo de semente quanto ao teor de óleo, podem ser processadas de duas maneiras diferentes. Sementes que contêm alto teor de óleo são inicialmente submetidas a pré-prensagem antes da extração pelo solvente. Por outro lado, sementes que contenham baixo teor de óleo são transformadas em flocos ou laminadas e submetidas à extração direta por solvente orgânico. A mistura resultante de óleo e solvente, a qual denomina-se miscela, deixa o extrator com 70 a 75% de solvente, em massa, e, seqüencialmente, recupera-se o solvente através da destilação. Triacilgliceróis perfazem acima de 95% da composição dos óleos vegetais brutos, sendo os componentes minoritários constituídos por fosfolipídeos, ácidos graxos livres, pigmentos, esteróis, carboidratos, proteínas e seus produtos de degradação. Estas substâncias podem conferir ao óleo cor, sabor e odor indesejáveis, e encurtar a sua vida de prateleira. Portanto, óleos vegetais brutos necessitam ser submetidos aos processos de refino para alcançar a qualidade desejada. Devido a esse processo composto por várias etapas, grande quantidade de energia é consumida (ALICIEO *et al.*, 2002).

Processos de engenharia e projeto de equipamentos para refino tem sido melhorados consideravelmente nos últimos anos, principalmente pela redução dos requerimentos energéticos e das perdas de óleo neutro. Entretanto, os princípios básicos do processamento de óleo comestível tem permanecido praticamente imutáveis por quase sessenta anos (KOSEOGLU; ENGEUGAU, 1990).

Tecnologia de membranas pode ser aplicada à indústria de óleos para simplificar o processo de refino, reduzindo o consumo de energia e a produção de águas residuais (LIN; RHEE; KOSEOGLU, 1997)

Membranas são barreiras semipermeáveis que separam diferentes compostos de uma solução, pela restrição ou não da passagem dos componentes da mistura (CHERYAN, 1998).

Teoricamente, triacilgliceróis e fosfolipídeos apresentam massa molar similar, em torno de 900 Daltons, o que torna difícil a separação por uma

membrana. Entretanto, fosfolipídeos são surfactantes, ou seja, apresentam regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, formando micelas reversas com estrutura globular, em meio não aquoso. As micelas formadas têm massa molar de 20000 Daltons ou mais. Desta forma, fosfolipídeos podem ser separados de triacilgliceróis, usando-se membranas apropriadas. A maior parte dos pigmentos e alguns dos ácidos graxos livres e outras impurezas são adsorvidos nas micelas de fosfolipídeos e removidos (LIN; RHEE; KOSEOGLU, 1997).

Até a metade da década de 90, a literatura não continha informações suficientes sobre degomagem por membranas e em relação aos problemas com a estabilidade das mesmas e com “fouling” e limpeza, e a maior parte das membranas avaliadas não apresentavam seletividade e fluxo razoável de permeado, necessários para tornar esta tecnologia viável comercialmente. Esta realidade começou a modificar-se pelo aparecimento de membranas estáveis ao hexano, criando-se grandes oportunidades para a aplicação da tecnologia de membranas no refino de óleos vegetais brutos (LIN; RHEE; KOSEOGLU, 1997).

Na degomagem por membranas, tipicamente, o fluxo de permeado é inversamente proporcional à retenção de fosfolipídeos, sendo desejável, em uma aplicação prática, a obtenção de maior fluxo e retenção possíveis.

Segundo Hancer *et al.* (2002), dois importantes fatores que controlam a eficiência das separações por membranas são: exclusão pelo tamanho molecular e interação química entre a superfície da membrana e os componentes do fluido de alimentação. A formação das micelas de fosfolipídeos influencia a separação de modo positivo, uma vez que os monômeros passam através dos poros da membrana mais facilmente que as micelas. Por outro lado, a adsorção de compostos na superfície da membrana é freqüentemente citada como a causa primária de “fouling”, resultando no bloqueio dos poros. Este fenômeno de adsorção é influenciado tanto pela polaridade da superfície da membrana quanto pela polaridade do meio líquido no qual estão dissolvidos os solutos a serem separados. Em meio orgânico, como miscela de óleo de soja em hexano, esses autores reportaram que membranas hidrofóbicas apresentaram maior tendência à adsorção de fosfolipídeos e triacilgliceróis que membranas hidrofílicas.

No processo tradicional de degomagem, usando-se água, os fosfolipídeos são precipitados pela hidratação, e, em seguida, agitação e centrifugação. O conteúdo de fósforo do óleo de soja é reduzido para uma faixa de 60 a 200 mg/kg, sendo esta redução devida aos fosfolipídeos hidratáveis. Os fosfolipídeos não hidratáveis remanescentes necessitam ser removidos pelas etapas de desacidificação e clarificação. No processo de degomagem mediado pelas membranas, a remoção praticamente total dos fosfolipídeos ocorre em uma única etapa, indicando que as membranas são capazes de rejeitar tanto os fosfolipídeos hidratáveis quanto os não hidratáveis. Na degomagem do óleo de soja por membranas poliméricas, reduziu-se, no permeado, mais de 99% do conteúdo de fosfolipídeos presentes no óleo bruto (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA, 1997).

Os principais fenômenos dinâmicos limitantes ao uso da tecnologia de membranas na indústria de óleos, assim como em outras aplicações em alimentos, são representados pela polarização da concentração, formação da camada de gel e pelo “fouling”.

“Fouling” tem sido descrito como resultado de mecanismos complexos os quais ocorrem durante os processos de filtração, ou seja, adsorção de substâncias de baixa massa molar nas paredes dos poros, formação de torta na superfície da membrana e fechamento mecânico dos poros. Algumas moléculas, como proteínas, polissacarídeos e ácidos graxos livres são conhecidas por causarem drástica redução no fluxo durante o processo de filtração, apesar de seu tamanho, muitas vezes, ser muito menor que o diâmetro dos poros. Este “fouling” interno é atribuído à adsorção destes compostos na superfície das membranas. Postula-se que o “fouling” seja iniciado pelas interações entre os solutos e o material da membrana. Ligações químicas, forças de Van der Waals e eletrostáticas e interações ácido-base são os principais fenômenos envolvidos nas interações que ocorrem entre superfícies e solutos, em nível molecular. Conseqüentemente, as propriedades físico-químicas das superfícies das membranas são alteradas e isto facilita a deposição de outras moléculas e agregados, levando a um drástico “fouling”, que somado aos baixos fluxos de permeado devidos à alta viscosidade

dos fluidos, limita, em alguns casos, a aplicação industrial da tecnologia de membranas em larga escala (HAFIDI; PIOCH; AJANA, 2003).

Nos fenômenos de filtração de óleos brutos vegetais, estudos sugerem que o “fouling” aparece em decorrência principalmente da adsorção dos fosfolípidos na superfície das membranas, sendo, portanto, mais relevante na etapa de degomagem do óleo bruto.

Em estudo sobre “fouling” pela adsorção em membranas inorgânicas durante filtração de óleos vegetais, Hafidi, Pioch e Ajana (2003) relataram que ocorreu drástico declínio no fluxo de permeado durante filtração de óleo bruto de girassol em diferentes membranas compostas por alumina. Óleo de girassol purificado, adicionado ou não de ácidos graxos livres não apresentou “fouling” relevante durante filtração tangencial, indicando que ambos triacilgliceróis e ácidos graxos livres não estão envolvidos com este fenômeno em larga extensão. Em contraste, a presença de fosfolípidos causou drástica queda no fluxo de permeado. A principal razão para a ocorrência deste fenômeno foi atribuída a rápida adsorção dos fosfolípidos na superfície das membranas, a qual ocorreu nos primeiros instantes durante o processo de filtração. Estes autores concluíram que os fosfolípidos formaram estruturas supramoleculares na superfície das membranas, ocasionando “fouling”.

Devido aos efeitos limitantes impostos pelo “fouling” sobre o fluxo de permeado, torna-se necessário a adoção de métodos eficientes de limpeza das membranas, visando levar os valores de fluxo aos níveis iniciais e, desta forma, prolongar a vida útil da membrana.

Basso, Viotto e Gonçalves (2006), preconizaram um processo de limpeza eficiente para membrana cerâmica de alumina, usada na degomagem, pela ultrafiltração, de óleo bruto de soja, em escala piloto, com o objetivo de recuperar os níveis de fluxo de permeado. Neste método de limpeza, no qual utilizou-se apenas hexano, os melhores resultados foram obtidos pela combinação de alta velocidade tangencial do fluido de alimentação (5,0 m/s) com baixa pressão transmembrana (0,45 bar).

Previamente à consolidação do “fouling”, que representa a penetração das moléculas dos solutos do fluido de alimentação nos poros da membrana bloqueando-os, ocorre um aumento da concentração de solutos na superfície da membrana em relação à concentração deste soluto na solução, resultante do transporte por convecção, e que é conhecido como polarização da concentração. Esta polarização leva à precipitação das moléculas do soluto sobre a superfície da membrana, fenômeno conhecido como formação da camada de gel. Finalmente, a adsorção de pequenas moléculas na parede interna dos poros e a sua completa oclusão pelas moléculas do soluto, representa o “fouling” consolidado. Estes fenômenos determinam uma rápida redução no fluxo de permeado.

Segundo Wu e Lee (1999), em experimento com ultrafiltração de miscela de óleo bruto de soja por membrana cerâmica porosa, verificou-se que a polarização da concentração influencia profundamente a eficiência da ultrafiltração, ocorrendo deposição de solutos na superfície da membrana durante a filtração.

Os principais parâmetros operacionais que influenciam o desempenho de um processo de separação mediado por membranas são: velocidade tangencial, concentração de solutos no fluido de alimentação, pressão e temperatura (RIBEIRO, 2005).

Polarização da concentração pode ser minimizada pelo aumento da turbulência do fluido de alimentação tangencial à membrana. Agitação no lado do retentado é uma forma efetiva de diminuir a polarização da concentração e, conseqüentemente, aumentar a eficiência da separação (WU; LEE, 1999).

Segundo Kim *et al.* (2002), agitação no lado do retentado determina aumento na taxa de fluxo de permeado. Turbulência no fluido de alimentação, obtida tanto pela agitação quanto pelo bombeamento, exerce grande efeito sobre o fluxo na região controlada pela transferência de massa. Regime turbulento do fluido próximo à superfície da membrana desfaz o acúmulo de solutos e reduz a resistência hidráulica da torta, diminuindo a espessura da camada limite. Acredita-se também que alto cisalhamento obtido pela intensa agitação no fluido, efetivamente reduz a espessura da camada de gel. De qualquer modo, este é um dos mais simples e eficiente método de controle dos efeitos da polarização da

concentração. Entretanto, quando o sistema encontra-se na região controlada pela pressão, o efeito da turbulência é insignificante. Isto ocorre porque a concentração de solutos no fluido de alimentação não é suficientemente alta, a pressão é muito baixa e a velocidade é alta o suficiente para minimizar a formação das camadas limite ou gel. Quando essas condições não prevalecem, o efeito da velocidade ou turbulência começa a tornar-se significativo.

Pioch *et al.* (1998) avaliaram o efeito da velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado, na filtração de óleo bruto de girassol por membrana polimérica. A velocidade de 3,5 m/s permitiu um aumento significativo sobre o fluxo de permeado, comparada à velocidade de 2,5 m/s. Entretanto, em 4,5 m/s, a curva de fluxo não mostrou aumento, em comparação à velocidade intermediária. Estes autores interpretaram esses resultados ao fato da camada de solutos polarizados pela concentração, ter alcançado um valor limite de espessura em 3,5 m/s. Segundo os mesmos, isto demonstrou que um limitado acréscimo no fluxo pode ser obtido pelo aumento na velocidade tangencial.

Wu e Lee (1999) reportaram os efeitos da pressão transmembrana e velocidade de agitação sobre a retenção de fosfolípidos na ultrafiltração de óleo bruto de soja, por membrana cerâmica. A rejeição diminuiu com o aumento da pressão transmembrana, sem agitação. Entretanto, a influência da pressão transmembrana diminuiu com a agitação, particularmente em altas velocidades. A rejeição foi significativamente aumentada com a agitação. O fluxo de permeado também aumentou com o aumento da velocidade de agitação. Segundo esses autores, obviamente, a agitação facilitou a minimização da polarização da concentração, portanto aumentando a rejeição bem como a permeação. Após a queda do fluxo de permeado durante as primeiras duas horas de filtração, o aumento da pressão transmembrana não influenciou o fluxo de permeado, indicando que houve acúmulo de solutos, triacilgliceróis e fosfolípidos do óleo de soja, os quais formaram uma camada de gel sobre a superfície da membrana. Estes autores concluíram que a polarização da concentração é um importante fenômeno no processo de ultrafiltração e pode ser reduzido pela agitação no lado da alimentação. Os resultados também mostraram que menor tamanho de poro,

abaixo de 0,02  $\mu\text{m}$ , é essencial para uma separação eficiente dos fosfolipídeos, em ultrafiltração, com membrana cerâmica. Entretanto, o fluxo de permeado torna-se mais baixo quando reduz-se o tamanho dos poros, implicando que uma maior área superficial de membrana faz-se necessária.

A diminuição do efeito da pressão sobre o fluxo de permeado após determinado tempo de filtração relatada anteriormente por Wu e Lee (1999) entra em concordância com os resultados obtidos por Kim *et al.* (2002) na degomagem, pela ultrafiltração com membrana de poliimida, do óleo bruto de soja. Segundo esses autores, a camada gel representada pela precipitação de solutos sobre a superfície da membrana, torna o fluxo de permeado independente da pressão, sendo que um aumento na pressão resultou em uma camada de solutos mais densa e espessa. Inicialmente, com o aumento na pressão de trabalho, a taxa de permeação da miscela de óleo em hexano aumentou. Entretanto, acima de 3  $\text{kg/cm}^2$ , a taxa de permeação da miscela tendeu a tornar-se constante, o qual é um comportamento usualmente observado em membranas de ultrafiltração. Esta tendência foi observada nas três concentrações de miscela analisadas (20, 30 e 40%, m/m). Isto é atribuído ao fato de que os fosfolipídeos da camada devida à polarização da concentração, retida sobre a superfície da membrana, pode controlar a taxa de permeação acima da pressão crítica. A partir deste estágio, portanto, a taxa de permeação não mais relaciona-se em função da pressão.

Em relação aos efeitos dos parâmetros: concentração de solutos no fluido de alimentação e temperatura, uma maior concentração de solutos determina um aumento da viscosidade do fluido, reduzindo o fluxo de permeado. Por outro lado, aumento da temperatura reduz a viscosidade deste, portanto, levando ao aumento no fluxo de permeado.

Kim *et al.* (2002) reportaram que o aumento na concentração da miscela, levou à queda no fluxo de permeado. Esses autores atribuíram este resultado ao fato de maiores concentrações de solutos promoverem o “fouling”. O transporte de solutos para a membrana, pela convecção, causa um abrupto gradiente de concentração dentro da camada limite, e leva a um transporte dos solutos de volta para o interior, devido ao fenômeno de difusão. Não mais moléculas de solutos

podem ser acomodadas devido ao arranjo muito próximo e mobilidade cada vez mais restrita dessas moléculas. Este aumento na concentração leva à precipitação e, conseqüentemente, à colmatação ou “fouling” na membrana.

Segundo Kim *et al.* (2002), geralmente, altas temperaturas levam à maior fluxo de permeado, tanto na região controlada pela pressão quanto na região controlada pela transferência de massa. Pode-se assumir esta afirmativa desde que outros efeitos não usuais não aconteçam simultaneamente, tais como “fouling” da membrana devido à precipitação de sais insolúveis, desnaturação de sólidos ou gelatinização em altas temperaturas. Na região controlada pela pressão, o efeito da temperatura sobre o fluxo é devido aos seus efeitos na densidade e viscosidade do fluido de alimentação. A difusividade também aumenta com o aumento da temperatura. Portanto, a temperatura determina um efeito significativo sobre o aumento do fluxo.

Pioch *et al.* (1998) estudaram o efeito da temperatura sobre o fluxo de permeado e a retenção de fósforo, na filtração tangencial de óleo bruto de girassol, por membrana cerâmica. Esses autores relataram que um aumento de 20° C na temperatura do óleo, de 25 a 45° C, permitiu um pequeno aumento na taxa de fluxo de permeado, de 230 para 280 L/h.m<sup>2</sup>. Entretanto, a eficiência do processo em relação à retenção de fósforo teve um acentuado declínio, de 88 para 24%, com 70 mg/kg de fósforo no permeado a 45° C, ao invés de 11 mg/kg a 25° C. Devido ao tamanho das moléculas a serem retidas e eliminadas do óleo, em comparação ao tamanho dos poros, assume-se que esta etapa de filtração baseia-se na retenção das micelas. Dentro desta hipótese, a perda de eficiência na retenção devido ao aumento na temperatura, pode ser atribuída a bem conhecida tendência das moléculas solubilizarem-se ao invés de agregarem-se com o aumento na temperatura, ou também por uma mudança nas interações entre os componentes do óleo e a membrana. Devido a essa razão, apesar da limitação na taxa de fluxo, temperaturas de processamento mais baixas seriam mais adequadas para óleos comestíveis devido à preservação de componentes minoritários.

Stafie, Stamatialis e Wessling (2004) investigaram a filtração de miscela de óleo de girassol refinado, em hexano, por membranas compósitas de poliácridonitrila como suporte e polidimetilsiloxano como camada superficial seletiva, com 30 e 50 kDa de massa molar de corte. Estes autores reportaram que com o aumento da pressão, o aumento no fluxo de hexano foi muito maior que o relativo aumento no fluxo de óleo, levando ao aumento na retenção em altas pressões. Ambos, o fluxo e retenção do soluto (óleo), foram dependentes da pressão transmembrana aplicada e da concentração da alimentação. Aumento da pressão foi favorável em termos de fluxo e retenção. Em relação ao efeito do fator concentração da alimentação, além dos maiores fluxos obtidos nas baixas concentrações, a retenção de óleo variou de 80%, para o fluido de alimentação com 30% de concentração de óleo de girassol em hexano (m/m), a 90% de retenção, para 8% de concentração de óleo na alimentação, sendo que em 19% de concentração de óleo, a retenção do mesmo situou-se em valores intermediários entre 80 a 90%.

A magnitude dos efeitos dos diversos parâmetros de filtração (temperatura, pressão, velocidade tangencial e concentração de solutos no fluido de alimentação), é variável de acordo com o tipo de membrana usada na permeação de óleos vegetais, ou seja, em nível de ultrafiltração com membranas porosas, ou em nível de nanofiltração, com membranas não porosas ou densas. Subramanian *et al.* (2003) pesquisaram o efeito da temperatura sobre o fluxo de permeado na filtração de óleo de girassol refinado alto oléico, por membranas poliméricas não porosas. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura levou ao acréscimo no fluxo total de permeado devido ao efeito cumulativo do aumento na solubilidade e difusividade. Entretanto, a mudança na viscosidade do fluido devida ao aumento da temperatura não exerceu significativo papel sobre o fluxo. Estes autores concluíram que o comportamento observado nesses sistemas de filtração sugere que solução-difusão é o mecanismo predominante de transporte dos componentes de óleos vegetais através de membranas não porosas. O efeito da viscosidade, a qual está relacionada com a temperatura, na permeação, sugere

que o fluxo através de convecção existe nestas membranas, porém sua extensão não é significativa.

Entretanto, nas membranas porosas, as quais são utilizadas em ultrafiltração, o fator viscosidade do fluido de alimentação, que por sua vez está relacionado à temperatura e concentração de solutos, representa papel preponderante na determinação do fluxo de permeado. Segundo Kim et al. (2002), exceto para o comportamento anômalo da água, todos os outros solventes mostram uma clara correlação entre aumento de fluxo em função da diminuição da viscosidade. De acordo com esses autores, isto indica que a viscosidade representa o principal fator a influenciar o fluxo de solventes através de membranas de ultrafiltração.

O desempenho de membranas de ultrafiltração está diretamente relacionado com os fenômenos de interação entre membrana e solvente, as quais podem variar de acordo com mudanças nas propriedades do solvente, tais como viscosidade, tamanho molecular, tensão superficial (relacionada com a polaridade) e constante dielétrica. Kim *et al.* (2002) analisaram o desempenho de uma membrana de ultrafiltração de poliimida com 20 kDa de massa molar de corte na degomagem de óleo bruto de soja. Realizaram, também, a filtração de vários solventes (água, metanol, etanol, acetona e hexano), onde o fluxo foi medido, com a finalidade de se avaliar a resistência desta membrana aos solventes. A permeabilidade, medida como fluxo de permeado em função da pressão, foi maior para o solvente com a menor viscosidade (hexano, 0,31 cP) enquanto o menor fluxo foi determinado para o solvente de maior viscosidade (etanol, 1,08 cP). Em relação ao efeito da polaridade sobre o fluxo de permeado, esses autores relataram que devido à hidrofobicidade da membrana de poliimida, fluxos mais baixos foram registrados no caso de solventes polares, como água e álcoois, enquanto fluxos mais altos foram evidenciados com os solventes apolares, tais como acetona e hexano.

Um importante fator que influencia o desempenho da filtração por membranas é o seu modo de operação. Segundo Gekas, Baralla e Flores (1998), o modo de operação para a maioria das operações unitárias com membranas,

dentre as quais a nanofiltração e a ultrafiltração, é em fluxo cruzado (“cross flow”), no qual o fluxo de alimentação é paralelo à superfície da membrana, enquanto o fluxo de permeado é transversal à mesma. Desta forma, os fluxos de alimentação e de permeado se entrecruzam, justificando a terminologia “cross flow” em inglês. Por outro lado, no modo convencional de filtração, o fluxo de alimentação é perpendicular à membrana ou meio filtrante, e é conhecido como “dead end”, “flow through” ou fluxo frontal.

Segundo Artz, Kinyanjui e Cheryan (2005), os quais realizaram desacidificação do óleo de soja através de membranas poliméricas de osmose reversa, a taxa de fluxo de permeado foi maior em menores pressões transmembrana que em altos valores, o que pode ser atribuído à polarização da concentração e compactação da membrana, conforme a pressão aumentou na superfície da mesma, sendo este fenômeno especialmente intenso, de acordo com esses autores, quando utiliza-se um módulo de filtração com fluxo frontal, como o usado no citado experimento.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência na degomagem dos óleos brutos de girassol e de soja, em membranas poliméricas, variando-se: tipo de matéria-prima, modo de filtração, pressão e temperatura.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

#### 2.1.1. Solventes

Utilizaram-se nos experimentos etanol P. A. e hexano P. A., da marca Synth. Podem-se observar as principais características físico-químicas destes solventes através da Tabela 1.

Tabela 1 – Características físico – químicas do etanol e do hexano.

Característica	Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	Hexano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )
Massa molar	46,07	86,18
Densidade (g/mL)	0,7894	0,6594
Viscosidade (mPa s)	1,078	0,326
Tensão superficial (mN/m)	22,32	17,9
Índice de polaridade	4,3	0,1
Ponto de ebulição (°C)	78,32	68,7
Solubilidade em água (g/L)	∞	I
Constante dielétrica	24,3	1,9

Fonte: Snyder (1974).

#### 2.1.2. Óleos

Os seguintes óleos vegetais foram utilizados nos experimentos:

- Óleo bruto de girassol extraído a frio por esmagamento em prensa contínua, fornecido pela empresa Bünge S. A., de Rancharia – S. P.
- Óleo bruto de girassol extraído por solvente, fornecido pela empresa Bünge S. A., de Rancharia – S. P.

- Óleo refinado de girassol da marca Salada, produzido pela empresa Bünge S. A., adquirido no comércio local.
- Óleo refinado de soja da marca Soya, produzido pela empresa Bünge S. A., adquirido no comércio local.
- Óleo bruto de soja, obtido, pela extração mecânica, no Laboratório de Óleos e Gorduras, do Departamento de Tecnologia de Alimentos, da Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas.

### 2.1.3. Membranas

Utilizaram-se seis diferentes membranas poliméricas planas nos experimentos preliminares de degomagem no módulo de filtração frontal de bancada. As especificações das membranas encontram-se na Tabela 2. As membranas foram adquiridas em diversos formatos e áreas, secas ou umedecidas em líquido adequado para acondicionamento. As membranas foram cortadas em discos com 3,6 cm de diâmetro, com 10,2 cm<sup>2</sup> de área de permeação, ou em retângulos com 3 x 8 cm de dimensões, com uma área efetiva de 2 x 7 cm, totalizando 14 cm<sup>2</sup> de área de permeação, para a ultrafiltração tangencial.

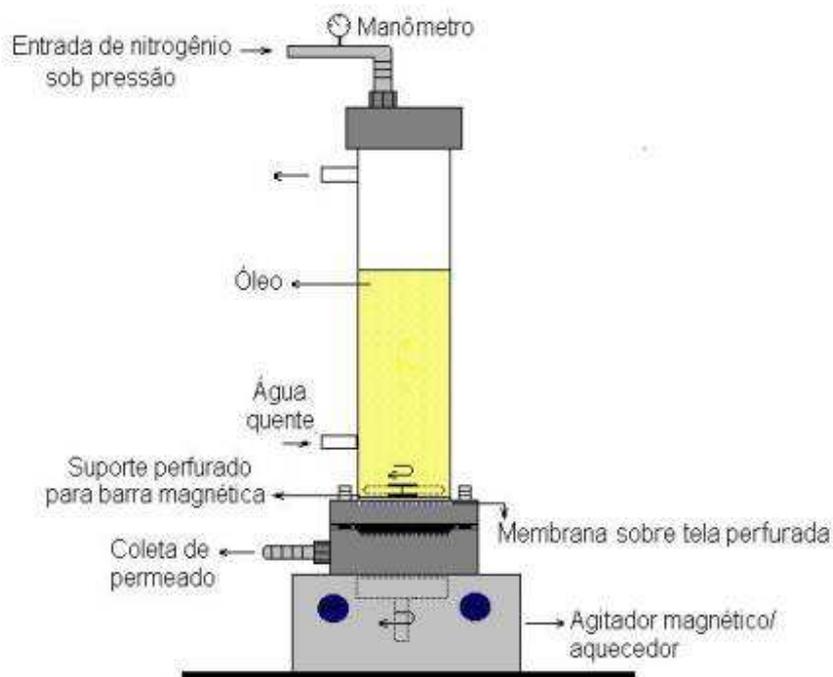
Tabela 2 – Membranas poliméricas planas de ultrafiltração usadas nos experimentos preliminares de degomagem no módulo de filtração frontal de bancada

Membrana	Fabricante	Ø de poro	Formato	Condição	Composição
PES 10	DBD Filtros	0,01 µm	Folha 1m <sup>2</sup>	Úmida	Polieterssulfona
PVDF 30	Osmonic	0,03 µm	Folha 14x19cm	Seca	Polifluoreto de vinilideno
PVDF 50	DBD Filtros	0,05 µm	Folha 1m <sup>2</sup>	Úmida	Polifluoreto de vinilideno
CME 0,025	Millipore	0,025 µm	Discos 4cmØ	Seca	Éster de metilcelulose
CME 0,05	Millipore	0,05 µm	Discos 4cmØ	Seca	Éster de metilcelulose
PC 0,05	Millipore	0,05 µm	Discos 4cmØ	Seca	Policarbonato

#### 2.1.4. Equipamentos

Os seguintes equipamentos e instrumentos foram utilizados nos experimentos:

- Módulo de bancada de filtração frontal, composto por: unidade cilíndrica de filtração frontal (perpendicular), de aço inoxidável com dupla parede, capacidade nominal de 200 mL e pressão de trabalho de até 20 bar (Figura 1).
- Módulo piloto de ultrafiltração tangencial, composto por: cartucho retangular de filtração tangencial, de acrílico, resina epóxi e aço inoxidável, volume interno para escoamento do fluido de alimentação de 8,4 cm<sup>3</sup>, área de permeação de 2 x 7 cm e pressão de trabalho de até 3 bar, conectado à uma unidade piloto de ultrafiltração da marca Netzsch (Figura 2).
- Manômetro marca Wika, com leitura de 1 a 40 bar, com graduação de 0,5 bar
- Cilindro de nitrogênio marca Air Products, padrão industrial, 99% de pureza
- Banho termostático marca Lauda, modelo MGW, medição de -20° C a 120° C e precisão de 0,1° C
- Agitador magnético marca IKA Werk, modelo RCT, com rotação de 100 a 1000 r.p.m.
- Agitador mecânico com haste e pás de aço inoxidável, marca IKA Werk
- Termômetros de mercúrio com leitura de -20° C a 120° C
- Cronômetro digital marca Fischer Scientific, com precisão de 0,01s
- Espectrofotômetro UV/visível, marca Perkin Elmer
- Balança analítica marca Ohaus, modelo Adventurer, capacidade de 200 g e precisão de 0,0001 g
- Mufla marca Heraeus, temperatura de até 1300° C.
- Rotoevaporador marca Fisatom

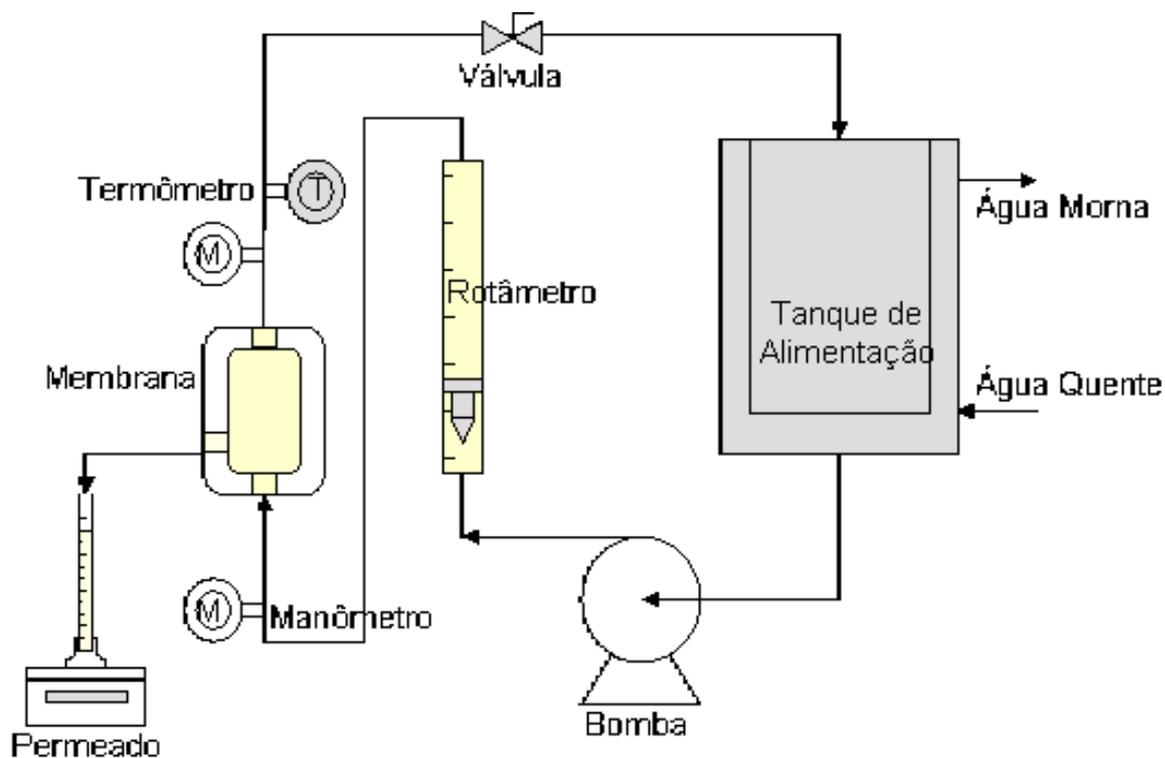


**Figura 1.** Módulo de bancada de ultrafiltração frontal usado nos experimentos

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Análise do teor de fósforo dos óleos usados nos experimentos

Óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, extraído por solvente e óleo bruto de soja, foram aquecidos e homogeneizados com agitador mecânico de haste e pás rotativas em banho de água, em recipientes de plástico de 20L de capacidade, até 70° C. Submeteu-se o óleo à intensa agitação durante uma hora. Após, verteu-se uma alíquota de um litro de óleo em frasco de vidro âmbar, mantendo-se o conteúdo do recipiente sob agitação manual até temperatura ambiente, retirando-se uma alíquota de óleo com massa adequada para análise de fósforo. As análises de fósforo foram realizadas segundo o método oficial Ca 12-55 da AOCS (1997), em triplicata.



**Figura 2.** Módulo piloto de ultrafiltração tangencial usado nos experimentos

### **2.2.2. Procedimentos de filtração usados nos testes seletivos de degomagem para a escolha das membranas**

Procedeu-se aos ensaios de permeação do fluido de alimentação: óleo puro, no caso dos testes com óleo bruto de girassol extraído por prensa ou miscela de óleo em hexano, 30% m/m, no caso do óleo bruto de girassol extraído por solvente. Os ensaios foram conduzidos no módulo cilíndrico de bancada de ultrafiltração frontal, o qual constitui-se de duas partes: superior, a qual consiste no corpo cilíndrico, dentro do qual aloja-se um disco perfurado de aço inoxidável que suporta um ímã (agitador magnético), e a parte inferior, a qual consiste em uma base na qual encaixa-se outro disco perfurado do mesmo material e que suporta a membrana. A parte inferior apresenta um tubo com válvula para a coleta do permeado. A parte superior contém um tubo acoplado a uma válvula de abertura manual que permite a saída do retentado. A base e o corpo cilíndrico são

flangeados com quatro parafusos. A vedação foi feita por dois anéis de borracha nitrílica. O módulo foi colocado sobre o agitador magnético, para gerar turbulência sobre a superfície da membrana. Manteve-se constante a temperatura do fluido de alimentação (miscela ou óleo) através da recirculação, por mangueiras de silicone, da água do banho termostaticado. O módulo de filtração foi acoplado ao manômetro por meio de uma mangueira flexível de malha de aço, o qual, por sua vez, ligava-se ao cilindro de nitrogênio. Feita a montagem da membrana na base do módulo, com o ímã sobre o suporte, adicionou-se 200mL de solução de alimentação, óleo ou miscela, selou-se o sistema e elevou-se a pressão, através da abertura da válvula do cilindro de nitrogênio, sendo ajustada manualmente pela válvula reguladora de pressão. Coletou-se o permeado, na parte inferior do módulo, em uma proveta de 25, 50 ou 100 mL, dependendo do fluxo de permeado. O sistema é despressurizado abrindo-se a válvula de purga conectada à linha de condução do nitrogênio, e do fechamento da válvula do cilindro de gás.

### **2.2.3. Procedimentos para determinação do fluxo de permeado nos testes seletivos para a escolha das membranas**

Nas seis membranas analisadas, foram permeadas ambas as matérias-primas, óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, ou miscela de óleo de girassol extraído por solvente 30% m/m, em hexano. Os fluxos de permeado foram mensurados de acordo com os seguintes parâmetros operacionais: o módulo foi carregado com 200 mL de uma das duas matérias-primas, combinadas a uma das seis membranas; as amostras das membranas a serem analisadas foram previamente submetidas a condicionamento, pela imersão em hexano por 24 horas. As membranas PES 10 e PVDF 50, nas quais testes prévios indicaram ser o melhor método de condicionamento a imersão durante 24 horas em etanol, secagem da membrana pela exposição ao ar por alguns segundos, seguida pela imersão em hexano por 24 horas. Adotou-se tal procedimento devido a necessidade de adaptação gradativa para um meio apolar (hexano), sem que uma mudança abrupta na polaridade não influenciasse no fluxo. Utilizou-se uma

agitação a 500 r.p.m.; a temperatura utilizada foi de 40° C, para a filtração de miscela de óleo em hexano 30% m/m. Para a filtração do óleo bruto puro usou-se 3 bar. O fluxo de permeado foi medido a cada 5 minutos, perfazendo um total de 3 horas e 30 minutos de permeação. Foram usados cortes novos de membrana em cada experimento. O fluxo de permeado ( $J_P$ ) foi expresso em volume de permeado acumulado (litros) pela área ( $m^2$ ) efetiva de membrana, pelo tempo de filtração (horas), sendo, portanto, expresso em:  $J_P = (L/m^2.h)$ . Nos ensaios com miscela, evaporou-se o hexano dos permeados no rotavapor, e ambos os permeados, provenientes tanto da filtração da miscela, quanto da filtração do óleo, foram analisados quanto ao teor de fósforo, o qual foi expresso em mg/kg.

#### **2.2.4. Procedimentos de degomagem no módulo de bancada de ultrafiltração frontal com as duas membranas a serem selecionadas**

Nos testes seletivos para a escolha das membranas, será selecionada uma membrana para a filtração da miscela em hexano do óleo bruto de girassol extraído por solvente, e uma membrana para a filtração do óleo bruto de girassol obtido pela prensagem, ambas as membranas serão utilizadas nos experimentos de degomagem no módulo de ultrafiltração de bancada. A membrana escolhida para a filtração da miscela de óleo em hexano, também será utilizada nos experimentos de degomagem no módulo piloto de ultrafiltração tangencial.

Na membrana para filtração da miscela, serão adotadas as seguintes condições experimentais: 200 mL de fluido de alimentação, com teor de óleo em hexano de 30% m/m; rotação de 500 r.p.m.; temperatura de 40° C. Serão utilizados 3, 6 e 9 bar de pressão de trabalho, sendo cada pressão aplicada em um experimento, totalizando três ensaios. Posteriormente, será realizado um ensaio com pressão de 9 bar, mas diminuindo-se para 20% a concentração de óleo bruto na miscela, contudo, mantendo-se iguais os parâmetros operacionais restantes, com a finalidade de se analisar o efeito da concentração de solutos totais na miscela, sobre o fluxo de permeado e a retenção de fósforo. O condicionamento destas membranas será feito pela imersão durante 24 horas em

hexano. O fluxo de permeado será medido a cada 5 minutos, perfazendo um total de 3 horas e 30 minutos de permeação. Serão utilizados cortes novos de membrana em cada experimento, não ocorrendo reutilização. Para a análise do teor de fósforo nas amostras de permeado das mistelas, serão evaporados os mesmos no rotoevaporador, retirando-se alíquotas de massa apropriada e a análise será feita pelo método oficial Ca 12-55 da AOCS (1997), em triplicata.

Em uma segunda etapa, será preparada uma mistura de óleo bruto de soja, cujo teor de fósforo será previamente calculado, com óleo refinado de soja, de modo que o óleo resultante contenha o mesmo teor médio de fósforo do óleo bruto de girassol extraído por solvente. Com esta mistura, será realizado um ensaio experimental com os seguintes parâmetros operacionais: 200 mL da miscela deste óleo, em hexano, 20% m/m; 500 r.p.m.; 40° C e 9 bar. Este experimento objetivará avaliar o efeito do fator cera, ausente no óleo de soja, sobre o fluxo de permeado e a retenção de fósforo, nesta membrana. Serão realizados, portanto, 5 ensaios experimentais com essa membrana.

Na membrana escolhida para a filtração do óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, serão adotadas as seguintes condições experimentais: 200 mL de fluido de alimentação, constituído apenas por óleo bruto de girassol obtido pela prensagem, e rotação de 500 r.p.m. A pressão de trabalho será fixada em 3 bar, variando-se a temperatura em 70, 80 e 90° C. Após, a temperatura será mantida em 90° C, variando-se a pressão em 6 e 9 bar, totalizando cinco ensaios experimentais. Nesta matéria-prima, além da pressão, a temperatura será modificada. Portanto, será analisado o efeito da temperatura sobre o fluxo de permeado e a retenção de fósforo. Será feito o condicionamento desta membrana pela imersão durante 24 horas em etanol, secagem da membrana pela exposição ao ar por alguns segundos, seguida pela imersão, durante 24 horas, em hexano. O fluxo de permeado será medido a cada 5 minutos, perfazendo um total de 3 horas e 30 minutos de permeação. Serão utilizados cortes novos de membrana em cada experimento, não ocorrendo reutilização. Em uma segunda etapa, será preparada uma mistura de óleo bruto de soja, cujo teor de fósforo foi previamente calculado, com óleo refinado de soja, de modo que o óleo resultante contenha o

mesmo teor médio de fósforo do óleo bruto de girassol extraído pela prensagem. Com esta mistura, será feito um ensaio experimental com os seguintes parâmetros operacionais: 200 mL de óleo; 500 r.p.m.; 90° C e 9 bar. Este experimento objetivará avaliar o efeito do fator cera, ausente no óleo de soja, sobre o fluxo de permeado e a retenção de fósforo, nesta membrana. Serão realizados, portanto, 6 ensaios experimentais com essa membrana. Para a análise do teor de fósforo nas amostras de permeado, serão retiradas alíquotas de massa apropriada e a análise será realizada pelo método oficial Ca 12-55 da AOCS (1997), em triplicata.

### **2.2.5. Procedimentos de degomagem no módulo piloto de ultrafiltração tangencial com a membrana a ser selecionada**

Inicialmente, será feito um ensaio experimental no módulo piloto, permeando-se hexano puro, nas seguintes condições: membrana condicionada pela imersão em hexano por 24 horas; 40° C e 11 kg do solvente no tanque de alimentação. Serão realizadas 9 séries de experimentos, de 30 minutos cada, variando-se a pressão manométrica de entrada/pressão de saída, respectivamente, em cada uma das séries (em bar): 2,5/0; 2/0; 1,5/ 0; 1/0; 0,5/0; 1,8/0,7; 1,5/0,5; 1/0,5; 0,5/0,5, sendo que a unidade de ultrafiltração piloto foi dimensionada para uma pressão de trabalho máxima de 2,5 bar de pressão de entrada. Em cada uma das séries, medir-se-á o fluxo de permeado acumulado, em litros, sendo a medição realizada a cada 5 minutos. O fluxo de permeado ( $J_P$ ) será expresso em volume de permeado acumulado (litros) pela área ( $m^2$ ) efetiva de membrana, pelo tempo de filtração (horas), sendo, portanto, expresso em:  $J_P = (L/m^2.h)$ . Este ensaio terá como objetivo caracterizar o padrão de fluxo nesta membrana, com solvente puro, verificando-se o efeito da pressão transmembrana total e, em uma mesma pressão transmembrana, o efeito da combinação da pressão de entrada e de saída, sobre o fluxo de permeado, em função do tempo.

Posteriormente, realizar-se-ão novos ensaios experimentais, sob determinados parâmetros operacionais: alimentação composta por 11 kg de miscela de óleo bruto de girassol extraído por solvente, em hexano, 30% m/m, 40°

C, fixando-se a pressão de saída em 1 bar (válvula totalmente aberta) e variando-se a pressão de entrada de 0,5 a 2,5 bar, aumentando-se de 0,5 a 0,5 bar, cada pressão utilizada em um experimento, perfazendo 5 ensaios no total. Será feito o condicionamento destas membranas pela imersão durante 24 horas em hexano. O fluxo de permeado será medido a cada 5 minutos, perfazendo um total de 3 horas e 30 minutos de permeação. Serão usados cortes novos de membrana em cada experimento, não ocorrendo reutilização. Para a análise do teor de fósforo nas amostras de permeado, evaporar-se-á o hexano das mesmas no rotoevaporador, e serão retiradas alíquotas de massa apropriada e proceder-se-á à análise, pelo método oficial Ca 12-55 da AOCS (1997), em triplicata. Calcular-se-á o coeficiente de retenção do fósforo, pela membrana, segundo a equação:  $\% R = [(C_{al} - C_{per}) \cdot 100] / C_{al}$ , onde:  $C_{al}$  e  $C_{per}$  representam, respectivamente, os teores de fósforo na alimentação e no permeado. O teor de fósforo nos permeados será expresso em mg/kg. O fluxo de permeado ( $J_P$ ) será expresso em volume de permeado acumulado (litros) pela área ( $m^2$ ) efetiva de membrana, pelo tempo de filtração (horas), sendo, portanto, expresso em:  $J_P = (L/m^2/h)$ . Calcular-se-á a velocidade tangencial de escoamento do fluido de alimentação, em m/s, segundo a equação:  $v = V/A$ , onde: “V” representa a vazão da alimentação, em  $m^3/s$ , e “A” representa a área da seção transversal do canal de escoamento do fluido, em  $m^2$ . Estes experimentos terão por objetivo avaliar o efeito do parâmetro pressão transmembrana sobre o fluxo de permeado e a retenção de fósforo, em ultrafiltração tangencial, de miscela de óleo de girassol em hexano.

Serão realizados, ainda, ensaios experimentais utilizando-se, como matéria-prima, miscela de óleo bruto de soja em hexano, 30% m/m. Este óleo será obtido misturando-se óleo bruto de soja com óleo refinado de soja, de forma que seu teor de fósforo seja ajustado para o teor deste elemento no óleo bruto de girassol extraído pelo solvente. Com esta matéria-prima, proceder-se-á aos ensaios experimentais, variando-se a pressão transmembrana e fixando-se a pressão de saída em 1 bar, pela abertura total da válvula. Todas as demais condições experimentais e protocolos das análises serão análogos àqueles realizados nos experimentos com miscela de óleo bruto de girassol, totalizando cinco ensaios

experimentais, os quais terão, como objetivo, avaliar o efeito do fator cêra, ausente no óleo de soja, sobre o fluxo de permeado e a retenção de fósforo, em ultrafiltração tangencial.

### 2.2.6. Análise estatística

Procedeu-se à análise de variância dos dados (ANOVA), através de procedimentos do programa Statistica<sup>®</sup>. Nos casos de resultados significativos pela ANOVA, realizou-se, para os fatores com mais de dois níveis, o teste de Tukey para comparação entre médias, ao nível de 5% de probabilidade para o erro do tipo  $\alpha$ .

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Teor de fósforo dos óleos de girassol extraídos por solvente e por prensa

A Tabela 3 mostra os valores dos teores de fósforo, em mg/kg, do óleo bruto de girassol extraído pela prensagem no “expeller” e pela hexana.

**Tabela 3.** Teor de fósforo dos dois tipos de óleo bruto de girassol.

Tipo de extração / número amostra	Leitura do teor de fósforo (mg/kg)	
	650nm	Média
Prensa / 1	65,5	
Prensa / 2	57,0	
Prensa / 3	69,2	64,2
Prensa / 4	69,1	
Prensa / 5	63,4	
Prensa / 6	61,1	
Solvente / 1	245,3	
Solvente / 2	252,6	251,0
Solvente / 3	247,7	
Solvente / 4	258,3	

Os resultados mostram que os teores de fósforo no óleo bruto de girassol extraído pelo solvente foram maiores que os obtidos para o óleo extraído pela prensagem, indicando o efeito positivo do solvente sobre a solubilização e extração dos fosfolipídeos presentes no óleo bruto de girassol em comparação ao efeito da extração mecânica, a qual não conseguiu remover todo o fosfolipídio presente nas sementes, ficando estes aderidos à matriz da torta resultante da prensagem.

### 3.2. Testes seletivos dos óleos brutos de girassol, no módulo de bancada.

#### 3.2.1. Óleo bruto de girassol extraído pela prensagem

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados das seis membranas. Portanto, realizou-se o teste de Tukey para comparação entre médias, cujo resultado pode ser observado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Médias (mg/kg) dos teores de fósforo nos permeados de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, nas seis membranas\*.

Membranas	Médias (mg/kg) dos teores de fósforo nos permeados
PES 10 KDa	5,5 <sup>a</sup>
PVDF 50 KDa	15,7 <sup>b</sup>
CME 0,05 $\mu\text{m}$	17,2 <sup>bc</sup>
PVDF 30 KDa	18,8 <sup>bc</sup>
PC 0,05 $\mu\text{m}$	20,5 <sup>bc</sup>
CME 0,025 $\mu\text{m}$	21,3 <sup>c</sup>

\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os resultados mostraram que a membrana PES 10 KDa apresentou, significativamente, o menor teor de fósforo no permeado. Portanto, a referida

membrana foi escolhida para os ensaios experimentais com o óleo bruto de girassol extraído pela prensagem.

### 3.2.2. Óleo bruto de girassol extraído pelo solvente

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados das seis membranas. Portanto, realizou-se o teste de Tukey para comparação entre médias, cujo resultado pode ser observado na Tabela 5.

**Tabela 5.** Médias (mg/kg) dos teores de fósforo nos permeados de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, nas seis membranas\*.

Membranas	Médias (mg/kg) dos teores de fósforo nos permeados
PVDF 50 KDa	2,9 <sup>a</sup>
PES 10 KDa	4,4 <sup>a</sup>
PVDF 30 KDa	6,3 <sup>a</sup>
CME 0,025 $\mu\text{m}$	29,1 <sup>b</sup>
CME 0,05 $\mu\text{m}$	31,1 <sup>b</sup>
PC 0,05 $\mu\text{m}$	48,3 <sup>c</sup>

\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os resultados mostraram que as membranas PES 10 KDa, PVDF 30 KDa e PVDF 50 KDa apresentaram, significativamente, o menor teor de fósforo nos permeados. Escolheu-se a membrana PVDF 30 KDa para os ensaios experimentais com o óleo bruto de girassol extraído pelo solvente porque esta membrana apresentava procedimento mais simples de condicionamento e maior reprodutibilidade de resultados, em ensaios experimentais preliminares.

### **3.3. Efeito da pressão e da temperatura na membrana PES 10 kDa, com óleo bruto de girassol, em UF de bancada.**

#### **3.3.1. Retenção de fósforo**

##### **3.3.1.1. Efeito da pressão**

A análise de variância indicou diferença não significativa ( $p > 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados dos ensaios experimentais conduzidos a 3, 6 e 9 bar, indicando a irrelevância do efeito da pressão, nos níveis utilizados em ultrafiltração, sobre a retenção de fósforo.

##### **3.3.1.2. Efeito da temperatura**

A análise de variância indicou diferença não significativa ( $p > 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados dos ensaios experimentais conduzidos a 70, 80 e 90° C, indicando a irrelevância do efeito da temperatura, sobre a retenção de fósforo.

#### **3.3.2. Fluxo de permeado**

##### **3.3.2.1. Efeito da pressão**

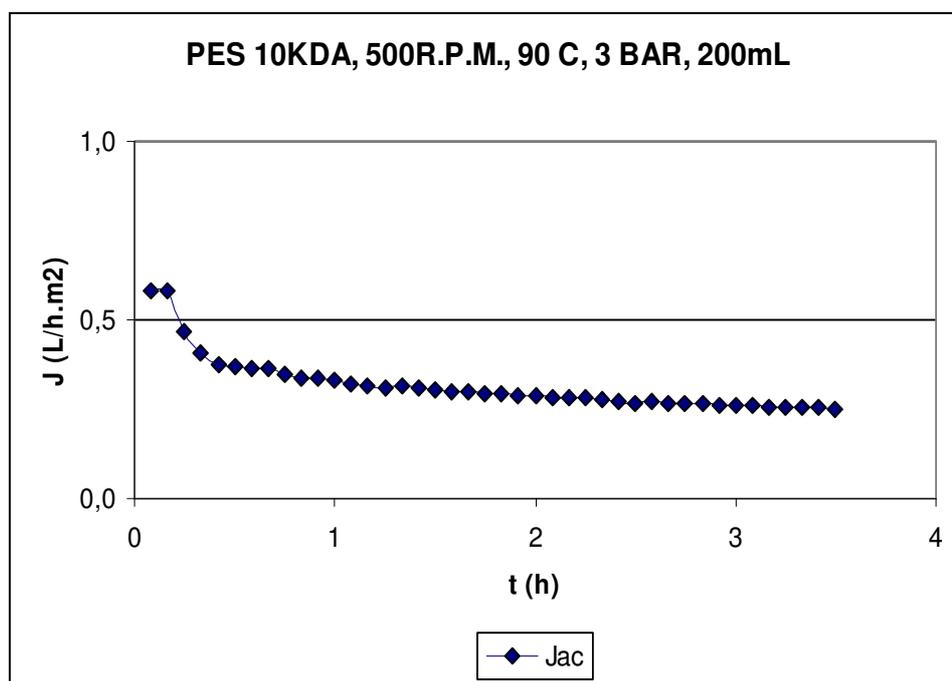
Em ensaios experimentais, à temperatura constante de 90° C, a análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias (L/h.m<sup>2</sup>) de de fluxo de permeado acumulado, das corridas conduzidas a 3, 6 e 9 bar. Portanto, realizou-se o teste de Tukey para comparação entre médias, cujo resultado pode ser observado na Tabela 6.

**Tabela 6.** Médias (L/h.m<sup>2</sup>) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas a 3, 6 e 9 bar.\*

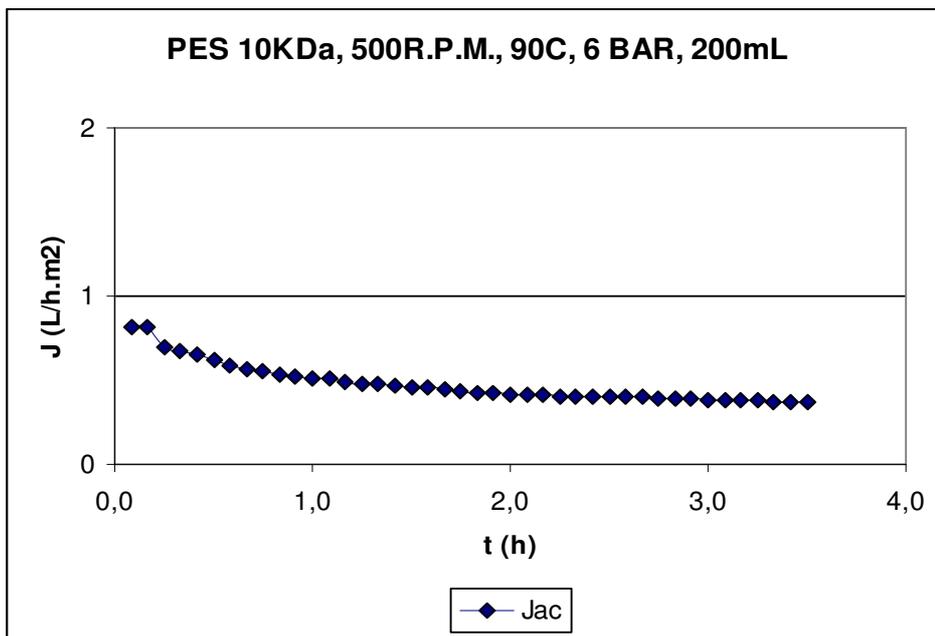
Pressão (bar)	Médias (L/h.m <sup>2</sup> ) de fluxo de permeado acumulado
3	0,33 <sup>a</sup>
6	0,49 <sup>b</sup>
9	0,54 <sup>c</sup>

\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

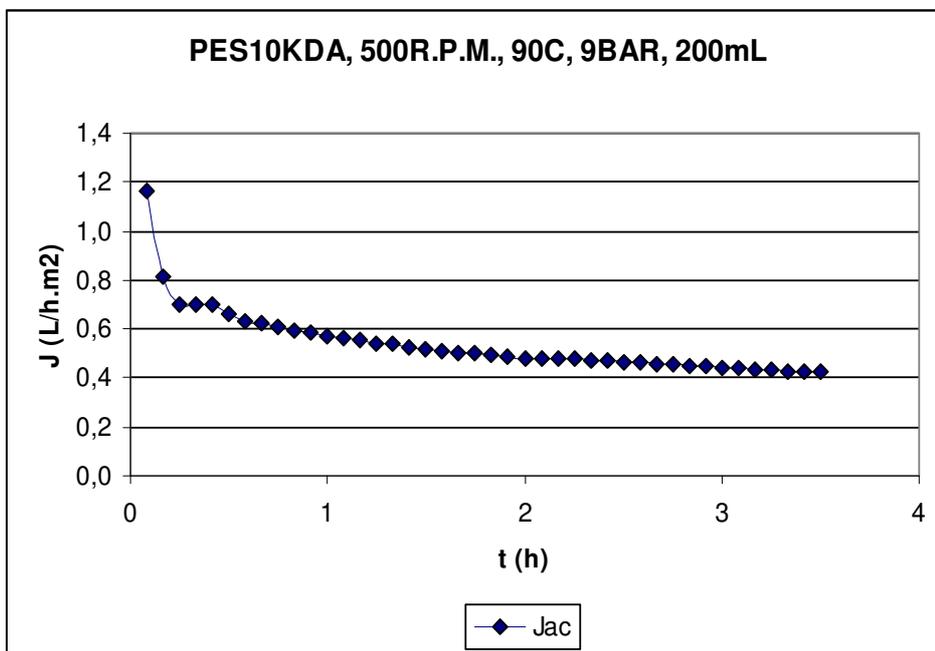
Pode-se observar os fluxos de permeado, em função do tempo, nos experimentos conduzidos a 3, 6 e 9 bar, a temperatura de 90° C, através das Figuras 3, 4 e 5, respectivamente.



**Figura 3.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, à 90° C e 3 bar, em função do tempo.



**Figura 4.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, a 90° C e 6 bar, em função do tempo.



**Figura 5.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, a 90° C e 9 bar, em função do tempo.

Estes resultados de baixos fluxos de permeado registrados com membrana polimérica, na permeação de óleo bruto puro, também mostram similaridade aos obtidos com este tipo de matéria-prima em ultrafiltração com membranas inorgânicas ou cerâmicas. Segundo Koris e Marki (2006), os óleos vegetais não diluídos, devido à sua alta viscosidade, permeiam através das membranas com baixa velocidade. Portanto, segundo esses autores, o baixo fluxo de permeado representa a principal desvantagem da degomagem do óleo bruto sem solvente.

A observação das Figuras 3, 4 e 5, mostrou uma queda pronunciada no fluxo de permeado, nos minutos iniciais dos experimentos. O fluxo continua descendente em função do tempo, até o término da filtração, porém a uma menor intensidade, sendo este comportamento típico dos fenômenos de permeação e que está relacionado à polarização da concentração, formação da camada de gel e consolidação do “fouling”.

### 3.3.2.2. Efeito da temperatura

Em ensaios experimentais, à pressão constante de 3 bar, a análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias ( $L/h/m^2$ ) de duplicatas de fluxo de permeado acumulado, das corridas conduzidas à 70, 80 e 90° C. Portanto, realizou-se o teste de Tukey para comparação entre médias, cujo resultado pode ser observado na Tabela 7.

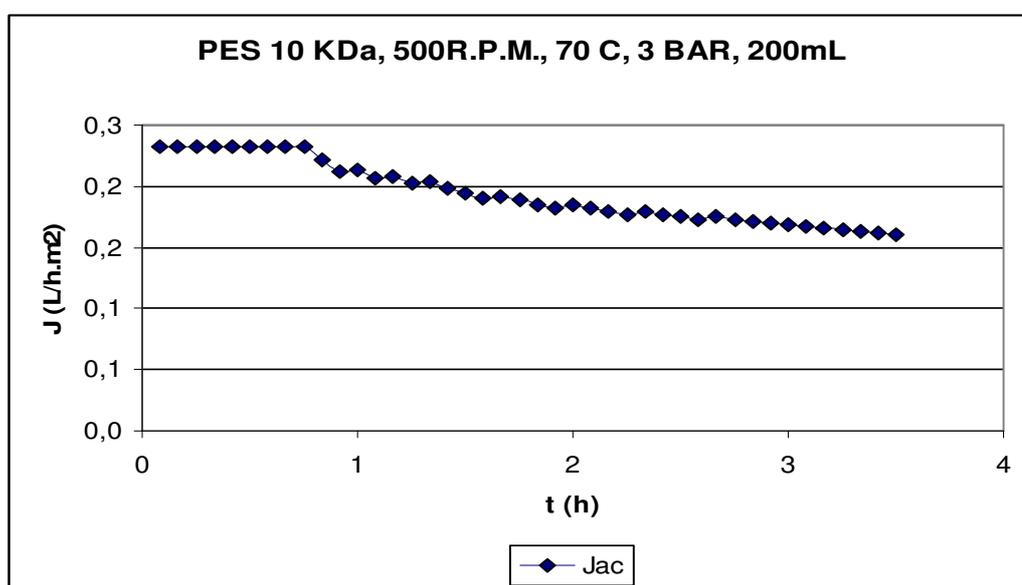
**Tabela 7.** Médias ( $L/h.m^2$ ) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas à 70, 80 e 90° C.\*

Temperatura (°C)	Médias ( $L/h/m^2$ ) de fluxo de permeado acumulado
70	0,19 <sup>a</sup>
80	0,26 <sup>b</sup>
90	0,32 <sup>c</sup>

\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

O fluxo de permeado apresentou aumento significativo diretamente proporcional ao aumento na temperatura. Segundo Marenchino, Pagliero e Mattea (2006), aumento da temperatura leva ao aumento no fluxo de permeado devido à redução na viscosidade da miscela. Este efeito é ainda mais pronunciado no caso de óleo vegetal bruto, pois em miscela de óleo em hexano, a presença do solvente impede um aumento pronunciado da temperatura, devido à evaporação deste.

Pode-se observar os fluxos de permeado, em função do tempo, nos experimentos conduzidos a 70 e 80° C, a pressão de 3 bar, através das Figuras 6 e 7, respectivamente.



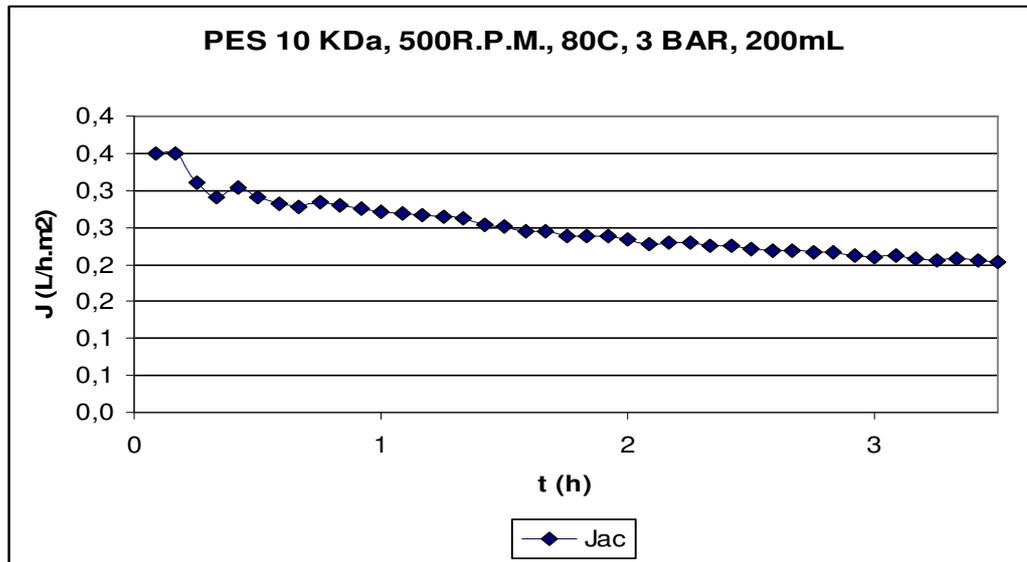
**Figura 6.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, à 70° C e 3 bar, em função do tempo

### 3.4. Efeito da pressão e do teor de óleo na miscela, com miscela de óleo de girassol, na membrana PVDF 30 kDa, em UF de bancada.

#### 3.4.1. Retenção de fósforo

A análise de variância indicou diferença não significativa ( $p > 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados dos ensaios

experimentais conduzidos a 3, 6 e 9 bar, indicando a irrelevância do efeito da pressão, nos níveis utilizados em ultrafiltração, sobre a retenção de fósforo.



**Figura 7.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pela prensagem, na membrana PES 10 kDa, a 80° C e 3 bar, em função do tempo

Pode-se observar, na Figura 7, a tendência de queda no fluxo de permeado em função do tempo, fenômeno típico em ultrafiltração.

### 3.4.2. Fluxo de permeado

Em ensaios experimentais, a 40° C, a análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias ( $L/h.m^2$ ) de duplicatas de fluxo de permeado acumulado, em 3, 6 e 9 bar. Portanto, realizou-se o teste de Tukey para comparação entre médias, cujo resultado pode ser observado na Tabela 8.

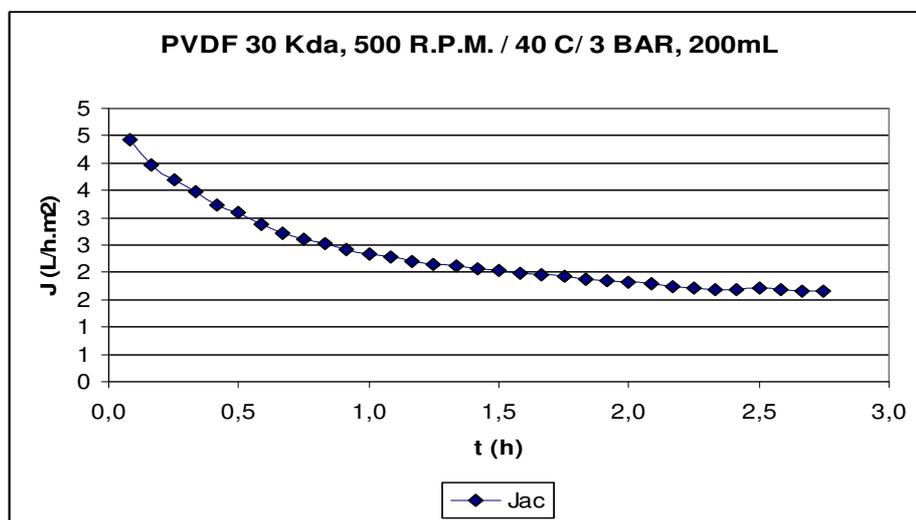
**Tabela 8.** Médias (L/h.m<sup>2</sup>) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas a 3, 6 e 9 bar.\*

Pressão (bar)	Médias (L/h.m <sup>2</sup> ) de fluxo de permeado acumulado
3	2,16 <sup>a</sup>
6	2,17 <sup>a</sup>
9	3,03 <sup>b</sup>

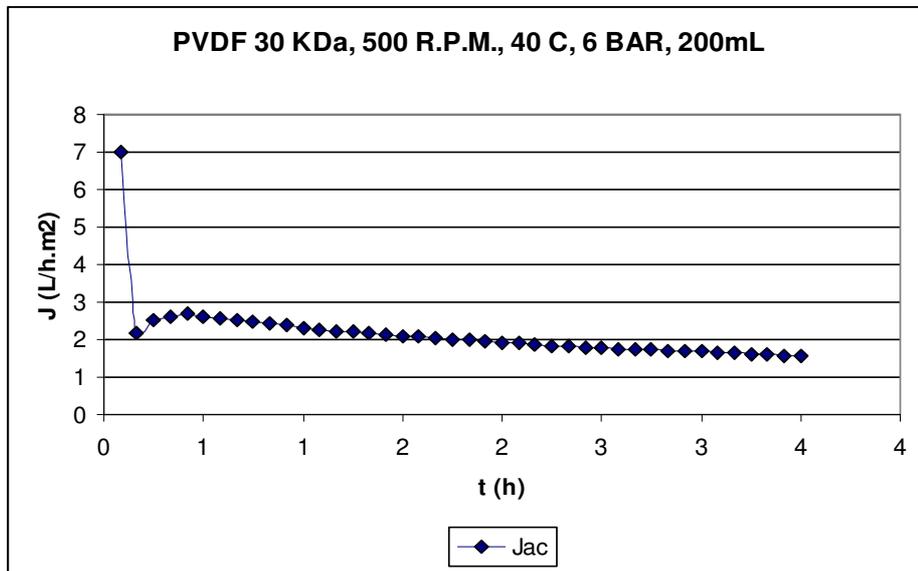
\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os resultados mostraram que, a 40° C, a pressão de 9 bar levou a um fluxo de permeado acumulado significativamente maior, sendo esta pressão praticamente limítrofe em termos de ultrafiltração.

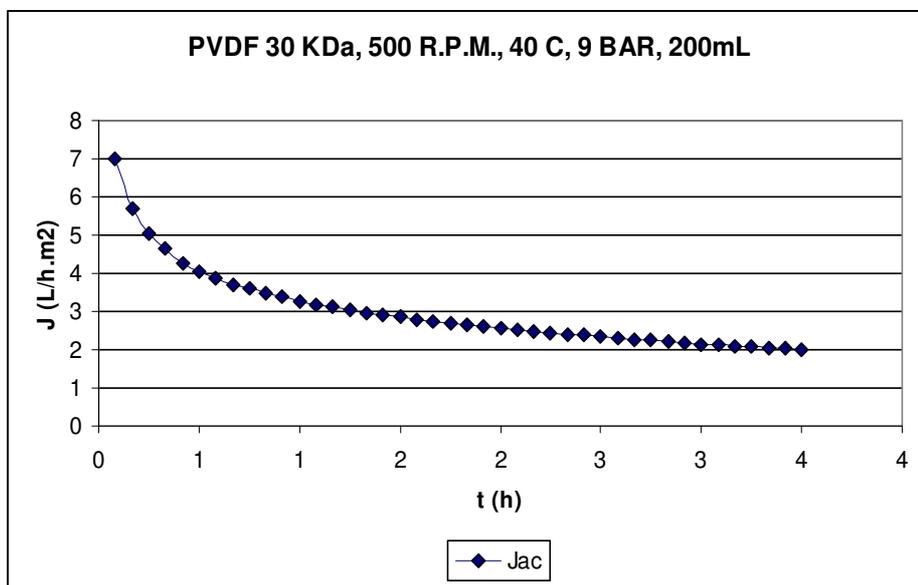
Pode-se observar os fluxos de permeado, em função do tempo, nos experimentos conduzidos a 3, 6 e 9 bar, a temperatura constante de 40°C, através das Figuras 8, 9 e 10, respectivamente.



**Figura 8.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, a 40° C e 3 bar, em função do tempo.



**Figura 9.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, a 40° C e 6 bar, em função do tempo.



**Figura 10.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, a 40° C e 9 bar, em função do tempo.

Pode-se observar, nas figuras 8, 9 e 10, a tendência de queda no fluxo de permeado em função do tempo, fenômeno típico em ultrafiltração.

### **3.4.3. Efeito do teor de óleo na miscela**

#### **3.4.3.1. Retenção de fósforo**

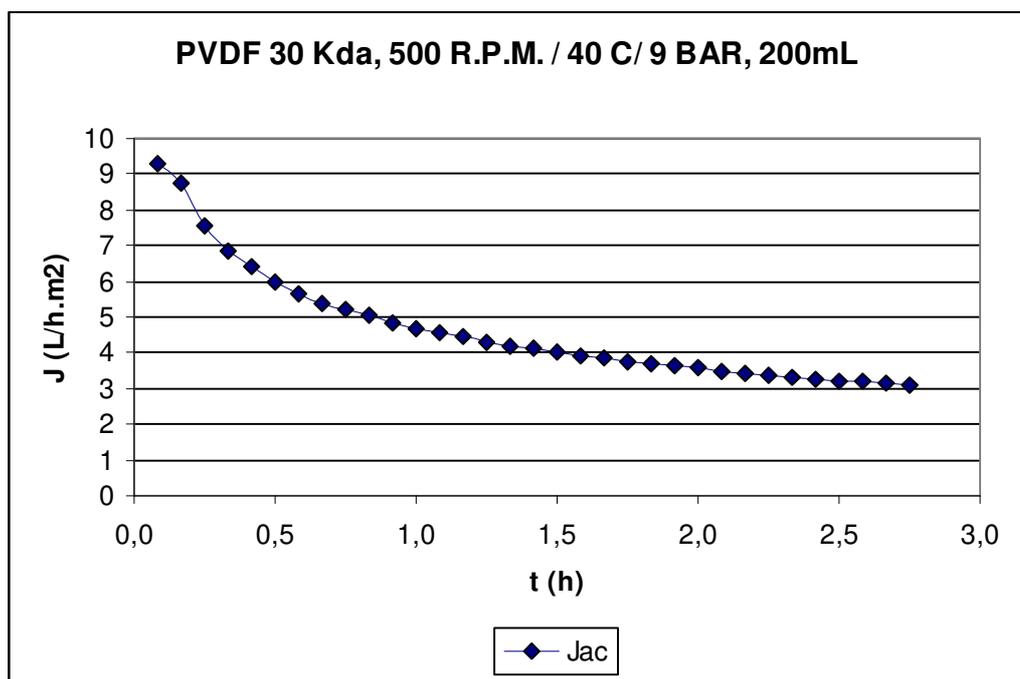
A análise de variância indicou diferença não significativa ( $p > 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados dos ensaios experimentais conduzidos a 20 e 30%, m/m, de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, em hexano, sob condições fixas de pressão, temperatura e rotação, de 9 bar, 40°C e 500 r.p.m., respectivamente, indicando a irrelevância do efeito da concentração de óleo na miscela, sobre a retenção de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa.

#### **3.4.3.2. Fluxo de permeado**

Em ensaios experimentais, a 9 bar, 40°C e 500 r.p.m., a análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias ( $L/h.m^2$ ) de duplicatas de fluxo de permeado acumulado, das corridas conduzidas a 20 e 30% m/m de teor de óleo na miscela. Como este efeito, concentração de óleo na miscela, apresenta apenas dois níveis, 20 e 30%, não foi necessário aplicar-se o teste de Tukey para comparação entre médias, sendo que na concentração de 20%, o fluxo foi de 4,26  $L/h.m^2$ , significativamente ( $p < 0,05$ ) maior que o registrado nos experimentos conduzidos a 30%, de 3,03  $L/h.m^2$ , em média.

Pode-se observar o fluxo de permeado, em função do tempo, no experimento conduzido com 20% de concentração de óleo na miscela, a 9 bar, 40°C e 500 r.p.m., através da Figura 11.

Pode-se observar, na figura 11, a tendência de queda no fluxo de permeado em função do tempo, fenômeno típico em ultrafiltração.



**Figura 11.** Fluxo de permeado de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, com 20% de concentração de óleo, m/m, na miscela com hexano, na membrana PVDF 30 kDa, a 9 bar, 40°C e 500 r.p.m., em função do tempo.

### 3.5. Efeito do tipo de alimentação na membrana PES 10 kDa, em UF de bancada.

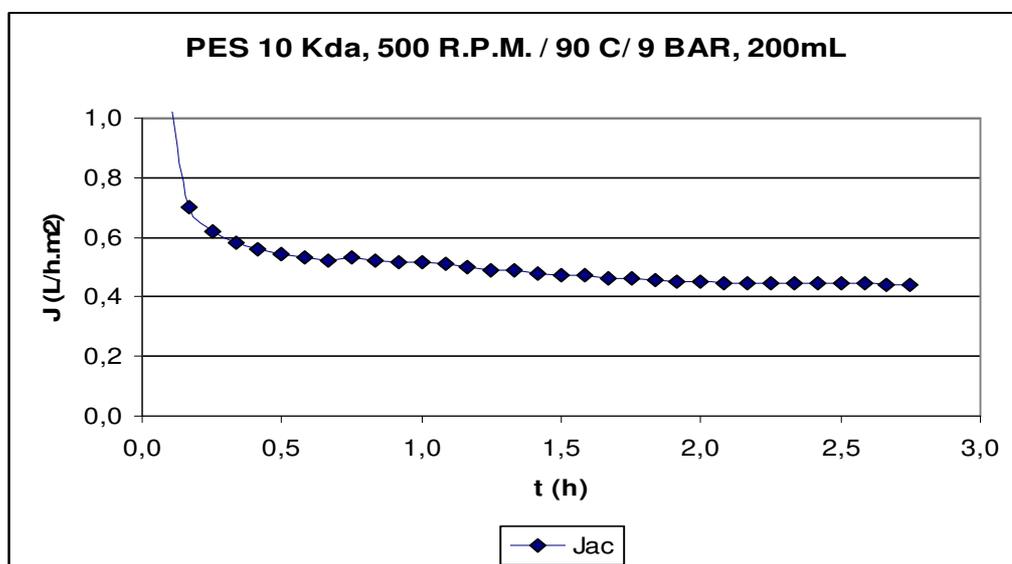
#### 3.5.1. Retenção de fósforo

A análise de variância indicou diferença não significativa ( $p > 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados dos ensaios experimentais conduzidos a 500 r.p.m., 9 bar e 90° C, em ambas as matérias-primas, óleo bruto de girassol e de soja, indicando a irrelevância do efeito do tipo de alimentação, sobre a retenção de fósforo, na referida membrana, em filtração perpendicular. Os teores de fósforo nos permeados dos experimentos realizados com óleo de girassol e de soja foram de 1,05 e 1,15 mg/kg, em média, respectivamente.

### 3.5.2. Fluxo de permeado

A análise de variância indicou diferença não significativa ( $p > 0,05$ ) entre médias ( $L/h/m^2$ ) de duplicatas de fluxo de permeado acumulado, nos ensaios experimentais conduzidos a 500 r.p.m., 9 bar e  $90^\circ C$ , em ambas as matérias-primas, que foram de 0,54 e  $0,50 L/h/m^2$ , em média, para os fluxos de permeado dos óleos de girassol e soja, respectivamente, indicando a irrelevância do efeito do tipo de alimentação, sobre o fluxo de permeado, na referida membrana, em filtração perpendicular. Estes resultados entram em concordância com as observações de Pagliero *et al.* (2007), segundo os quais altas temperaturas levam à solubilização completa das cêras presentes no óleo bruto de girassol, igualando o “fouling” obtido neste óleo, ao do óleo bruto de soja e, conseqüentemente, levando a fluxos de permeado semelhantes.

Pode-se observar o fluxo de permeado, em função do tempo, nos experimentos conduzidos a 500 r.p.m., 9 bar e  $90^\circ C$ , com óleo bruto de soja 50 mg/kg nominais de fósforo, na membrana PES 10 kDa, através da Figura 12.



**Figura 12.** Fluxo de permeado de óleo bruto de soja com 50 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PES 10 kDa, a 9 bar,  $90^\circ C$  e 500 r.p.m., em função do tempo.

Pode-se observar, na Figura 12, a tendência de queda no fluxo de permeado em função do tempo, fenômeno típico em ultrafiltração, não ocorrendo degradação da membrana pela exposição a alta temperatura, por um longo período, o que se traduziria em aumento no fluxo de permeado.

### **3.6. Efeito do tipo de alimentação, na membrana PVDF 30 kDa, em UF de bancada.**

#### **3.6.1. Retenção de fósforo**

Nos ensaios experimentais, a 9 bar, 40°C e 500 r.p.m., com ambas as matérias-primas, a análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados. Como este efeito, tipo de alimentação, apresenta apenas dois níveis, girassol e soja, não foi necessário aplicar-se o teste de Tukey para comparação entre médias, sendo que na miscela de óleo de girassol, o nível de fósforo médio nos permeados foi de 5,8 mg/kg, significativamente ( $p < 0,05$ ) menor que o registrado nos experimentos conduzidos com miscela de óleo de soja, de 15,1 mg/kg, em média. Estes resultados, considerando-se o mesmo teor de fósforo presente em ambas as matérias-primas, de 250 mg/kg, em média, indicam o efeito do fator cêra, presente no óleo bruto de girassol e ausente no óleo bruto de soja, e que formou uma camada adicional sobre a membrana, aumentando a retenção de fosfolípidos pela mesma e, conseqüentemente, levando à significativamente menores níveis de fósforo nos permeados do óleo de girassol.

Pagliari *et al.* (2007), comparando o “fouling” produzido na permeação de miscela de óleo bruto de girassol e de soja, em hexano, 25% m/m, em módulo de ultrafiltração frontal de bancada, com 750 r.p.m. de agitação, temperatura de 30 a 50°C e pressões variando de 2 a 6 bar, observaram que, em baixas temperaturas, o óleo bruto de girassol produz maior “fouling” em comparação ao óleo bruto de soja, e atribuíram esse fenômeno às cêras presentes no óleo de girassol, as quais podem aumentar a camada depositada sobre a superfície da membrana, assim

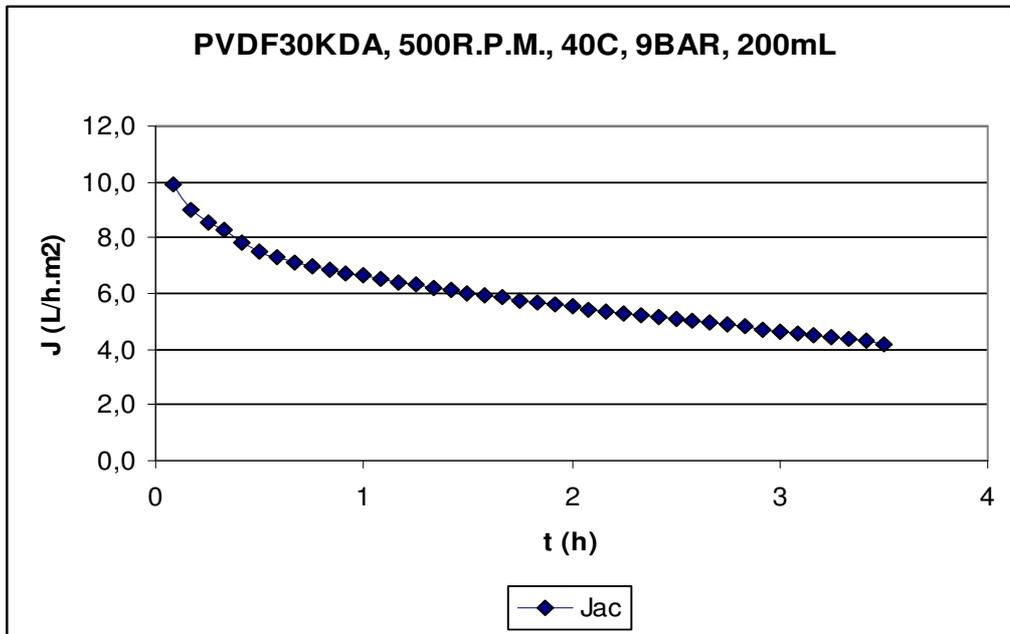
como levar à oclusão interna dos seus poros. Com o aumento na temperatura do óleo bruto de girassol, acontece um acentuado declínio do “fouling”, devido ao aumento na solubilidade das cêras presentes neste óleo. Adicionalmente, ocorre diminuição na viscosidade da solução e aumento na difusão dos fosfolipídeos. Estes autores também concluíram ser a membrana de PVDF mais estável ao hexano que as feitas com PS e PES.

### 3.6.2. Fluxo de permeado

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,001$ ) entre médias ( $L/h.m^2$ ) de duplicatas de fluxo de permeado acumulado, nos ensaios experimentais conduzidos a 500 r.p.m., 9 bar e 40° C, em ambas as matérias-primas, os quais foram de 4,27 e 5,99  $L/h.m^2$ , em média, para os fluxos de permeado dos óleos de girassol e soja, respectivamente, indicando marcante efeito do tipo de alimentação, sobre o fluxo de permeado, na referida membrana, em filtração perpendicular. Estes resultados concordam com os obtidos por Pagliero *et al.* (2007), os quais obtiveram uma redução de 33% no fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de girassol em hexano, 25% m/m, a 6 bar e 40°C, em comparação ao fluxo de permeado obtido a 50° C, com a mesma alimentação e sob a mesma pressão de trabalho, sendo que estes autores atribuíram esta queda no fluxo de permeado à presença de cêras não solubilizadas, presentes neste óleo, na temperatura inferior e intermediária do experimento, 30 e 40° C, respectivamente, e que encontraram-se mais solubilizadas à 50°C. Segundo estes autores, o “fouling” representa um importante fenômeno, que leva à redução no fluxo de permeado, e que pode alcançar acima de 50%, no caso da degomagem do óleo de soja, sendo que no óleo bruto de girassol, é grandemente influenciado pelo grau de cêra solubilizada, relacionado, por sua vez, à temperatura do processo.

Pode-se observar na Figura 13 o fluxo de permeado, em função do tempo, nos experimentos conduzidos a 500 r.p.m., 9 bar e 40° C, com miscela de óleo

bruto de soja em hexano, 20% m/m, com 250 mg/kg nominais de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa



**Figura 13.** Fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de soja em hexano, 20% m/m, com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, a 9 bar, 40°C e 500 r.p.m., em função do tempo.

### 3.7. Efeito da pressão, com miscela de óleo de girassol, na membrana PVDF 30 kDa, em UF tangencial.

#### 3.7.1. Retenção de fósforo

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados, nas cinco pressões transmembrana analisadas. Portanto, realizou-se o teste de Tukey para comparação entre médias, cujo resultado pode ser observado na Tabela 9.

**Tabela 9.** Médias (mg/kg) dos teores de fósforo, nos permeados, de miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, nas cinco pressões transmembrana analisadas\*.

Pressão transmembrana (bar)	Médias (mg/kg) dos teores de fósforo
1,15	2,0 <sup>a</sup>
1,5	2,1 <sup>a</sup>
1,0	3,0 <sup>ab</sup>
1,75	3,4 <sup>b</sup>
1,25	8,3 <sup>c</sup>

\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os resultados mostraram que nas pressões transmembrana inferiores e intermediárias, ocorreram significativamente maior retenção de fosfolípidos pela membrana, traduzido por menores concentrações de fósforo nos permeados. Entretanto, a média significativamente maior de fósforo na média dos permeados nos experimentos conduzidos a 1,25 bar de pressão transmembrana não foi conclusiva.

### 3.7.2. Fluxo de permeado

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias ( $L/h.m^2$ ) de duplicatas de fluxo de permeado acumulado, nas cinco pressões transmembrana analisadas. Portanto, realizou-se o teste de Tukey para comparação entre médias, cujo resultado pode ser observado na Tabela 10.

**Tabela 10.** Médias (L/h.m<sup>2</sup>) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, nas cinco pressões transmembrana analisadas\*.

Pressão transmembrana (bar)	Médias (L/h.m <sup>2</sup> ) de fluxo de permeado
1,0	2,5 <sup>a</sup>
1,15	3,1 <sup>b</sup>
1,25	3,2 <sup>c</sup>
1,50	3,4 <sup>d</sup>
1,75	3,5 <sup>d</sup>

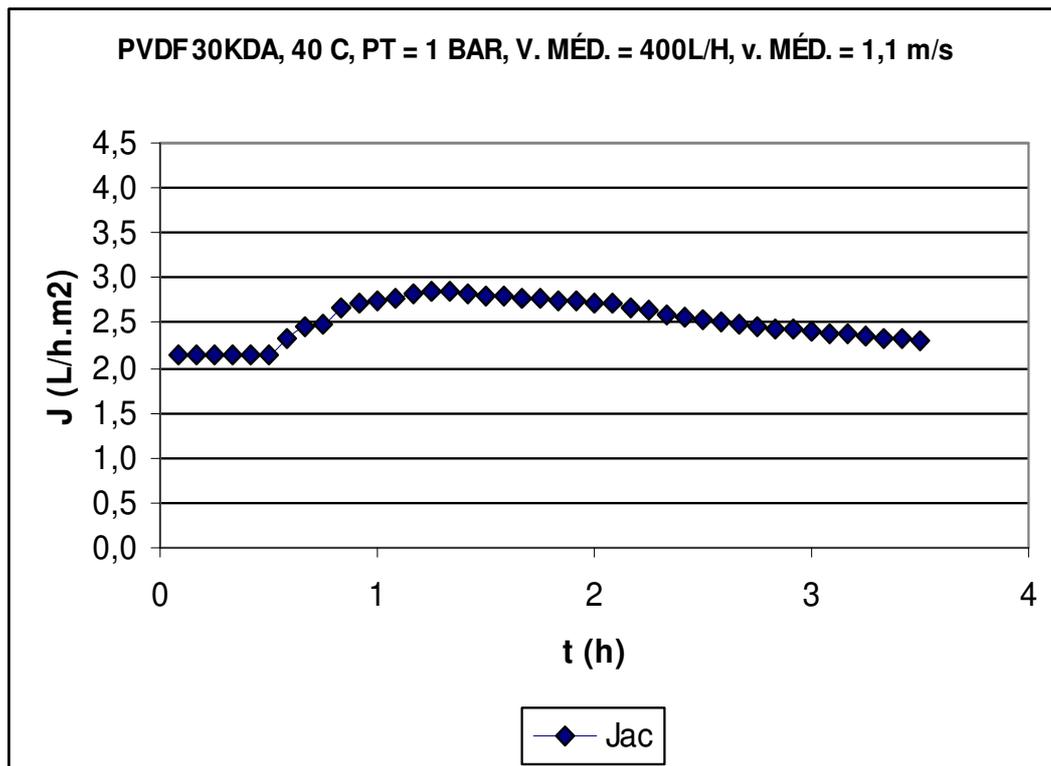
\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os resultados mostram que nas duas maiores pressões transmembrana utilizadas, os fluxos de permeado foram significativamente maiores, sendo este um comportamento esperado em ultrafiltração, onde predominam os efeitos viscosos em relação aos efeitos de interação entre solvente e membrana, ocorrendo, portanto, um aumento no fluxo de permeado diretamente proporcional à pressão aplicada, obedecendo à lei de Darcy, na região de filtração controlada pela pressão. Na região controlada pela transferência de massa, ao contrário, o fluxo de permeado passa a ser refratário ao aumento da pressão aplicada, fenômeno esse correlacionado à consolidação do “fouling”.

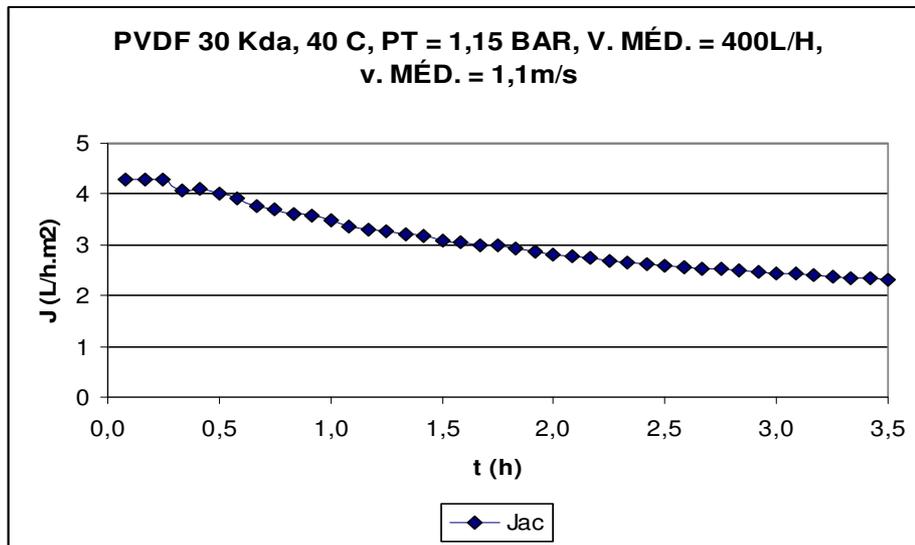
Podem-se observar os fluxos de permeado, em função do tempo, nos experimentos conduzidos nas cinco pressões transmembrana analisadas, através das Figuras 14, 15, 16, 17 e 18, respectivamente.

Pode-se observar, através das Figuras 14, 15, 16, 17 e 18, a tendência de queda no fluxo de permeado em função do tempo. Entretanto, esta diminuição no fluxo de permeado ao longo do tempo, nestes experimentos, ocorreu com intensidade menor em relação à queda de fluxo de permeado registrada nos experimentos de degomagem com óleo bruto de girassol da mesma origem, conduzidos no módulo de ultrafiltração frontal de bancada. Os fenômenos de

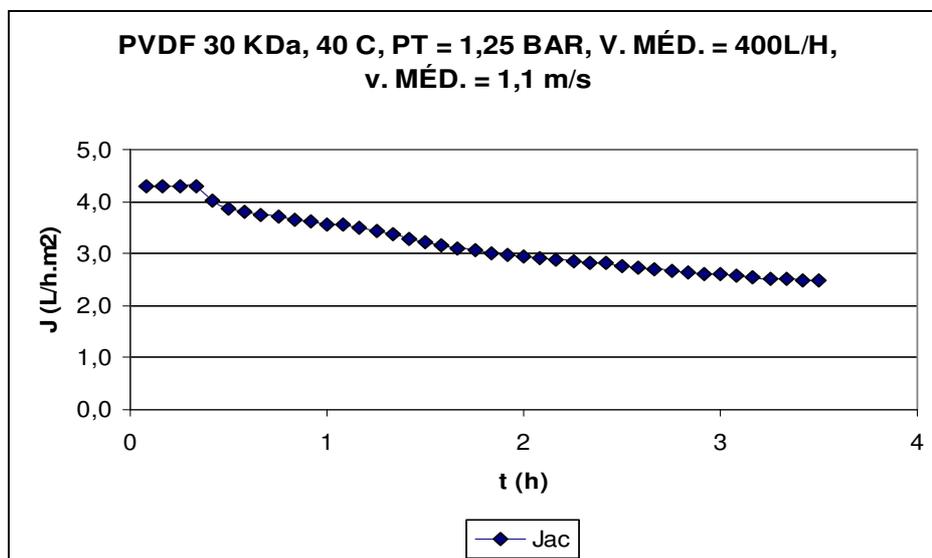
concentração pela polarização, formação da camada gel ou “fouling” da membrana, acontecem tanto na filtração frontal quanto na tangencial, mas com menor intensidade na última, devido à ação da velocidade tangencial (turbulência) minimizando a formação da camada de solutos sobre a superfície da membrana.



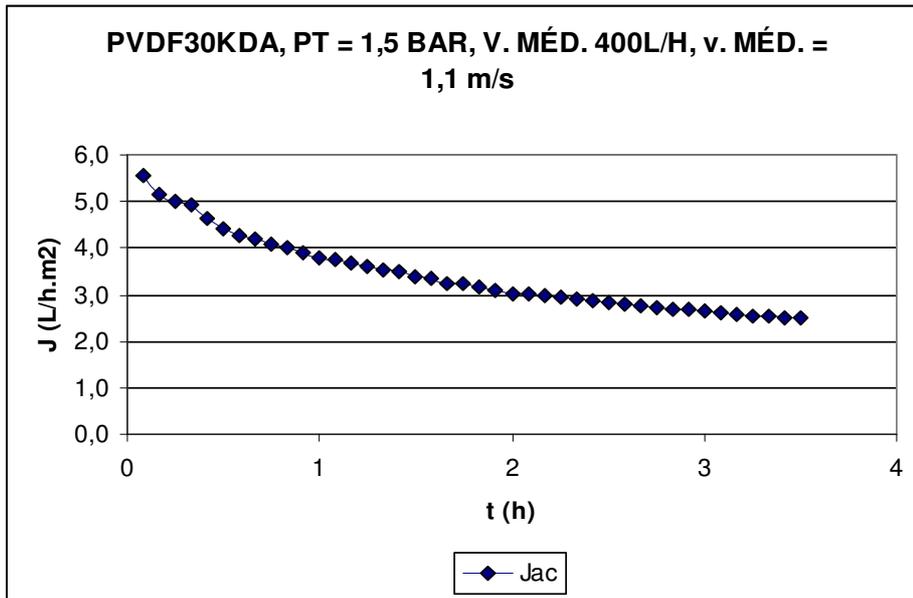
**Figura 14.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.



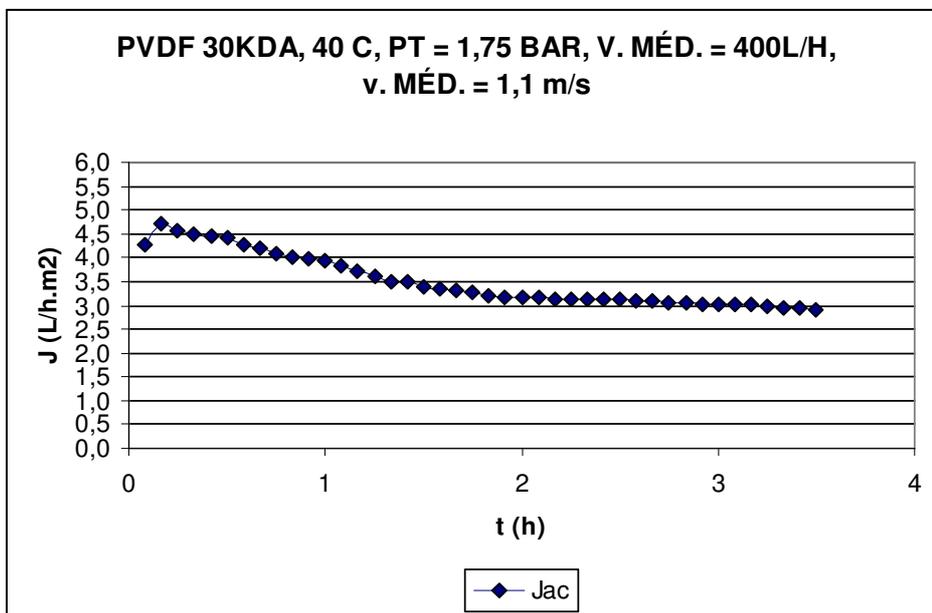
**Figura 15.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,15 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.



**Figura 16.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,25 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.



**Figura 17.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,5 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.



**Figura 18.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,75 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.

### **3.8. Efeito do tipo de filtração, com miscela de óleo de girassol, na membrana PVDF 30 kDa**

#### **3.8.1. Retenção de fósforo**

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados. Como este efeito, tipo de filtração, apresenta apenas dois níveis, frontal ou tangencial, não foi necessário aplicar-se o teste de Tukey para comparação entre médias, sendo que nas médias dos permeados de filtração perpendicular, o teor de fósforo foi de 3,77 mg/kg, significativamente ( $p < 0,05$ ) menor que o registrado nos experimentos conduzidos com filtração tangencial, de 4,07 mg/kg, em média. Estes resultados entram em concordância com os obtidos por Pioch *et al.* (1998) na degomagem de óleo bruto de girassol através desses dois tipos de filtração. Segundo estes autores, o permeado obtido na filtração tangencial apresenta uma pequena queda em qualidade, quando comparado ao permeado obtido pela filtração frontal ou perpendicular, traduzida por uma menor redução do fósforo, presente no óleo bruto.

#### **3.8.2. Fluxo de permeado**

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias ( $L/h.m^2$ ) de duplicatas de fluxo de permeado acumulado, dos dois tipos de filtração. Como tipo de filtração, apresenta apenas dois níveis, perpendicular ou tangencial, não foi necessário aplicar-se o teste de Tukey para comparação entre médias, sendo que a média entre duplicatas dos fluxos de permeado acumulado, na filtração frontal ou perpendicular, foi de 2,45  $L/h.m^2$ , significativamente ( $p < 0,05$ ) menor que o registrado nos experimentos conduzidos com filtração tangencial, de 3,15  $L/h.m^2$ , em média. Estes resultados entram em concordância com os obtidos por Pioch *et al.* (1998), na degomagem de óleo bruto de girassol através desses dois tipos de filtração, segundo os quais, na filtração

perpendicular, as baixas taxas de fluxo de permeado são atribuídas como resultado do rápido “fouling” das membranas, que leva à acentuada e rápida queda no fluxo de permeado. A filtração tangencial, ao contrário, permite taxas mais altas de filtração, a qual mostra um lento declínio após várias horas de permeação. Da mesma forma, segundo Manjula e Subramaniam (2006), experimentos de degomagem de miscela de óleo bruto de soja em hexano, com membrana de PVDF, realizados tanto em filtração perpendicular, quanto em filtração tangencial, mostraram que o fluxo de permeado obtido pela filtração tangencial foi significativamente maior que o fluxo alcançado através da permeação frontal.

### **3.9. Efeito da pressão, com miscela de óleo de soja, na membrana PVDF 30 kDa, em UF tangencial.**

#### **3.9.1. Retenção de fósforo**

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados, nas cinco pressões transmembrana analisadas. Portanto, realizou-se o teste de Tukey para comparação entre médias, cujo resultado pode ser observado na Tabela 11.

**Tabela 11.** Médias (mg/kg) dos teores de fósforo, nos permeados, de miscela de óleo bruto de soja 250 mg/kg nominais de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, nas cinco pressões transmembrana analisadas\*.

Pressão transmembrana (bar)	Médias (mg/kg) dos teores de fósforo
1,25	6,4 <sup>a</sup>
1,50	9,3 <sup>b</sup>
1,75	10,5 <sup>b</sup>
1,15	12,4 <sup>c</sup>
1,00	23,3 <sup>d</sup>

\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os resultados mostram que na menor pressão transmembrana, 1 bar, ocorreu a menor retenção de fosfolipídeos pela membrana, traduzida pela presença de significativamente ( $p < 0,05$ ) maior quantidade de fósforo no permeado. Possivelmente, a ausência de cêra neste óleo retardou a formação de uma camada secundária sobre a membrana e que contribuiria para a retenção das micelas de fosfolipídeos, de peso molecular aproximado de 20000Daltons. Segundo Subrahmanyam et al. (2006), em membranas para degomagem com massa molecular de corte acima de 15kDa, os maiores níveis de rejeição de fosfolipídeos são alcançados somente após estabilização durante 30 minutos. Isto indicaria que é necessária a formação de uma camada de gel eficiente sobre a superfície da membrana e que atuaria como uma membrana secundária, sendo que a formação da referida camada é dificultada no caso de membranas com maior massa molecular de corte. Da mesma forma, pressões operacionais mais baixas propiciam que a formação desta camada de gel ocorra mais tardiamente, fenômeno este que pode ter acontecido no presente trabalho.

### **3.9.2. Fluxo de permeado**

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias ( $L/h/m^2$ ) de duplicatas de fluxo de permeado acumulado, nas cinco pressões transmembrana analisadas. Portanto, realizou-se o teste de Tukey para comparação entre médias, cujo resultado pode ser observado na Tabela 12.

Os resultados observados na tabela 12 indicam um comportamento típico de ultrafiltração, em que o fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão transmembrana aplicada, o que indica ser a viscosidade do fluido de alimentação o principal fator a determinar o padrão de fluxo de permeado, e não possíveis interações químicas entre solvente e polímero da membrana, como no caso de nanofiltração. Da mesma forma, um comportamento linear de fluxo de permeado em função da pressão transmembrana aplicada, indica que as pressões e tempo utilizado no presente trabalho, mantiveram a filtração dentro da faixa controlada pela pressão, que antecede à região controlada pela transferência de

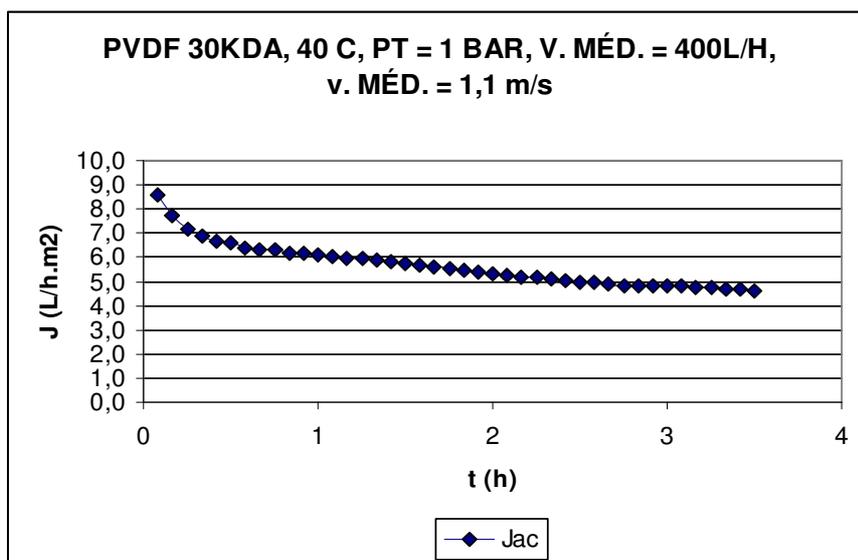
massa, onde o fluxo de permeado não mais responde linearmente, em função da pressão aplicada. A ausência de cêra no óleo bruto de soja, ao retardar a consolidação do “fouling”, devido à menor quantidade de solutos depositados sobre a superfície da membrana, também pode ter contribuído para esta resposta linear do fluxo de permeado, em função da pressão aplicada, assim como o tipo de filtração, tangencial, onde a velocidade de escoamento do fluido de alimentação, tangencialmente à membrana, minimiza a formação da camada de solutos ou “torta” sobre a membrana, e que, em última análise, leva à consolidação do “fouling”.

**Tabela 12.** Médias (L/hm<sup>2</sup>) de fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja 250 mg/kg nominais de fósforo, 30% m/m em hexano, a 40°C, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, nas cinco pressões transmembrana analisadas\*.

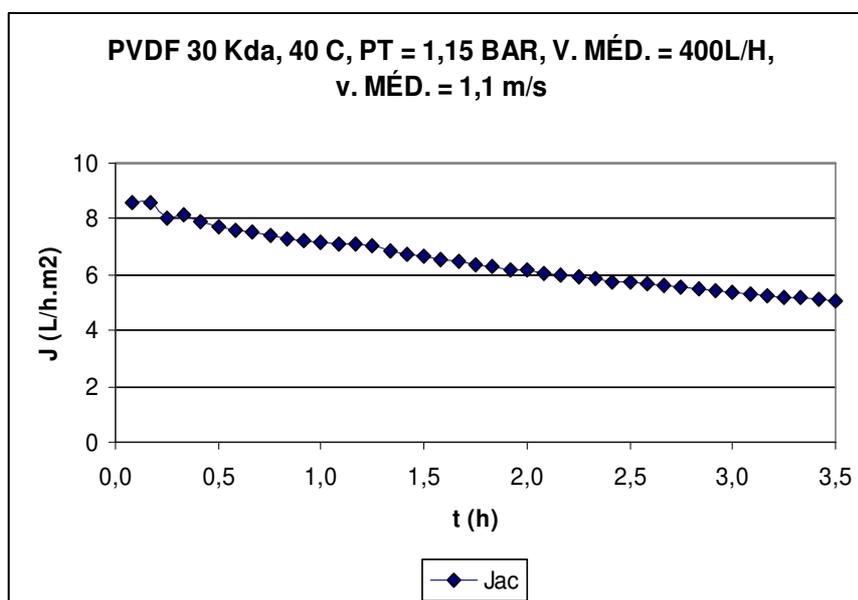
Pressão transmembrana (bar)	Médias (L/h/m <sup>2</sup> ) de fluxo de permeado
1,0	5,7 <sup>a</sup>
1,15	6,5 <sup>b</sup>
1,25	8,5 <sup>c</sup>
1,50	9,8 <sup>d</sup>
1,75	9,9 <sup>e</sup>

\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

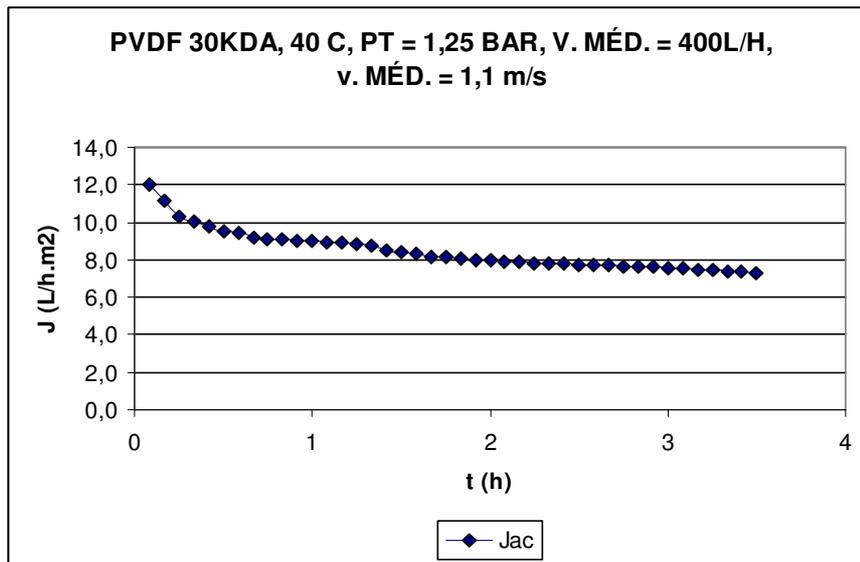
Pode-se observar os fluxos de permeado, em função do tempo, nos experimentos conduzidos com miscela de óleo bruto de soja 250 mg/kg nominais de fósforo, 30% m/m em hexano, a 40°C, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, nas cinco pressões transmembrana analisadas, através das Figuras 19 a 23, respectivamente.



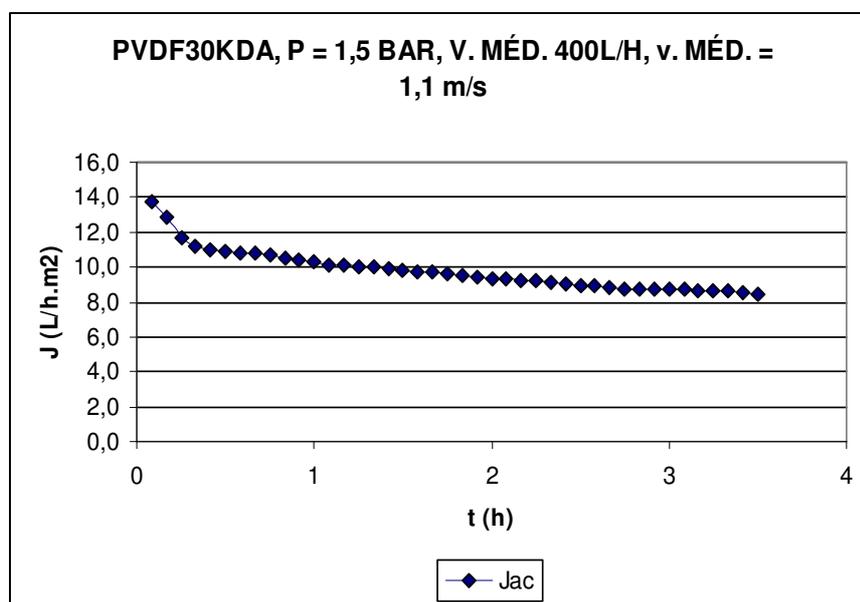
**Figura 19.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.



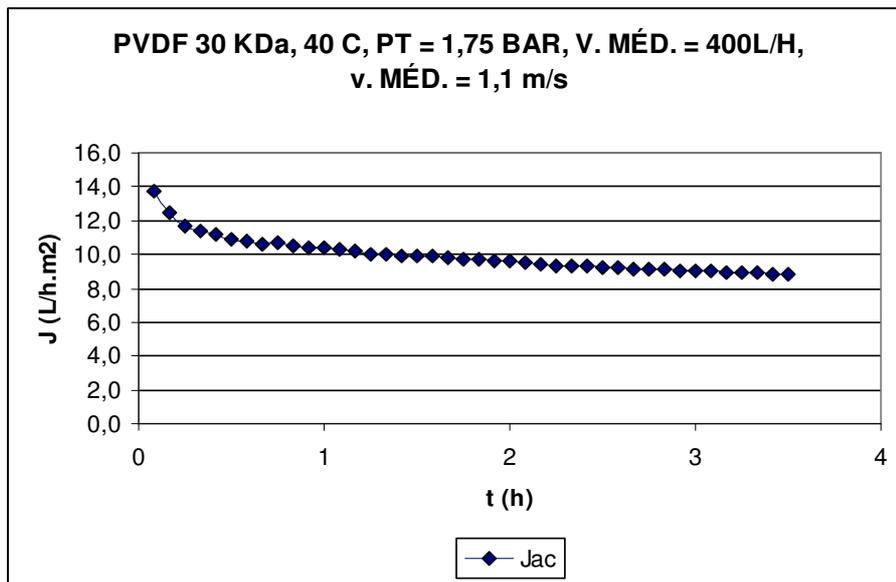
**Figura 20.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,15 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.



**Figura 21.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,25 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.



**Figura 22.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,5 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.



**Figura 23.** Fluxo de permeado acumulado das filtrações conduzidas com miscela de óleo bruto de soja com 250 mg/kg nominais de teor de fósforo, na membrana PVDF 30 kDa, no módulo piloto, a 1,75 bar de pressão transmembrana, em função do tempo.

Verifica-se, através das Figuras 19, 20, 21, 22 e 23, a tendência de queda no fluxo de permeado em função do tempo. Entretanto, esta diminuição no fluxo de permeado ao longo do tempo, nestes experimentos, ocorreu com intensidade menor em relação à filtração, sob modo frontal, deste tipo de óleo, o que indicou o maior efeito da filtração frontal sobre a ocorrência dos fenômenos relacionados à polarização e/ou “fouling”.

Os maiores fluxos de permeado observados na maior pressão transmembrana analisada, 1,75 bar, representam o padrão típico do efeito do parâmetro pressão, aumentando linearmente o fluxo, em ultrafiltração, antes da consolidação do “fouling” e/ou polarização. Segundo G3rcia et al. (2006), os quais realizaram a degomagem do 3leo bruto de girassol atrav3s da permea3o deste em membranas polim3ricas de PES de diferentes massas moleculares de corte, em um m3dulo piloto de ultrafiltra3o tangencial, observaram que os fluxos de

permeado da miscela de óleo em hexano foram maiores para a membrana de maior massa molecular de corte, assim como os fluxos de permeado, em ambas as membranas, aumentaram conforme a pressão foi aumentada. Apesar desse efeito positivo da pressão sobre o aumento do fluxo de permeado, estes autores relataram que um aumento na pressão não exerceu efeito significativo sobre a rejeição de fosfolipídeos. Adicionalmente, reportaram o efeito positivo do aumento da temperatura da miscela sobre o fluxo de permeado, causado pela diminuição na viscosidade e aumento na difusividade.

### **3.10. Efeito do tipo de alimentação, na membrana PVDF 30 kDa, em UF tangencial.**

#### **3.10.1. Retenção de fósforo**

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias (mg/kg) de duplicatas dos teores de fósforo nos permeados. Como este efeito, tipo de alimentação, apresenta apenas dois níveis, miscela de óleo bruto de soja 250 mg/kg nominais de fósforo, 30% m/m em hexano, 40° C e 1,75 bar, ou miscela de óleo bruto de girassol extraído pelo solvente, 30% m/m em hexano, 40° C e 1,75 bar, não foi necessário aplicar-se o teste de Tukey para comparação entre médias, sendo que nas médias dos permeados de miscela de óleo bruto de girassol, o teor de fósforo foi de 3,41 mg/kg, significativamente ( $p < 0,05$ ) menor que o registrado nos experimentos conduzidos com miscela de óleo bruto de soja, de 10,49 mg/kg, em média.

Estes resultados indicam, claramente, o efeito da presença das cêras do óleo bruto de girassol, na formação de uma camada de solutos, adicionalmente àquela formada devido aos fosfolipídeos, e que atuam como uma membrana secundária, sinergisticamente à membrana propriamente dita, levando, conseqüentemente, à maior retenção dos fosfolipídeos, traduzida por uma menor quantidade de fósforo no permeado da filtração de miscela do óleo bruto de girassol.

### 3.10.2. Fluxo de permeado

A análise de variância indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre médias ( $L/h/m^2$ ) de duplicatas de fluxo de permeado acumulado, dos dois tipos de alimentação. Como este efeito, tipo de alimentação, apresenta apenas dois níveis, girassol ou soja, não foi necessário aplicar-se o teste de Tukey para comparação entre médias, sendo a média entre duplicatas dos fluxos de permeado acumulado, na filtração da miscela do óleo bruto de girassol, de  $3,51 L/h/m^2$ , significativamente ( $p < 0,05$ ) menor que a registrada nos experimentos conduzidos com miscela de óleo bruto de soja, de  $9,93 L/h/m^2$ .

Estes resultados, de significativamente ( $p < 0,05$ ) menores fluxos de permeado em miscela de óleo bruto de girassol, podem ser atribuídos ao efeito das cêras presentes neste óleo, as quais determinam, pela maior deposição de solutos na superfície da membrana, um “fouling” mais precoce e acentuado, quando comparado ao obtido através da filtração de miscela do óleo bruto de soja.

#### 4. CONCLUSÕES

Ambas as matérias-primas, miscela de óleo bruto de girassol ou miscela de óleo bruto de soja, apresentaram fluxos de permeado significativamente ( $p < 0,05$ ) maiores na ultrafiltração conduzida no módulo piloto, de forma tangencial, indicando que, em um fluxo de alimentação tangencialmente à membrana, os fenômenos de concentração pela polarização, formação da camada de gel e, finalmente, o “fouling”, também ocorrem, mas de forma muito menos pronunciada e mais tardiamente, quando comparados os fluxos de permeado em ambos os tipos de filtração.

Na ultrafiltração tangencial, os fluxos de permeado também diminuíram abruptamente nos primeiros 30 minutos dos experimentos, mas após este período de estabilização do sistema, a taxa de queda do fluxo de permeado mostrou-se muito menor, quando comparado à filtração frontal ou perpendicular. Os fluxos iniciais de permeado obtidos com a filtração tangencial, sempre foram maiores, independentemente do tipo de miscela permeada.

As diferenças observadas entre a filtração tangencial e a filtração perpendicular sobre o fluxo de permeado, poderiam ser ainda mais evidenciadas caso fossem utilizadas maiores velocidades de fluxo de alimentação tangencial, a qual foi considerada baixa (1,1 m/s), no presente trabalho.

Apesar do efeito do tipo de filtração ter sido marcante sobre o fluxo de permeado, em ambos os tipos de óleos, o modo de filtração exerceu pouca influência sobre a retenção de fosfolipídeos.

Quanto às diferenças entre os tipos de óleo, girassol ou soja, independente do tipo de filtração utilizado, os fluxos de permeado foram sempre significativamente ( $p < 0,05$ ) maiores no óleo de soja, indicando o efeito do fator cera no aumento do “fouling” e, conseqüentemente, na diminuição no fluxo de permeado, no caso do óleo de girassol. Entretanto, as ceras exerceram efeito positivo ao aumentarem a retenção ou rejeição de fosfolipídeos nos permeados de óleo de girassol, traduzidos por significativamente ( $p < 0,05$ ) menores teores de fósforo, nos permeados deste óleo.

Na filtração de miscela, tanto de girassol, quanto de soja, em hexano, os fluxos de permeado foram diretamente proporcionais ao aumento da pressão de trabalho, diferindo significativamente ( $p < 0,05$ ) entre pressões. Porém, o efeito da pressão, de forma geral, foi irrelevante sobre a retenção dos fosfolipídeos.

Na filtração do óleo puro de girassol, não diluído com solvente, a temperatura exerceu efeito significativo ( $p < 0,05$ ) sobre os fluxos de permeado, o que pode ser explicado pelo fato de que o aumento da temperatura leva à diminuição na viscosidade do fluido de alimentação e, conseqüentemente, ao aumento no fluxo de permeado. Entretanto, o efeito da temperatura, de forma geral, foi irrelevante sobre a retenção dos fosfolipídeos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALICIEO, T.V.R.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; MOTTA LIMA, O.C. Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**. Amsterdam, v. 148, p. 99 – 102, 2002.

ARTZ, W. E.; KINYANJUI, T.; CHERYAN, M. Deacidification of Soybean Oil Using Supercritical Fluid and Membrane Technology. **Journal of American Oil Chemists` Society**. Champaign, v. 82, n. 11, p. 803 – 808, 2005.

BASSO, R. C.; VIOTTO, L. A.; GONÇALVES, L. A. G. Cleaning process in ceramic membrane used for the ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**. Amserdam, v. 200, p. 85 – 86, 2006.

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

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

GEKAS, V.; BARALLA, G.; FLORES, V. Applications of membrane technology in the food industry. **Food Science and Technology International**. v. 4(5), p. 311 – 328, 1998.

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA, H. Adsorptive fouling of inorganic membranes during microfiltration of vegetable oils. **European Journal of Lipids Science and Technology**, Weinheim, v. 105, p. 138 – 148, 2003.

HANCER, M.; PATIST, A.; KEAN, R. T.; MURALIDHARA, H. S. Micellization and adsorption of phospholipids and soybean oil onto hydrophilic and hydrophobic surfaces in non aqueous media. **Colloids and Surfaces**. v. 204, p. 31 – 41, 2002.

KIM, I.; KIM, J.; LEE, K.; TAK, T. Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v. 205, p. 113 – 123, 2002.

KORIS, A.; MARKI, E. Ceramic ultrafiltration membranes for non – solvent vegetable oil degumming (phospholipid removal). **Desalination**. Amsterdam, v. 200, p. 537 – 539, 2006.

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.

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.

MANJULA, S.; SUBRAMANIAN, R. Membrane Technology in Degumming, Dewaxing, Deacidifying, and Decolorizing Edible Oils. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 46, p. 569 – 592, 2006.

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

PAGLIERO, C.; MATTEA, M.; OCHOA, N.; MARCHESE, J. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil. **Journal of Food Engineering**. Essex, v. 78, p. 194 – 197, 2007.

PIOCH, D.; LARGUEZE, C.; GRAILLE, J.; AJANA, H.; ROUVIERE, J. Towards an efficient membrane based vegetable oils refining. **Industrial Crops and Products**. v. 7, p. 83 – 89, 1998.

RIBEIRO, A. P. B. **Recuperação de solvente em misturas óleo de soja / hexano utilizando tecnologia de membranas**. Campinas, 2005. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SNYDER, L. R.; Classification of the solvent properties of common liquids. **Journal of Chromatography**. v. 92, p. 223 – 230, 1974.

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

SUBRAHMANYAM, C. V.; RAO, M. V.; BALASUBRAHMANYAM, V.; BHOWMICK, D. N. Membrane degumming of crude rice bran oil: pilot plant study. **Eur. J. Lipid. Sci. Technol.** Weinheim, v. 108, p. 746 – 752, 2006.

SUBRAMANIAM, R.; NAKAJIMA, M. Membrane Degumming of Crude Soybean and Rapeseed Oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v. 74, n. 8, p. 971 – 975, 1997.

SUBRAMANIAM, R.; RAGHAVARAO, K. S. M. S.; NAKAJIMA, M.; NABETANI, H.; YAMAGUCHI, T.; KIMURA, T. Application of dense membrane theory for differential permeation of vegetable oil constituents. **Journal of Food Engineering**. Essex, v. 60, p. 249 – 256, 2003.

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

## CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados mostraram que as membranas poliméricas analisadas no presente trabalho apresentaram potencial na degomagem de óleos vegetais, devido à alta rejeição de fosfolípidos, nas condições experimentais analisadas, bem como as mesmas resistiram à permeação com hexano, tanto puro quanto em miscela com óleo vegetal.

As membranas poliméricas pesquisadas produziram resultados que apontam a tecnologia de ultrafiltração como uma alternativa potencialmente viável ao método químico clássico para o refino de óleos vegetais. Maiores fluxos de permeado obtidos em ambas as matérias-primas, óleo bruto de girassol e óleo bruto de soja, indicam ser o modo de ultrafiltração tangencial superior ao modo de ultrafiltração frontal, apesar da qualidade ligeiramente inferior do óleo degomado obtido pelo modo tangencial, traduzida pela obtenção de níveis significativamente maiores ( $p < 0,05$ ) de fósforo, em alguns casos, nos permeados produzidos neste tipo de filtração.

Entretanto, mesmo em ultrafiltração tangencial, os fluxos de permeado obtidos foram baixos para viabilizar a aplicação desta tecnologia em nível industrial, na degomagem de óleos vegetais. Possivelmente, a aplicabilidade industrial de membranas poliméricas nesta área poderá ser alcançada pela associação de baixas pressões operacionais, grande área de filtração e alta velocidade de escoamento tangencial do fluido de alimentação.