



**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos**



Estudo do Processo de Limpeza de Membrana Cerâmica e Obtenção de Lecitina de Soja por Ultrafiltração Seguida de Diafiltração

Rodrigo Corrêa Basso
Engenheiro de Alimentos

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
Orientador

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia de Alimentos,
Universidade Estadual de Campinas,
para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia de Alimentos

Campinas-SP, 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

B295e Basso, Rodrigo Corrêa
Estudo do processo de limpeza de membrana cerâmica e obtenção de lecitina de soja por ultrafiltração seguida de diafiltração / Rodrigo Corrêa Basso. - - Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Luiz Antonio Viotto
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Degomagem. 2. Lecitina. 3. Membranas cerâmica. 4. Fluxo - Recuperação. 5. Ultrafiltração. I. Viotto, Luiz Antonio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Titulo em inglês: Cleaning process in ceramic membrane used to soybean oil degumming and lecithin production by diafiltration

Palavras-chave em inglês (Keywords): Degumming, Lecithin, Ceramic membranes, Flux – Recover, Ultrafiltration

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Luiz Antonio Viotto

Eduardo Augusto Caldas Batista

Leila Peres

Renato Grimaldi

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

Banca Examinadora

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto

Orientador

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista

Membro

Prof^a. Dr^a. Leila Peres

Membro

Dr. Renato Grimaldi

Membro

Campinas-SP, 2007

*ÀS DONAS MARIAS,
MINHA MÃE, MARIA SEBASTIANA,
E MINHA AVÓ, MARIA APARECIDA,
QUE SEMPRE ME APOIARAM EM
TODAS AS MINHAS DECISÕES.*

Agradecimentos

À minha mãe, Maria Sebastiana, e minha avó, Maria Aparecida, que sempre me deram o suporte necessário e me apoiaram em todas as minhas decisões, concordando ou não com elas, sendo as pessoas com quem sempre pude contar.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto que me orientou e ajudou, com compreensão, humanidade, simplicidade, amizade e sabedoria, a guiar meus passos nessa empreitada.

Ao Dr. Renato Grimaldi e à Prof^a. Dr^a Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, que me apoiaram, tanto fornecendo os meios necessários à elaboração da minha pesquisa quanto com o conhecimento técnico necessário, além de me ajudar, por diversos meios, após o término de meus experimentos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista e à Prof^a. Dr^a. Leila Peres, pelos valiosos esclarecimentos e sugestões e pelo apoio técnico durante a realização de minha pesquisa, além da paciência em ler e corrigir minha dissertação.

À Márcia por ter me dado valiosas dicas no início de meu aprendizado sobre as membranas e ao Célio, que além de ter brigado muito, juntamente comigo, com as membranas e seu comportamento rebelde, tornou-se uma pessoa querida por seu bom humor e caráter.

À parte dos alunos e daqueles que trabalham no Laboratório de Óleos e Gorduras e com os quais me sinto colega, companheiro e que posso contar em diversos momentos.

À parte de minha família que sempre torceu por mim e esteve interessada nos avanços da minha vida, sendo pessoas com quem sempre soube poder contar.

Aos meus companheiros de casa e amigos Bruno, Rogério, Miguel, Giovanni, Eduardo e Caio.

Aos meus dois antigos amigos que sempre me ajudaram quando puderam e com quem passei por diversas situações desde a graduação, Daniel e Érika

À parte do pessoal da pós da Engenharia que sempre esteve junto comigo desde que entrei aqui e ainda permanece, e com alguns sei que sempre poderei contar, Abraão, Marcelo e Douglas e em especial Ana Carla, Lizi, Louise e Alexandre.

À única e especial Mariana, mulher e pessoa que amo, por existir, fazer parte e compartilhar a minha vida, e mostrar o que realmente importa em minha existência.

Ao Departamento de Engenharia dos Alimentos por ter me dado a oportunidade e o suporte a realização da minha pesquisa.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À Cargill pela matéria prima.

Sumário

RESUMO	XII
ABSTRACT	XIV
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. ÓLEO DE SOJA E LECITINA.....	4
2.2. MEMBRANAS	6
2.2.1. Definições	6
2.2.2. Princípios do Transporte em Membranas.....	7
2.2.2.1. Forças Motrizes do Transporte em Membranas.....	7
2.2.2.2. Transferência de massa.....	9
2.2.3. Interação membrana solvente soluto	10
2.2.4. Fatores Característicos dos Processos em Membranas	12
2.2.4.1. “Fouling”	14
2.2.5. Fatores Operacionais	16
2.2.6. Membranas Cerâmicas	18
2.3. PROCESSOS DE LIMPEZA DE MEMBRANAS SINTÉTICAS	18
2.3.1. Condições de Processos a Serem Empregadas.....	18
2.3.2. Recursos Utilizados na Restauração do Fluxo em Membranas.....	20
2.4. DIAFILTRAÇÃO	21
2.4.1. Definição e Tipos.....	21
2.4.2. Aplicação do Processo de Diafiltração	22
2.5. UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS	24
CAPÍTULO 3.....	26
MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1. EQUIPAMENTOS	26
3.1.1. Unidade de Ultrafiltração.....	26
3.1.2. Acessórios	27
3.2. MATERIAIS	28
3.2.1. Membrana.....	28

3.2.2. Solvente.....	28
3.2.3. Óleo de Soja.....	28
3.3. CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA	28
3.4. ULTRAFILTRAÇÃO	29
3.5. LIMPEZA DA MEMBRANA	29
3.6. DIAFILTRAÇÃO	31
3.7. METODOLOGIA ANALÍTICA	32
3.7.1. Teor de Fósforo: Alimentação, Retentado e Permeado	32
3.7.2. Teor de Óleo: Retentado e Permeado.....	33
3.7.3. Análise da Densidade dos Permeados	33
3.7.4. Análises da Lecitina.....	33
3.7.4.1. Matéria Insolúvel em Acetona.....	33
3.7.4.2. Acidez Titulável	33
3.7.4.3. Teor de Óleo.....	33
3.8. APLICAÇÃO DO MODELO DE RESISTÊNCIA EM SÉRIE NA AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS.....	34
CAPÍTULO 4.....	37
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA	37
4.2. ULTRAFILTRAÇÃO	39
4.2.1. Porcentagem de Óleo no Retentado e Permeado.....	39
4.2.2. Teor de Fósforo no Permeado e Retentado	40
4.2.3. Fluxo de Permeado	41
4.3. LIMPEZA DA MEMBRANA	43
4.3.1. Baixa Pressão e Elevada Velocidade Tangencial de Escoamento.....	43
4.3.2. Alta Pressão e Baixa Velocidade Tangencial de Escoamento	45
4.3.3. Pressão e Velocidade Tangencial de Escoamento Intermediárias	47
4.3.4. Válvula de Permeado Aberta, Pressão Transmembrana de 1,0bar e Velocidade Tangencial de 5,0m/s.....	48
4.4. CONCENTRAÇÕES, DIAFILTRAÇÕES E LIMPEZA DA MEMBRANA	50
4.4.1. Comportamento das Curvas de Concentração, Diafiltração e Limpeza.....	50
4.4.1.1. Dois Ciclos de Diafiltração	50
4.4.1.2. Quatro Ciclos de Diafiltração	53
4.4.2. Teor de Óleo nos Permeados das Diafiltrações.....	57
4.5. RESISTÊNCIAS AO FLUXO DE PERMEADO.....	58
4.5.1. Resistência Durante o Processo de Ultrafiltração.....	58

4.6. PROPRIEDADES DA LECITINA DE SOJA OBTIDA POR ULTRAFILTRAÇÃO.....	60
CAPÍTULO 5.....	62
CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

Índice de Figuras

Figura 1. Unidade de ultrafiltração	27
Figura 2. Fluxo de permeado de hexano puro com a velocidade tangencial de escoamento, a diferentes pressões transmembranas.....	37
Figura 3. Fluxo de permeado de hexano puro com a pressão transmembrana a diferentes velocidades tangenciais de escoamento.....	39
Figura 4. Fluxo de permeado durante as ultrafiltrações da miscela de óleo bruto de soja e hexano até fator de concentração de 3,2, a 40°C, 3,4m/s e pressão transmembrana de 1,0bar.	42
Figura 5. Recuperação do fluxo de permeado na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 0,5bar e velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s	44
Figura 6. Recuperação do fluxo de permeado na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 2,0bar e velocidade tangencial de escoamento de 1,0m/s	46
Figura 7. Recuperação do fluxo de permeado utilizando velocidade tangencial de escoamento de 3,4m/s e pressão transmembrana de 1,0bar.	48
Figura 8. Recuperação do fluxo de permeado na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 0,5bar e velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s, mantendo a válvula de permeado aberta.	50
Figura 9. Comportamento do fluxo de permeado durante o processo de concentração e dois ciclos de diafiltração	51
Figura 10. Recuperação do fluxo de permeado, após processo de concentração até F_c 9,6, e realização de dois ciclos de diafiltração, na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 0,5bar e velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s	53
Figura 11. Comportamento do fluxo de permeado durante o processo de concentração e 4 ciclos de diafiltração	55
Figura 12. Recuperação do fluxo de permeado, após processo de concentração até F_c 9,6 e realização de 4 ciclos de diafiltração, na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 0,5bar e velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s	56
Figura 13. Resistências ao fluxo de permeado durante o processo de ultrafiltração até F_c , para os 8 experimentos realizados.	59

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição do óleo de soja bruto e refinado.....	5
Tabela 2. Principais processos de separação por membranas: forças motrizes e aplicações	9
Tabela 3. Variação do fluxo de permeado em um mesmo valor de pressão transmembrana.....	38
Tabela 4. Teor de fósforo na alimentação, no permeado e no retentado do processo de ultrafiltração	40
Tabela 5. Teor médio de óleo no permeado da ultrafiltração, concentração, dois e quatro ciclos de diafiltração.....	57
Tabela 6. Insolúveis em acetona (%) de lecitinas obtidas por 4 diferentes métodos.....	60
Tabela 7. Porcentagem de ácido graxo livre de lecitinas obtidas por 4 diferentes métodos	61

Resumo

Tendo como objetivo avaliar o processo de limpeza de uma membrana cerâmica de diâmetro de poro de $0,01\mu\text{m}$, foram realizadas oito corridas de ultrafiltração com uma miscela de óleo bruto de soja e hexano de composição constante, sempre nas mesmas condições operacionais: temperatura de 40°C , pressão transmembrana de 1,0bar e velocidade tangencial de escoamento de 3,4m/s.

Após cada uma das ultrafiltrações, foi avaliada a influência dos parâmetros pressão transmembrana, velocidade tangencial de escoamento e abertura da válvula de permeado no processo de limpeza, feito apenas pela recirculação de hexano. Foi testada a associação de quatro diferentes condições de limpeza:

- baixa pressão transmembrana (0,5bar) e elevada velocidade tangencial de escoamento (5,0m/s);
- elevada pressão transmembrana (2,0bar) e baixa velocidade tangencial de escoamento (1,0m/s);
- pressão transmembrana e velocidade tangencial de escoamento intermediárias, 1,0bar e 3,4m/s, respectivamente;
- baixa pressão transmembrana (0,5bar) e elevada velocidade tangencial de escoamento (5,0m/s), mantendo sempre a válvula de permeado aberta.

A melhor condição de limpeza obtida foi a associação de baixa pressão transmembrana e elevada velocidade tangencial de escoamento que conseguiu recuperar o fluxo da membrana em aproximadamente 85 minutos. Foram calculadas as resistências intrínseca da membrana, da camada gel polarizada e do “fouling”, e foi constatado que na limpeza a própria membrana exerce a maior resistência ao fluxo de permeado, seguida pela do “fouling” e pela da camada gel polarizada.

Foram ainda explorados os processos de concentração e diafiltração, realizados em membrana cerâmica de $0,01\mu\text{m}$, na obtenção e purificação da lecitina de soja a partir dos

retentados resultantes dos processos de ultrafiltração da miscela de óleo bruto de soja e hexano. O retentado foi concentrado até um fator de concentração de 9,6 e diafiltrado, utilizando dois e quatro ciclos. A lecitina obtida teve um teor de insolúveis em acetona, respectivamente para dois e quatro ciclos de diafiltração, de 69,7 e 90,7%.

Palavras chave: degomagem, lecitina, membrana cerâmica, recuperação do fluxo, ultrafiltração.

Abstract

One of the objectives of this work was to study the cleaning process of a 0.01 μ m pore size ceramic membrane. The operational conditions used at eighth ultrafiltration process realized were 40°C of temperature and 1.0bar and 3.4m/s of transmembrane pressure and cross flow velocity.

After each ultrafiltration it have been studied the influence of transmembrane pressure, tangential flow velocity and permeate valve position on the membrane cleaning process realized by pure hexane recirculation. Four different cleaning associated conditions were tested:

- low transmembrane pressure (0.5bar) and high cross flow velocity (5.0m/s);
- high transmembrane pressure (2.0bar) and low cross flow velocity (1.0m/s);
- intermediate transmembrane pressure and cross flow velocity, 1.0bar 3.4m/s;
- low transmembrane pressure (0.5bar) and high tangential flow velocity (5.0m/s) keeping permeate valve opened.

The best condition evaluated to membrane cleaning process was the application of high cross flow velocity and low transmembrane pressure that have been recovered the original flux, took with pure hexane, in 85 minutes. The intrinsic membrane resistance, fouling resistance and polarized gel layer resistance were calculated and was concluded that the major resistance to permeate flux was the intrinsic membrane resistance followed by fouling resistance and polarized gel layer resistance.

Concentration and diafiltration process in 0.01 μ m pore size ceramic membrane have been studied in extraction and purification of soybean lecithin from ultrafiltrations retentate. The retentate had concentrated until a concentration factor of 3 and diafiltrated using two and four cycles. The soybean lecithin purified using two and four diafiltrations cycles result in an acetone insoluble matter of 69.7 and 90.7% respectively.

Key words: degumming, lecithin, ceramic membrane, flux recover, ultrafiltration

Capítulo 1

Introdução

A soja e seus derivados possuem uma grande importância sob o ponto de vista nutricional, econômico e tecnológico. Nutricionalmente a soja é uma importante fonte de lipídeos e proteínas, que podem ser usados na produção de uma ampla variedade de alimentos. Sob o ponto de vista tecnológico podem ser extraídos da soja derivados que tem aplicações como agente lubrificante, espalhante, emulsificante, fonte de energia, entre outras. Economicamente a soja é um dos grãos mais consumidos mundialmente, sendo o Brasil um de seus maiores exportadores, o que a configura como uma importante fonte de divisas ao país.

O óleo de soja, que é o principal derivado da soja, necessita passar por uma série de etapas que visam a melhoria de suas características sensoriais bem como o aumento de sua estabilidade química, diminuindo a velocidade de reações degradativas como a oxidação. Dentre os processos químicos e físicos pelos quais o óleo de soja tem que ser submetido para adquirir valor comercial podem ser citados como os principais a degomagem, a desacidificação, a desodorização e o branqueamento. Como principais inconvenientes resultantes dessas etapas de processamento podem ser citados a necessidade de uma elevada variedade de equipamentos, o alto consumo energético e a geração de uma grande quantidade de resíduos industriais.

A aplicação da tecnologia de membranas vem se destacando como uma alternativa às etapas do processo de refino do óleo de soja. Apesar de um maior investimento inicial o uso dessa tecnologia apresenta como vantagens a diminuição da quantidade de equipamentos necessários, menor consumo energético, menor consumo de produtos químicos, a produção de um menor volume de efluentes. Essas vantagens, além de a longo prazo compensarem os investimentos iniciais, vem ao encontro da tendência cada vez mais difundida do uso de tecnologias e processos que venham a causar um menor impacto ambiental.

A degomagem é a etapa do processamento do óleo de soja no qual o uso da tecnologia de membranas vem se apresentado como alternativa mais eficiente, ao mesmo tempo que vem se desenvolvendo de forma mais rápida. A produção de membranas resistentes a solvente orgânicos, que são largamente empregados na indústria de processamento de óleo, foi a principal contribuição para a viabilidade da aplicação dessa tecnologia. Outro fator que contribui de maneira decisiva para a aplicação em larga escala desse tipo de tecnologia são os estudos que visam a otimização quantitativa e qualitativa do processo de degomagem por meio de ultrafiltração.

Na etapa de degomagem por ultrafiltração é extraída a lecitina de soja que é um conjunto de compostos orgânicos ricos em fósforo, os fosfolipídios, que estão presentes em grandes quantidades nas células vivas e possuem características hidrofílicas e hidrofóbicas. Devido a essas características a lecitina possui uma importância econômica e tecnológica bastante grande sendo empregada em uma ampla variedade de indústrias, como por exemplo, as do setor alimentício, cosmético, químico e farmacêutico. Visando o aproveitamento da lecitina extraída nessa etapa, torna-se necessário o estudo mais aprofundado de técnicas de concentração e purificação da mesma, associadas ao emprego de membranas.

A principal barreira à utilização em escala industrial da tecnologia de membranas está na rápida queda dos fluxos de permeado que frequentemente ocorre nesse tipo de processo, levando muitas vezes à inviabilidade econômica em sua aplicação. Essa diminuição é provocada por fenômenos físicos e químicos que ocorrem na superfície e no interior da membrana como a formação da camada gel polarizada e do “fouling” que levam a obstrução dos poros da membrana e a conseqüente redução do fluxo. Dentre as medidas que podem resultar numa diminuição ou retardamento da queda do fluxo de permeado, a principal delas é a remoção adequada de substâncias presentes no interior dos poros e na superfície da membrana, que pode ser feita usando uma grande variedade de agentes químicos e condições operacionais.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de padronizar um método mais eficiente para a limpeza e desobstrução dos poros de uma membrana cerâmica, a qual foi submetida a uma prévia ultrafiltração de óleo bruto de soja, apenas com o uso de hexano, de modo a viabilizar e incentivar o uso dessa tecnologia na indústria de óleos vegetais. Além disso foi estudada a aplicação da diafiltração como meio de obtenção e purificação da lecitina de soja obtida a partir do retentado da ultrafiltração e o aumento no fluxo de permeado durante este processo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Óleo de Soja e Lecitina

O óleo de soja é obtido dos grãos de soja produzidos pela *Glycina maxima*, que cresce em diversos países do mundo. A soja é nativa do leste da Ásia, onde a antiga literatura chinesa indica ter sido um importante componente de sua dieta por séculos (O'BRIEN, 1998).

Além da soja ser um importante fixador de nitrogênio no solo e possuir um preço relativamente baixo, o óleo de soja apresenta uma série de vantagens, tecnológicas e nutricionais, com relação a outros óleos vegetais (O'BRIEN, 1998; PERKINS, 1995):

- permanece líquido sob uma faixa de temperatura relativamente ampla;
- pode ser hidrogenado seletivamente sendo misturado com óleos semi-sólidos ou líquidos;
- contém em sua composição original antioxidantes naturais (tocoferóis), os quais não são completamente removidos no processo de refino;
- têm sua estabilidade prontamente elevada pelo processo de refino;
- as perdas durante o refino são bastante baixas;
- possui um elevado conteúdo de ácidos graxos essenciais;
- em seu processo de refino é extraída a lecitina de soja, composto de grande importância tecnológica e nutricional.

Os óleos vegetais brutos, dentre eles o óleo de soja, são constituídos principalmente de triacilgliceróis ou óleo neutro com outros compostos solúveis ou em suspensão. A purificação da porção neutra do óleo é o principal objetivo das etapas do processo de refino. Dentre as substâncias a serem removidas nos óleos vegetais, incluindo o óleo de soja, podem ser citados os ácidos graxos livres, os fosfolipídios, metais na forma complexada, peróxidos, pigmentos, esteróis, tocoferóis, umidade e sujeiras (O'BRIEN, 1998).

Tabela 1. Composição do óleo de soja bruto e refinado

Componentes	Óleo Bruto	Óleo Refinado
Triacilgliceróis (%)	95-97	>99
Fosfolipídios (%)	1,5-2,5	0,003-0,045
Matéria Insaponificável (%)	1,6	0,3
Fitoesteróis (%)	0,33	0,11-0,18
Tocoferóis (%)	0,15-0,21	0,01
Ácidos Graxos Livres (%)	0,014	0,01
Hidrocarbonetos (%)	0,3-0,7	<0,05
Traços de Metais:		
Ferro (mg/kg)	1-3	0,1-0,3
Cobre (mg/kg)	0,03-0,05	0,02-0,06

Fonte: (PERKINS, 1995)

Objetivando a estabilização dos óleos vegetais com relação à sedimentação e o não desenvolvimento de sabor desagradável e também para otimizar as próximas etapas de refino, os fosfolipídios e os glicolipídios devem ser removidos na etapa de degomagem. Durante esta etapa, 2% (v/v) de água são adicionadas ao óleo bruto aquecido a uma temperatura de 70°C e agitado por um período que varia de meia à uma hora. A hidratação dos fosfolipídios é acelerada pela adição de ácido fosfórico (e às vezes, ácido cítrico) à água. Após hidratados os fosfolipídios são insolúveis em óleo, sendo então separados por centrifugação, juntamente com glicolipídios e porções de triacilgliceróis, carboidratos livres, traços de esteróis, ácidos graxos livres e carotenóides (GUNSTONE ; PADLEY, 1997; STAUFFER, 1996).

Os principais fosfolipídios usualmente encontrados na lecitina bruta são fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina, fosfatidilinositol e ácido fosfatídico, acompanhados por outros fosfolipídios em menor proporção. A proporção dos fosfolipídios varia com a fonte e com os métodos de extração. Uma fonte comercial é a lecitina de soja que contém, como fosfolipídios principais, de 20 a 23% de fosfatidilcolina, 16 a 21% de fosfatidiletanolamina e de 12 a 18% fosfatidilinositol (GUNSTONE; PADLEY, 1997).

2.2. Membranas

2.2.1. Definições

Membrana é uma fase permeável ou semipermeável composta por polímeros, materiais orgânicos, inorgânicos, ou metais, que restringem o movimento de certas espécies. Essa barreira controla a taxa de transporte de diversas espécies através de sua superfície e sua aplicabilidade é definida principalmente em termos de dois fatores que são o fluxo de permeado e a retenção das espécies presentes(SCOTT, 1995).

Filtração é definida como a separação de dois ou mais componentes de uma corrente de fluidos, baseada principalmente na diferença de tamanho das partículas (CHERYAN, 1998). Nos processos de filtração o escoamento pode ser normal ou tangencial. No escoamento normal, o fluxo de solução ocorre em sentido perpendicular ao meio filtrante de modo a gerar apenas duas correntes, a de entrada e a de saída, sendo que as partículas ficam retidas na superfície do filtro. No caso de escoamento tangencial sobre a membrana, o fluxo da solução ocorre de modo paralelo à superfície da membrana sendo a corrente de entrada dividida em duas correntes diferentes, o retentado e o permeado. O permeado é a porção de fluido que passa através da membrana semipermeável enquanto o retentado é a corrente enriquecida com o soluto que não é capaz de atravessar os poros da membrana (PAULSON; WILSON; SPATZ, 1984).

No escoamento tangencial o fluido é bombeado paralelamente à superfície da membrana. Apenas uma pequena porção de fluido cruza a superfície da membrana, passando internamente à sua estrutura. Pela manutenção da velocidade através da superfície da membrana, o material nela depositado é arrastado pela ação da corrente de retentado. Deste modo, havendo pouco acúmulo de material retido na superfície da membrana, esta tem menos tendência a ser obstruída e a corrente de saída (permeado) pode ser mantida a um nível maior do que o possibilitado em um sistema semelhante, operando com escoamento cruzado (EYCAMP, 1995).

A hidrofiliicidade de um material é dada pela sua interação preferencial com a água enquanto a hidrofobicidade é a incompatibilidade de interação entre o material e a água, sendo que esta interação é feita preferencialmente com óleo e outros materiais hidrofóbicos. Quando a água entra em contato com um material hidrofílico, esta se espalha sobre o material, formando um ângulo de contato bastante pequeno com a superfície do mesmo. Por outro lado, ao entrar em contato com um material hidrofóbico, a água é repelida pelo mesmo, formando um elevado ângulo de contato com a superfície do material (CHERYAN, 1998).

2.2.2. Princípios do Transporte em Membranas

2.2.2.1. Forças Motrizes do Transporte em Membranas

A separação e concentração de materiais por meio de membranas são classificados como métodos de separação por porosidade e método por carregamento. Nos métodos por porosidade o transporte e separação de materiais são conseguidos devido à diferença de pressão e concentração entre as forças motrizes através das membranas e seus poros. Nos métodos por carregamento, o transporte e a seletividade do material, são dependentes do potencial elétrico, diferença na concentração, e a energia conjugada como a força eletromotriz de função carregadora na membrana. A osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração, diálise, separação gasosa e pervaporação são associadas com o método de transporte por porosidade enquanto a eletrodíálise, eletrólise e transporte ativo são associados com o método por carregamento (URAGAMI, 1992).

Os processos de separação por membranas são resultados de diferença nas taxas de transporte de espécies químicas através da interface da membrana. As taxas de transporte são determinadas por uma força motriz ou forças agindo sobre os compostos individuais de uma solução, bem como a mobilidade e a concentração dos mesmos na interface. A mobilidade do soluto é determinada principalmente pelo tamanho de sua molécula e a estrutura do material da interface da membrana, enquanto a concentração do soluto na

interface é determinada pela afinidade química com o material constituinte da membrana, o tamanho do soluto e a estrutura da membrana. (PORTER, 1990).

Além da temperatura, que apresenta importância como força motriz de separação de espécies químicas nos processos de destilação em membranas, as forças que provocam um significativo fluxo de matéria, possuindo assim importância prática nos processos de separação por membranas, são pressão hidrostática, concentração e diferença de potencial elétrico. Essas forças podem também levar à separação de espécies químicas e agem nas seguintes condições:

- a diferença de pressão hidrostática entre duas fases separadas por uma membrana leva a separação de espécies químicas quando a permeabilidade hidrodinâmica da membrana é diferente para diferentes componentes;
- a diferença de concentração entre duas fases separadas por uma membrana leva a separação de várias espécies químicas quando a difusividade e a concentração de várias espécies químicas na membrana são diferentes para diferentes componentes;
- a diferença no potencial elétrico entre as duas fases separadas por uma membrana leva a separação de várias espécies químicas quando partículas de diferentes cargas mostram diferentes mobilidades e concentrações na membrana (PORTER, 1990).

Tabela 2. Principais processos de separação por membranas: forças motrizes e aplicações

Processo	Força Motriz	Retentado	Permeado
Diálise	Diferença de Concentração	Grandes moléculas, solvente	Pequenas moléculas, solvente
Microfiltração	Diferença de Pressão	Partículas suspensas, solvente	Solutos dissolvidos, solvente
Ultrafiltração	Diferença de Pressão	Grandes moléculas, solvente	Pequenas moléculas, solvente
Nanofiltração	Diferença de Pressão	Pequenas moléculas, sais divalentes, ácidos dissociados, solvente	Íons monovalentes, ácidos não dissociados, solvente
Osmose Reversa	Diferença de Pressão	Todos solutos, solvente	solvente
Eletrodíálise	Diferença de Potencial Elétrico	Solutos não iônicos, solvente	Solutos ionizados, solvente
Pervaporação	Diferença de Pressão	Moléculas voláteis, solvente	Pequenas moléculas voláteis, solvente

Fonte: (Cheryan, 1998)

2.2.2.2. Transferência de massa

Considerando um processo de filtração tangencial, o fluido que passa acima da superfície da membrana, apresenta uma velocidade muito maior que aquele que passa através da membrana. O fluido movendo perpendicularmente à membrana carrega com ele material que não irá passar através da membrana. O material irá se acumular na superfície da membrana, como no caso da filtração tangencial, mas a velocidade da corrente de fluido paralela à membrana terá a tendência de dispersar o material acumulado. O fluxo de permeado é inversamente relacionado à quantidade de material acumulado na superfície da membrana, enquanto a taxa de material redisperso é uma função da diferença de concentração entre a superfície da membrana e a corrente de escoamento (EYCAMP, 1995).

A grande maioria dos processos de ultrafiltração e microfiltração tangencial operam em um regime turbulento. Pode ser considerado que a velocidade tangencial do fluido na parede da membrana é sempre zero e que é no espaço da camada limite o local onde ocorrem 99% da transferência de massa. Fora da camada limite hidrodinâmica é possível

assumir que o perfil da velocidade de escoamento é uniforme e fora da camada limite de transferência de massa a concentração de soluto na corrente de escoamento é uniforme (EYCAMP, 1995).

Pode se considerar que a maioria dos processos de escoamento tangencial em membranas ocorre em estado estacionário para os casos de aplicação prática, sendo que alguns sistemas de membranas funcionam por períodos de até alguns meses sem queda significativa do fluxo. Desse modo é aceitável assumir que a taxa de material que fica retido na membrana é a mesma que a taxa de material disperso, já presente em sua superfície, pela ação da corrente de retentado (EYCAMP, 1995).

2.2.3. Interação membrana solvente soluto

As partículas trazidas para a vizinhança da membrana por convecção podem interagir com a membrana por adsorção ou através do bloqueio físico dos poros, agindo de modo superficial ou interno aos poros ou então ficarem ligadas a outras partículas na camada gel polarizada. À concentrações suficientemente elevadas, essas partículas podem formar uma torta na superfície da membrana. Caso as forças repulsivas sejam fracas ou as forças convectivas sejam fortes, as partículas podem se ligar em uma camada estruturada de modo reversível ou irreversível (CHEN *et al.*, 1997).

O processo de microfiltração é empregado para rejeitar partículas na faixa de 0,05 a 10 μ m enquanto a ultrafiltração rejeita partícula da ordem 1 a 50nm. O transporte de solvente, realizado por convecção, é diretamente proporcional à pressão transmembrana aplicada, podendo ser descrito, por entre outros modelos, o de Hagen-Poiseuille. A resistência da membrana é relativamente baixa sendo que os fluxos de solvente geralmente são maiores que 500L/m²hbar na microfiltração, e situam-se na faixa de 100 a 500L/m²hbar para a ultrafiltração (MULDER, 1995).

A adsorção ocorre tão logo a superfície da membrana esteja em contato com a solução (macromolecular), quando as moléculas de soluto irão adsorver na superfície da

membrana devido às interações físico químicas como, por exemplo, interações hidrofóbicas (forças de dispersão), interações polares (dipolo-dipolo e dipolo induzido) e transferência de cargas. A natureza do material da membrana, o tipo de soluto, a concentração de soluto, as forças iônicas e o pH são parâmetros que determinam a extensão da adsorção (MULDER, 1995).

A relação entre o tipo de solvente, polar ou não polar, e o tipo de membrana, hidrofílica ou hidrofóbica, utilizados em processos de separação deve ser cuidadosamente analisada. Solventes polares têm fluxo significativamente maior (8 a 10 vezes) do que solventes apolares em processos realizados em membranas hidrofílicas. Por sua vez, os solventes apolares apresentam um fluxo de 2 a 4 vezes maior que os solventes polares em membranas hidrofóbicas. Como exemplos podem ser citados os valores obtidos para a passagem de metanol (polar) e hexano (apolar), a 13bar de pressão, por uma membrana hidrofílica, resultando em fluxos respectivamente de $18\text{L/m}^2\text{h}$ e $2,52\text{L/m}^2\text{h}$. Por outro lado foi observado, para os mesmos compostos e a mesma pressão, que quando realizou se o processo em uma membrana hidrofóbica os fluxos obtidos foram de respectivamente $10,8\text{L/m}^2\text{h}$ e $21,6\text{L/m}^2\text{h}$ para metanol e hexano (BHANUSHALI *et al.*, 2001).

Nos processos de separação por membranas fica bastante evidente a importância do efeito das possíveis associações entre o soluto, o solvente e o material da membrana. Pode ser observado no caso da retenção de Sudan IV, um composto orgânico de massa molecular igual a 384 em cuja molécula estão presentes 4 anéis aromáticos, que sua rejeição por uma membrana hidrofóbica foi de 25% e 10% quando dissolvido respectivamente em n-hexano, submetido a uma pressão de 15bar, e metanol, a 20bar. Sob as mesmas condições, foi realizada a passagem das duas soluções, por uma membrana hidrofílica, obtendo-se os valores de rejeição de 86% para o composto presente na solução de metanol e 43% na solução de n-hexano (BHANUSHALI; KLOOS; BHATTACHARYYA, 2002).

A interação entre os fatores massa molecular do soluto e rejeição pela membrana pode ser observada através dos resultados obtidos na análise da rejeição de triacilgliceróis presentes em solução de n-hexano, onde para massas moleculares mais elevados foram

obtidas porcentagens de rejeição maiores. Pode-se citar como exemplo, que a uma mesma pressão e temperatura, os valores de rejeição foram 92 e 72% para respectivamente triacilgliceróis de massa molecular igual a 807 e 554 (BHANUSHALI; KLOOS; BHATTACHARYYA, 2002).

Estudando a interação entre três diferentes membranas, duas de polímeros sintéticos e uma celulósica, e soluções contendo diferentes concentrações de dextrana, foi avaliada a redução relativa de fluxo de água, dada em porcentagem, pela diferença entre o fluxo antes e depois da adsorção dividida pelo fluxo antes da adsorção. No caso das membranas poliméricas, SG-PES e GR-PES, foram observadas reduções de fluxo da ordem de 4 a 12% e 11 a 15% respectivamente, enquanto para a membrana celulósica não foi observada uma redução significativa do fluxo, indicando uma significativa adsorção de dextrana na superfície de membranas feitas de polímeros sintéticos mais hidrofóbicos. As diferenças significativas na redução de fluxo para as membranas de polímeros sintéticos se deve a diferença nas características da superfície da membrana (SUSANTO; ULBRITCH, 2005).

No processo de separação por membrana realizado em uma mistura de óleo de soja e hexano pode se observar que a diminuição do diâmetro de poro da membrana leva a uma maior eficiência. Tendo o hexano uma menor viscosidade, uma menor massa molecular, um menor volume molar e um menor diâmetro molecular com relação ao óleo de soja, ele apresenta uma difusividade muito maior do que o óleo. A diminuição do diâmetro de poro da membrana leva a um aumento na diferença entre as difusividades dos dois compostos sendo máxima para o menor diâmetro de poro analisado, alcançando uma razão de difusividade respectivamente entre o hexano e o óleo de 26,8 (WU; LEE, 1999).

2.2.4. Fatores Característicos dos Processos em Membranas

Nos primeiros minutos de um processo de ultrafiltração ocorre uma queda inicial bastante acentuada no fluxo de permeado, sendo esta devido principalmente à polarização da concentração. Essa polarização, que é basicamente uma função das condições hidrodinâmicas do processo, cresce de maneira bastante rápida até a consequente formação

da camada gel polarizada. Numa segunda etapa, embora de maneira um pouco mais lenta, o fluxo continua a diminuir devido ao efeito das interações entre o material que compõe a membrana e o soluto, processo esse chamado de "fouling". Numa terceira etapa, quando o processo atinge um estado quase estacionário, ocorre uma fase onde o fluxo diminui de maneira bastante lenta devido à deposição de partícula e à consolidação do "fouling" (MARSHAL; DAUFIN, 1995).

A polarização da concentração ocorre quando hidrocolóides, macromoléculas (proteínas) ou outras partículas de grandes dimensões, se comparadas com o diâmetro de poro da membrana, são rejeitadas e passam a se acumular na superfície da mesma. Esse acúmulo pode provocar um aumento na resistência à passagem do solvente bem como levar a uma maior pressão osmótica local. No caso da pressão transmembrana e a concentração de soluto na corrente de alimentação serem grandes o suficiente, a concentração de partículas pode aumentar até se precipitar em uma camada de "gel", conhecida como camada gel polarizada, que funcionará como uma "segunda membrana". O escoamento de soluto para a superfície da membrana devido à convecção será balanceado pelo fluxo de soluto passando através da mesma mais o escoamento difusivo originado em sua superfície devido a diferença de concentração com a corrente de alimentação. As condições de estado estacionário são alcançadas quando o transporte convectivo de soluto para a membrana é igual a soma do escoamento do permeado mais o transporte difusivo do soluto no sentido contrário ao fluxo de permeado. Muitas tentativas de explicar a transferência de massa na camada gel polarizada foram feitas, sendo a mais popular a que se baseia na teoria de filme onde se assume a presença de uma camada limite de determinada espessura, onde ocorre a difusão de soluto da superfície da membrana para a corrente de alimentação (CHERYAN, 1998; PORTER, 1990; MULDER, 1995; MATSUURA, 1994).

"Fouling" é um fenômeno no qual a membrana adsorve ou interage de alguma maneira com o soluto da corrente de alimentação, resultando numa diminuição do fluxo e/ou aumento da rejeição de soluto pela membrana. Ao contrário da camada gel polarizada o "fouling" geralmente não é reversível nem dependente do tempo. Como resultado da

interação entre a membrana e diversos solutos presentes na solução, ou até mesmo entre solutos adsorvidos na membrana e solutos presentes na corrente de alimentação, o “fouling” pode ser resultado de três fatores principais, ou da interação entre eles: as propriedades do material constituinte da membrana, as propriedades do soluto e os parâmetros operacionais (CHERYAN, 1998).

A polarização da concentração pode facilitar o fouling irreversível da membrana por alterar a interação entre o solvente, o soluto e a membrana. A chave para se entender o fenômeno do “fouling” está na constituição química da estrutura da membrana, na interação entre soluto e membrana e na interação entre moléculas de soluto presentes. Em particular a interação entre membrana e soluto irá determinar o fouling formado pela adsorção do soluto na superfície da membrana (SUSANTO & ULBRITCH, 2005).

Os modos como os poros são bloqueados apresentam-se como uma função do tamanho e forma do soluto em relação a distribuição do tamanho dos poros da membrana. O bloqueio completo dos poros ocorre quando as partículas que se depositam na superfície da membrana são maiores que o tamanho dos poros da mesma, obstruindo completamente os poros, sendo que o efeito na transferência de massa devido a redução da área de permeação da membrana depende da velocidade tangencial de escoamento que pode levar ao aumento da pressão transmembrana aplicada. O bloqueio parcial dos poros ocorre quando macromoléculas sozinhas ou agrupadas selam de modo parcial os poros, podendo ocorrer a formação de torta na superfície da membrana, aumentando a resistência à permeação. O bloqueio interno dos poros acontece quando espécies químicas são depositadas ou adsorvidas no interior dos poros da membrana, reduzindo o volume disponível à passagem de permeado (GIORNO *et al.*, 1998).

2.2.4.1. “Fouling”

Costa, Pinho e Elemelech (2006), estudando os mecanismos de “fouling” em ultrafiltração por matéria orgânica natural, observaram que, nos estágios iniciais de filtração, as membranas de ultrafiltração mais permeáveis tiveram uma diminuição no fluxo

um pouco mais rápida do que membranas de menor porosidade, quando operando sob o mesmo fluxo inicial de permeado. No caso das duas membranas de acetato de celulose, uma de 10nm e outra de 2nm de diâmetro de poro, observou-se que o “fouling” foi o mecanismo dominante em relação ao bloqueio dos poros da membrana, no início do processo de ultrafiltração. No caso de ultrafiltrações mais longas, há uma transição no mecanismo de bloqueio de poro de “fouling” para a formação de uma torta bloqueando os poros da membrana. Esta transição ocorre primeiramente na membrana mais permeável, indicando que a matéria orgânica natural coloidal bloqueia primeiramente os poros da membrana de maior porosidade.

Sridang *et al.* (2006), estudando a filtração de suspensão de partículas orgânicas e inorgânicas em uma membrana celulósica de diâmetro de poro de 0,05µm, observaram que o coeficiente de resistência de suspensões minerais foram muito menores do que aqueles proporcionados por suspensões orgânicas na mesma concentração. Concluíram que o “fouling” ocorre devido a interação de elementos solúveis presentes na suspensão com a matriz da membrana e devido a presença de elementos particulados na suspensão.

Pryananda e Chen (2006), avaliando o declínio do fluxo de permeado na ultrafiltração de uma mistura de ácido graxo e proteína em uma membrana de polietersulfona de massa molecular de corte de 30000Da, verificaram que a baixo valor de pH ocorreu um aumento do “fouling” pela presença de albumina de soro bovino, embora não tenha ocorrido um grande declínio no fluxo de permeado. Em níveis de até 85% de saturação com albumina de soro bovino, a diafiltração de ácidos graxos não mostrou um severo declínio no fluxo de permeado com relação ao nível de retenção.

Pagliari *et al.* (2007) trabalhando com membranas PVDF de massa molecular de corte de aproximadamente 6000Da, na degomagem de óleo bruto de girassol e soja, verificaram que o “fouling” é um fenômeno que leva a uma redução de fluxo que chega a alcançar até 50% para o caso do óleo de soja. O aumento da temperatura do processo leva a uma clara diminuição no “fouling”, sendo esse efeito mais pronunciado na ultrafiltração de óleo de girassol devido a uma maior solubilização da cera presente neste óleo. O aumento

da pressão transmembrana aumentou o “fouling” das membranas utilizadas para ambos os óleos.

2.2.5. Fatores Operacionais

Assumindo que simultaneamente à passagem do fluido pela membrana não esteja ocorrendo “fouling”, que acontece, entre outros fatores, devido à precipitação de sais, gelatinização de amido ou desnaturação de proteínas, o aumento da temperatura leva ao aumento do fluxo de permeado através da membrana devido ao efeito desse fator sobre a densidade e viscosidade do fluido, além de aumentar a difusividade da das partículas através da membrana (CHERYAN, 1998).

O aumento na concentração da solução na alimentação leva a um aumento de pressão osmótica o que resulta numa diminuição no fluxo líquido de solvente através da membrana no sentido do permeado. Além disso, concentrações maiores de soluto provocam um aumento da viscosidade da solução o que leva a uma diminuição do fluxo através da membrana. Solutos de dimensão e pesos moleculares muito reduzidos, quando presentes de maneira altamente concentrada em soluções, podem vir a obstruir os poros da membrana, diminuindo assim o fluxo através da mesma (SATYANARAYANA; BHATTACHARYA, 2000).

O aumento da pressão, em processos utilizando membranas, resulta em uma maior taxa convectiva de transporte de soluto para a superfície da membrana, aumentando a concentração do mesmo na interface, o que vem provocar um aumento da difusividade do solvente em sentido oposto ao qual a pressão de processo atua, diminuindo o fluxo de permeado (PORTER, 1990).

A partir de uma pressão suficientemente elevada, o fluxo de permeado torna-se independente da mesma, sendo este o fluxo crítico do processo. A presença de uma camada de partículas retidas e compactadas na superfície da membrana, leva a manutenção de uma queda de pressão constante na camada gel polarizada, sendo esta a pressão crítica do

sistema. Considerando a espessura da camada retida na superfície da membrana muito pequena em relação ao diâmetro do canal de retentado, pode-se desprezar o seu efeito com relação as condições hidráulicas de escoamento, e desse modo o escoamento na sua superfície pode ser dado como zero, caracterizando deste modo o fluxo crítico (SONG, 1998).

Ao se aplicar uma vazão que resulte em um fluxo menor que o crítico, a pressão transmembrana rapidamente se estabiliza em um novo nível. Por outro lado, quando é alcançado um fluxo maior que o crítico, a pressão transmembrana diminui de modo bastante lento quando o fluxo é diminuído novamente e até mesmo quando é reduzido a valores bem abaixo do crítico, a pressão transmembrana não volta a se estabilizar. Este comportamento da pressão transmembrana com o fluxo mostra que a camada gel polarizada formada em valores acima do fluxo crítico começa a ser consolidada em uma estrutura resistente a redispersão (CHEN *et al.*, 1997).

O tempo requerido para o processo de ultrafiltração atingir o estado estacionário diminui com o aumento da velocidade de escoamento, enquanto o fluxo de permeado, com o processo já em estado estacionário, aumenta com o aumento da velocidade do fluido. O aumento da velocidade tangencial pode também diminuir o acúmulo de soluto na superfície da membrana e desse modo aumentar o fluxo de permeado (CHENG; LIN, 2004).

Um processo de filtração em membrana pode ser conduzido por um longo tempo, sem que seja verificada uma alteração significativa no fluxo de permeado, desde que seja realizado a uma baixa pressão de modo a não se alcançar o fluxo crítico. Ao aumentar a pressão de trabalho, pode-se aumentar a formação do “fouling”, provocando um rápido declínio do fluxo de permeado (FIELD *et al.*, 1995).

2.2.6. Membranas Cerâmicas

As membranas inorgânicas podem ser descritas como um material de porosidade assimétrica formado por um suporte macroporoso com sucessivas finas camadas de material depositadas sobre ele, sendo que o mesmo proporciona a resistência mecânica para o meio. As propriedades de transporte (permeação e eficiência de separação) dos sistemas de membranas inorgânicas dependem, em grande parte de fatores microestruturais (formato do poro, tamanho, tortuosidade, entre outros) tanto quanto a arquitetura da membrana (COT *et al.*, 2000).

As membranas cerâmicas e inorgânicas, com algumas exceções, se apresentam com uma configuração tubular, possuindo um ou vários canais. Os elementos multicanais, em sua maioria, podem conter de 7 a 37 canais circulares individuais. Em geral, o diâmetro individual dos canais varia de 2 a 6mm, enquanto o comprimento se situa na faixa de 0,8 a 1,2m (CHERYAN, 1998).

Dentre os principais aspectos positivos presentes nas membranas cerâmicas, podem ser citados uma elevada resistência a ataques químicos, uma grande faixa de temperatura de atuação podendo alcançar até 350°C, a tolerância a valores de pH extremos, um elevado tempo de vida útil chegando até a 14 anos e a capacidade de realização de “backflushing” (CHERYAN, 1998).

2.3. Processos de Limpeza de Membranas Sintéticas

2.3.1. Condições de Processos a Serem Empregadas

A limpeza de membranas sintéticas envolve interações físicas e químicas. Essas interações incluem tanto as reações químicas entre o agente de limpeza e as partículas responsáveis pelo “fouling”, quanto à transferência de massa da espécie responsável pela desobstrução da membrana, presente na solução de limpeza, para a “camada” responsável pelo “fouling” e das partículas que obstruem os poros da membrana desta camada para a solução de limpeza. A limpeza efetiva irá ocorrer apenas quando se consegue as interações

físicas e químicas entre os agentes de limpeza e os responsáveis pela obstrução da membrana (ANG; LEE; ELIMELECH, 2006).

Depois de escolhidos os parâmetros mais adequados, que vão desde a escolha do tipo de membrana até as condições operacionais, para se realizar o processo de ultrafiltração em membranas, deve-se, como meio de reduzir o efeito do “fouling” e consequentemente otimizar o fluxo de permeado, realizar a limpeza periódica da mesma. Essa frequência de limpeza deve ser estimada através de um estudo sistemático sendo que a escolha do melhor método dependerá principalmente da configuração da membrana, da resistência química e o tipo de material adsorvido (MULDER, 1995).

O material constituinte da membrana determina o agente de limpeza a ser utilizado, bem como sua eficiência. Enquanto as membranas celulósicas são muito sensíveis a pH e temperaturas extremos, as membranas poliméricas a base de polisulfona e polietersulfona são mais sensíveis à exposição ao cloro. Por outro lado, as membranas cerâmicas são bastante resistentes ao cloro, a ácidos e bases, a altas temperaturas, solventes orgânicos e mais uma série de compostos químicos (CHERYAN, 1998).

As soluções de limpeza devem ser bombeadas preferivelmente através do sistema sob escoamento turbulento, com altas velocidades lineares e elevadas taxas de deformação, bem como às mais baixas pressões de processo possíveis. Em muitos casos deve-se realizar a passagem do solvente no sentido contrário ao utilizado nos processo de separação, isto é no sentido do permeado para o retentado, sendo este método conhecido como retrolavagem (CHERYAN, 1998).

As temperaturas a serem utilizadas devem ser as mais altas possíveis, limitadas segundo o solvente utilizado bem como pela resistência da membrana, pois quanto maior a temperatura maior a solubilização. Na remoção de óleos e gorduras devem ser empregadas temperaturas superiores a temperatura de fusão dos mesmos, temperaturas por volta de 55 a 60°C (CHERYAN, 1998).

2.3.2. Recursos Utilizados na Restauração do Fluxo em Membranas

Smith *et al.* (2006) estudando o efeito da retrolavagem na manutenção do fluxo em sistema de membranas concluíram que a realização desse procedimento, durante o processo de filtração em membranas, pode remover de modo eficiente a maior parte dos compostos responsáveis pelo “fouling” reversível da membrana diminuindo a pressão de trabalho da mesma e aumentando o fluxo de permeado.

Cakl *et al.* (2000) analisaram os efeitos da retrolavagem na restauração do fluxo de permeado no processo de microfiltração de uma emulsão de óleo em membrana cerâmica. Os resultados demonstraram que a retrolavagem pode manter o fluxo de permeado próximo a um valor adequado por um longo período. Observou-se que o efeito da retrolavagem foi mais significativo com uma duração do “backpulsing” mais curta, uma diferença de pressão transmembrana mais elevada e uma velocidade do retentado mais baixa. A magnitude do efeito da diferença da pressão transmembrana no fluxo reverso provocou um efeito pouco significativo.

Gan *et al.* (1999) estudaram a otimização do processo de limpeza em membranas cerâmicas utilizadas previamente na filtração de cerveja, já com o “fouling” estabelecido. Os experimentos de limpeza foram realizados a uma pressão transmembrana de 0,2bar e uma velocidade de escoamento de 2m/s. Ao se utilizar a retrolavagem foi possível obter um aumento substancial do fluxo depois de 8 minutos de enxágue, sugerindo uma remoção parcial de material da membrana. O aumento da temperatura teve um impacto significativo na limpeza completa da membrana bem como na recuperação do fluxo inicial da mesma, sendo que o valor de restauração do fluxo a uma temperatura de 80°C foi cerca de 20% maior que a uma temperatura de 22°C, enquanto o aumento da temperatura de 40°C para 80°C levou a uma diminuição do tempo de limpeza de 26 para 11 minutos.

Cabero, Riera e Álvarez (1999) avaliaram a influência da limpeza, feita através do uso de água de torneira, na remoção resíduos proteicos de uma membrana cerâmica com o “fouling” previamente estabelecido. Foram comparados os processos de enxágue com e

sem reciclagem de água, sendo obtida uma maior eficiência na remoção de resíduos para o processo realizado sem a recirculação da água, fato esse explicado pela redeposição das partículas presentes na água recirculada. A eficiência do processo de enxágue realizado a 50°C foi maior que no processo a 20°C pois a água apresenta um maior poder de solubilização a temperaturas mais elevadas. Variando a pressão transmembrana, de 0,05MPa a 0,3MPa, e mantendo-se a temperatura e a velocidade constante, foi verificado que a maior eficiência de enxágue ocorreu a uma pressão de 0,15MPa enquanto as menores eficiências foram obtidas para os valores extremos de pressão.

2.4. Diafiltração

2.4.1. Definição e Tipos

A diafiltração é um processo que consiste na adição de solvente ao retentado e a contínua eliminação de espécies químicas de menor massa molecular, juntamente com o solvente, devido à permeação através da membrana. Esse processo visa diminuir a viscosidade da solução, facilitando assim seu bombeamento bem como aumentando a eficiência na purificação do retentado através do arraste de substâncias permeáveis presentes no mesmo. Além disso, a adição de solvente puro ao retentado evita a excessiva concentração do retentado, que por sua vez provoca um aumento no efeito da concentração da polarização e na formação do “fouling”, provocando uma diminuição no fluxo de permeado (CHERYAN, 1998; AIMAR,1993).

O processo de diafiltração pode ser realizado de modo contínuo ou descontínuo. A diafiltração descontínua é feita até ser atingido um determinado volume de solução permeada, quando então o processo é parado, sendo adicionado solvente puro ao retentado até se atingir o volume inicial, quando então é iniciado um novo ciclo. A diafiltração contínua é feita sem alteração no volume de retentado pois é adicionado solvente ao retentado a uma mesma taxa que sai permeado do sistema (CHERYAN, 1998).

Um processo de diafiltração contínua envolve primeiramente um processo de ultrafiltração até a redução do volume da solução e o aumento da concentração do macrossoluto a ser retido. A diafiltração contínua, realizada a volume e concentração de macrossolutos constantes, reduz a concentração de microsolutos presentes na solução. Adicionalmente, pode ser feita uma nova redução de volume da solução, através da permeação de solvente, aumentando deste modo a concentração de macrossolutos (FOLEY; GARCIA, 2000).

2.4.2. Aplicação do Processo de Diafiltração

Martinez-Ferez, Guadix e Guadix (2006), estudando a recuperação de oligossacarídeos do leite de cabra através do uso de membrana cerâmica no processo de diafiltração conseguiram recuperar mais de 80% da fração de oligossacarídeo presente na gordura do leite de cabra. Numa primeira etapa, operando com uma diafiltração continua para quatro “diavolumes” com uma membrana cerâmica tubular de massa molecular de corte de 50kDa, reteve 94% de proteína enquanto oligossacarídeo e lactose permearam livremente. Num segundo passo, usando uma membrana cerâmica de massa molecular de corte de 1 kDa, 94% da lactose foi permeada depois de 3 “diavolumes” sendo o oligossacarídeo recuperado no retentado. Sendo um diavolume uma quantidade de solvente igual ao volume de retentado a ser adicionada ao mesmo e posteriormente permeada para a realização de um ciclo de diafiltração.

Cheang e Zydney (2004), avaliaram dois diferentes processos de diafiltração para purificar α -lactoalbumina e β -lactoglobulina de isolado proteico de soro. A purificação foi feita através da remoção das partículas mais permeáveis do retentado, seguindo o processo de diafiltração. No primeiro processo usaram uma membrana de massa molecular de corte de 100kDa na etapa inicial, para remover albumina do soro bovino, que foi retida pela membrana, sendo seguida pelo uso de uma membrana de massa molecular de corte de 30kDa que separou entre α -LA, que foi permeada pela membrana, e β -LG, que foi retida. No segundo processo testado, analisaram a combinação inversa de membranas empregando primeiramente a membrana de 30kDa, que permeou a α -LA e reteve β -LG juntamente com

a albumina de soro bovino, sendo essas duas separadas quando se utilizou a membrana de 100kDa, onde a β -LG foi permeada pela membrana. No primeiro processo a purificação da α -LA foi de 95% enquanto no segundo processo foi de 85%. Já a purificação da β -LG ficou em torno de 70% para os dois processos citados.

Vikbjerg *et al.* (2006) analisaram aplicação de membranas poliméricas de ultrafiltração na remoção de ácidos graxos livres e solventes provenientes da produção de fosfatidilcolina estruturada. No processo de separação foi empregada a diafiltração descontínua, na qual o retentado foi diluído com hexano, sendo que durante cada diafiltração, pode ser observado o decréscimo do fluxo até a a adição de mais solvente, quanto então foi observado um novo aumento do fluxo de permeado. Através do processo de diafiltração foi possível aumentar a concentração entre a fosfatidilcolina e os ácidos graxos livres de 1:48 para 1:1,6 demonstrando claramente a eficiência da diafiltração na purificação de fosfatidilcolina estruturada.

Goulas *et al.* (2002) pesquisaram a nanofiltração de uma solução modelo de açúcar e uma mistura de galacto-oligossacarídeo em uma unidade de filtração tangencial. A rejeição dos componentes dos açúcares presentes nas soluções aumentou com a elevação da pressão aplicada, sendo esse efeito mais notado para compostos de massa molecular menor. A purificação usando o processo de diafiltração resultou em um rendimento de 14 a 18% para monossacarídeos, 59 a 89% para dissacarídeos e 81 a 98% para trissacarídeos (oligossacarídeos).

Kumar, Yea e Cheryan (2003), estudaram a concentração e purificação de proteína de soja através de ultrafiltração e diafiltração contínua, em uma membrana espiral (PVDF) com massa molecular de corte de 18kDa. Observaram que, durante a diafiltração, a quantidade de sólidos totais diminuiu com o aumento do volume de água adicionado. A quantidade de sólidos totais diminuiu constantemente no permeado o que é reflexo da remoção quase completa de sais e oligossacarídeos do retentado. O arraste dos sólidos do retentado aumentou a quantidade de proteína nos sólidos de soja de 50% para 62,5%.

2.5. Utilização de Membranas no Processamento de Óleos Vegetais

Iwama (1987) estudou de maneira aprofundada o processo de ultrafiltração, em uma membrana polimérica com massa molecular de corte de 20 kDa, como alternativa ao processo convencional de degomagem de óleo de soja. Obteve como resultado final um permeado de qualidade comparável ao óleo obtido pelo processo tradicional com concentração de fosfolipídio variando de 10 a 50 mg/kg e um fluxo de permeado situado numa faixa de 6 a 60L/m²h, usando uma pressão transmembrana de 0,4MPa e uma temperatura de processo de 50°C. Observou como vantagem adicional a possibilidade de fácil recuperação de lecitina.

Lin, Rhee e Koseoglu (1997) avaliaram o processo de degomagem de óleo de algodão e óleo de arroz através da utilização de membranas poliméricas com massa molecular de corte de 1000Da. Conseguiram uma redução significativa de pigmentos vermelhos e amarelos, alcançando uma rejeição de fosfolipídio de 99,56 e 98,74% respectivamente para o óleo de algodão e arroz. O fluxo de permeado também foi considerado satisfatório sendo que os valores obtidos respectivamente para óleo de arroz e algodão foram 31,54 e 26,78L/m²h.

Subramanian (1998) analisou o processo de refino de óleo de girassol e amendoim, extraídos por prensagem sem o uso de solventes orgânicos, empregando diferentes membranas poliméricas. Com relação à rejeição de fosfolipídios obtiveram-se valores variando de 52,5 a 100% e 54,5 a 100% para amendoim e girassol respectivamente. A porcentagem alcançada para a remoção de pigmentos foi, para o óleo de girassol, 77,9 e 77,8% enquanto para o óleo de amendoim essa redução alcançou valores de 75,6 e 50%, respectivamente para pigmentos de cor amarela e vermelha. A rejeição de peróxidos no processo foi de 27,5 e 41,2% para o óleo de girassol e amendoim respectivamente. Devido à permeabilidade preferencial dos tocoferóis, pois possuem baixa massa molecular e não possuem afinidade pelos fosfolipídios, eles atravessaram em elevada proporção os poros da membrana atingindo índices de rejeição negativa para esses compostos variando de -59,8% a -96,1% respectivamente para óleo de amendoim e óleo de girassol.

Garcia *et al.* (2005), estudaram a remoção de fosfolipídios de uma miscela composta por óleo bruto de girassol e hexano (30% m/m) através da utilização de filtração, comparando duas diferentes membranas tubulares de polietersulfona com pesos moleculares de corte de 4,0 e 9,0kDa. Utilizando como condições operacionais temperatura, velocidade tangencial de escoamento e pressão transmembrana igual a respectivamente 40°C, 5m/s e 0,4 a 1,2MPa, observaram que ambas as membranas apresentaram aproximadamente a mesma rejeição de fosfolipídios entre 95 e 97%, embora a membrana de 9,0kDa tenha mostrado maior fluxo de permeado, menor retenção de óleo e maior retenção de ácidos graxos livres, sendo uma possível explicação para essa menor retenção de ácidos graxos numa membrana com maior massa molecular de corte o fato da alimentação da mesma ser mais pobre em ácidos graxos livres, o que provoca um aumento na viscosidade da miscela aumentando sua rejeição.

Ochoa *et al* (2001) estudando a degomagem de miscela de óleo vegetal cru e hexano em quatro diferentes membranas poliméricas, com massa molecular de corte de 22,0, 10,0, 6,0 e 9,980kDa, alcançaram uma rejeição em fosfolipídios de 98,8, 83,6, 99,3 e 60%, respectivamente, sendo as mais altas rejeições atingidas em membranas PVDF. A resistência à formação do fouling e, conseqüentemente, a queda do fluxo de permeado com o tempo de degomagem, foi menor na membrana PVDF de 6,0kDa.

Pagliero *et al.* (2007) analisando a formação do “fouling” no processo de degomagem, realizado em óleo bruto de soja e girassol, em uma membrana polimérica de PVDF com massa molecular média de corte de aproximadamente 6,0kDa verificaram que os valores de retenção de fosfolípideos foram superiores a 95%. Observaram que o “fouling” é um importante fenômeno na redução do fluxo de permeado, podendo provocar uma redução superior a 50% no mesmo para o caso do óleo de soja. O aumento da temperatura de processo provocou uma significativa diminuição do “fouling”, especialmente para o óleo de girassol, devido à maior solubilização da cera presente no mesmo.

Capítulo 3

Material e Métodos

3.1. Equipamentos

3.1.1. Unidade de Ultrafiltração

Os processos de caracterização da membrana, degomagem e concentração da miscela do óleo bruto de soja, limpeza da membrana e diafiltração dos retentados gerados pelo processo de degomagem e concentração, foram todos realizados numa unidade piloto de ultrafiltração.

A unidade de ultrafiltração, localizada na planta piloto do Laboratório de Óleos e Gorduras, DTA, FEA, UNICAMP, é do modelo 027.06-1C1/33-0200/Al e foi montada pela Netzsch, Pomerode, Brasil. A unidade apresenta como componentes uma bomba de lóbulos de deslocamento positivo, em aço inoxidável AISI 316, pressão máxima de trabalho de 4 bar, modelo R47 AM 100, marca Netzsch, Pomerode, Brasil; um tanque de alimentação em aço inoxidável AISI 304, encamisado, com capacidade de 30 litros, com tampa; um rotâmetro (400 a 5000 L/h), calibrado para mistura de óleo de soja e hexano a 30°C, 0,8 g/cm³, 2 cP, marca Gemu, São José dos Pinhais, Brasil; um termômetro (0 a 100°C), marca Zürich, São Paulo, Brasil; dois manômetros (0 a 10 bar), marca Zürich, São Paulo, Brasil; uma válvula de controle tipo diafragma, em aço inoxidável AISI 316; válvulas borboletas sanitárias; conexões sanitárias em aço inoxidável AISI 316. Todas as válvulas e acessório com diâmetro de 1”.

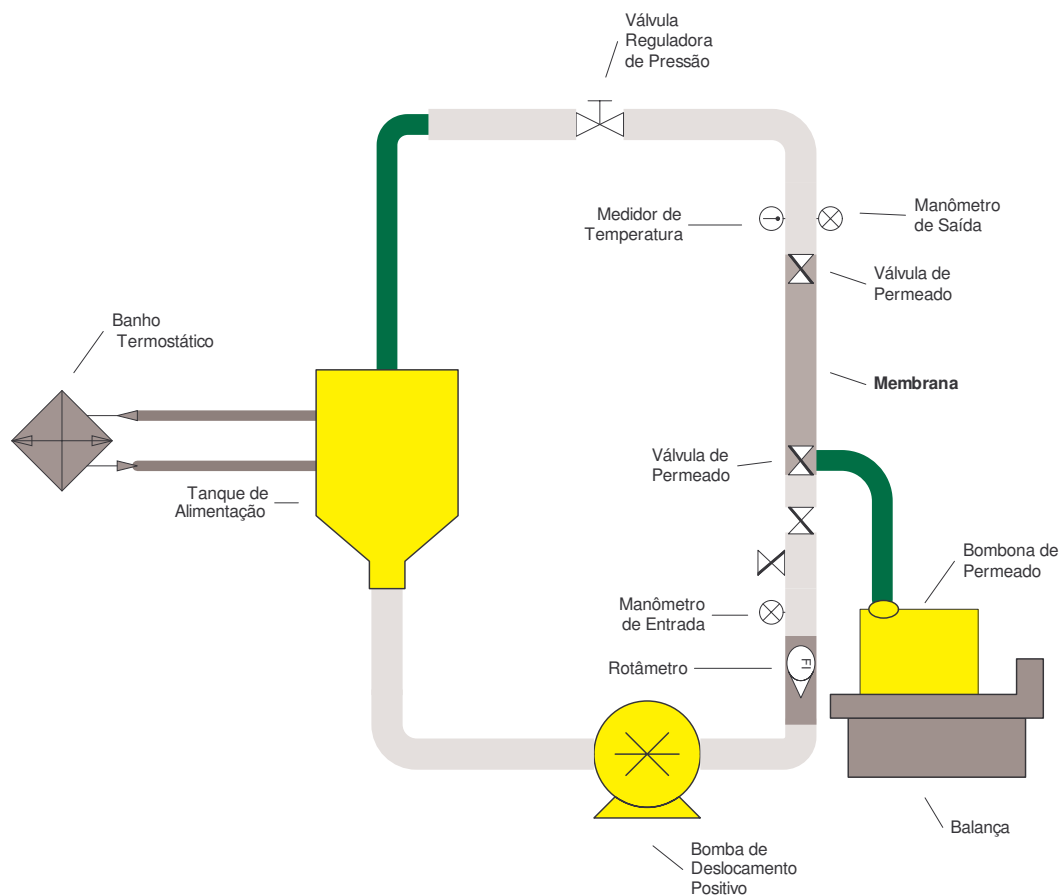


Figura 1. Esquema da unidade piloto de ultrafiltração

3.1.2. Acessórios

Como equipamentos acessórios à unidade de ultrafiltração foram utilizados:

- banho termostático, faixa de temperatura de -30 a 199°C , ligado ao tanque de alimentação, marca MGW Lauda, modelo C 20, Königshofen, Alemanha;
- balança digital, marca Marte, modelo LC 20, São Paulo, Brasil;
- cronômetro digital, marca Technos, modelo TEC 965, Manaus, Brasil.

3.2. Materiais

3.2.1. Membrana

Na unidade piloto de ultrafiltração foi utilizada uma membrana cerâmica assimétrica de alumina – Al_2O_3 (suporte e elemento filtrante), diâmetro de poro de $0,01\ \mu\text{m}$, 1 m de comprimento, área de permeação de $0,2\ \text{m}^2$, 19 canais de 3,3 mm de diâmetro cada, fornecida pela Netzsch, Selb, Alemanha.

3.2.2. Solvente

O solvente, utilizado na caracterização da membrana, formação da miscela de óleo bruto de soja e hexano, limpeza da membrana e no processo de diafiltração dos retentados, foi Hexano Pa, lote 0068, 95% de pureza, marca Allkimia, Campinas, Brasil.

3.2.3. Óleo de Soja

O óleo vegetal utilizado no processo de degomagem foi óleo bruto de soja, proveniente do mesmo lote e envasado no dia 12 de setembro de 2005, fornecido pela unidade de Mairinque, Brasil, do grupo Cargill Agrícola S/A.

3.3. Caracterização da Membrana

A membrana foi submetida à passagem de hexano puro, à diferentes condições de pressão transmembrana e velocidade tangencial de escoamento, mantendo sempre o solvente à uma temperatura de 40°C , de modo a ser possível avaliar o comportamento do fluxo de permeado com relação aos parâmetros citados.

As pressões transmebranas utilizadas na caracterização situaram-se na faixa de 0,5 a 2,5bar, obedecendo aos limites da unidade, enquanto as velocidades tangenciais de escoamento ficaram na faixa aproximada de 1,0 a 4,8m/s.

3.4. Ultrafiltração

Os processos de degomagem realizados na unidade de ultrafiltração foram feitos utilizando uma miscela composta de 9,9kg de hexano e 4,6kg de óleo bruto de soja, ficando, deste modo, com aproximadamente 32% (m/m) de óleo. A miscela foi homogeneizada na própria unidade de ultrafiltração, quando foi feito o isolamento da membrana pelo fechamento da válvula localizada na entrada de retentado, e a miscela foi recirculada pelo sistema, com o auxílio de uma mangueira, por 1 minuto.

A ultrafiltração da miscela foi feita sempre previamente a cada um dos processos de limpeza testados, resultando num total de oito corridas, sendo sempre usados os mesmos parâmetros de processo, de modo a se obter um grau semelhante de obstrução dos poros da membrana, para se avaliar a eficiência de cada uma das condições de limpeza a serem testadas. A velocidade tangencial de escoamento, a pressão transmembrana, e a temperatura utilizadas na ultrafiltração foram iguais a respectivamente 3,4m/s e 1,0bar, 40 °C sendo que o fator de concentração mássico utilizado no processo foi igual a 3,2, segundo o que é definido no item 3.8.

Durante a ultrafiltração da miscela, o permeado foi recolhido em uma bombona com capacidade volumétrica igual a 20 litros localizada sobre uma balança previamente tarada no início da corrida realizada. A massa de permeado recolhido foi registrada a intervalos regulares de tempo, sendo que nos primeiros 5 minutos o intervalo de registro foi de 0,5min, nos 25 minutos seguintes foi de 1min, e a partir daí as medições foram feitas a cada 2min, até a finalização do processo de ultrafiltração que ocorreu quando o retentado atingiu o fator de concentração mássico de 3,2.

3.5. Limpeza da Membrana

No momento em que a ultrafiltração da miscela atingiu o fator de concentração igual a 3,2, a unidade foi desligada e a válvula de permeado fechada. O retentado, presente na unidade de ultrafiltração, foi drenado através de um conjunto de 3 válvulas borboletas

localizadas na saída do tanque de alimentação, no recalque da bomba e na abaixo da entrada de retentado da membrana.

Após a drenagem da membrana, foram adicionados ao tanque de alimentação 15 litros de hexano. Visando o desmanche e o arraste da camada gel polarizada, a mangueira de saída do retentado foi desviada para um recipiente graduado, a bomba foi acionada sendo então recolhidos cerca de 3 litros de solvente contendo o material formador da camada gel polarizada.

Imediatamente após esse enxágue prévio, e mantendo a temperatura do sistema sempre por volta de 40°C durante todo o ciclo de limpeza, foram ajustadas a pressão transmembrana e a vazão para as condições padrão de leitura do fluxo de permeado, sendo a pressão transmebrana e a velocidade tangencial de escoamento igual à respectivamente 1,0bar e 3,4m/s, quando foi tomado o primeiro valor do fluxo de permeado, com um “fouling” integralmente estabelecido. Após esse procedimento, o hexano recolhido para a medição do fluxo foi devolvido ao tanque de alimentação, e a pressão transmembrana e vazão foram ajustados para as condições de limpeza a serem testadas. A partir desse ajuste, o valor de fluxo de permeado foi registrado a cada 7 minutos, sempre na condição padrão de leitura.

Após o procedimento descrito, comum aos oito ciclos de limpeza, foram testados, em duplicata, quatro diferentes métodos de desobstrução da membrana, sendo que em cada um deles, o hexano utilizado para a limpeza foi substituído, após 49 minutos de recirculação pelo sistema, por 10 litros de hexano puro, o qual foi recirculado nas mesmas condições por mais 49 minutos, mantendo a temperatura sempre constante e igual a 40°C. Através desse procedimento evitou-se, pelo menos de modo parcial, que houvesse redeposição do soluto, presente em concentração relativamente elevada, no hexano adicionado no início do processo de limpeza.

O primeiro método de limpeza testado foi o de recircular hexano pelo sistema com a válvula de permeado fechada, aplicando uma pressão transmembrana mínima de 0,5bar e

uma velocidade tangencial de escoamento máxima igual a 5,0m/s, ambas nas condições limites da unidade de ultrafiltração.

O segundo método de limpeza estudado através da recirculação do hexano pelo sistema, com a válvula de permeado fechada, aplicando uma elevada pressão transmembrana, igual a 2,0bar, e uma velocidade tangencial de escoamento do solvente, igual a 5,0m/s.

Um terceiro método de limpeza testado, mantendo a válvula de permeado fechada, foi a de recircular a solução de limpeza pelo sistema a uma velocidade tangencial de escoamento e uma pressão transmembrana intermediárias, sendo essas iguais a respectivamente 3,4m/s e 1,0 bar.

O último método de desobstrução dos poros da membrana testada foi a associação da máxima velocidade tangencial de escoamento, igual a 5,0m/s, com a mínima pressão transmembrana permitida pelo sistema, igual a 0,5bar, mantendo a válvula de permeado totalmente aberta, para permitir uma permeação contínua do solvente utilizado.

3.6. Diafiltração

Visando a obtenção da lecitina a partir dos fosfolipídios retidos na ultrafiltração do óleo bruto de soja na membrana de 0,01 μ m, foi realizada uma nova concentração dos retentados até um fator de concentração de 3,0 em relação aos retentados pré concentrados e alcançando desse modo um fator de concentração igual 9,6 quando relacionado à miscela original de óleo bruto de soja hexano. Essa nova concentração foi feita para duas porções de 18,25kg de retentado, em duas corridas diferentes. Em cada uma das corridas o permeado foi recolhido em uma "bombona" de capacidade de 20L situada sobre uma balança, ao mesmo tempo em que era pesado pela mesma, para a determinação do fator de concentração. A concentração do retentado resultou em uma massa de concentrado igual a 6,1kg.

Na primeira corrida, após atingir o fator de concentração de 9,6, em relação à miscela de óleo bruto de soja hexano, foi iniciado o processo de purificação da lecitina, até serem completados dois ciclos de diafiltração. Cada ciclo foi feito através da introdução no tanque de alimentação de uma massa de solvente igual à massa de retentado resultante do processo de concentração. Essa massa foi adicionada em quantidades médias de 0,125kg de hexano para cada 0,125kg de permeado que foi recolhido e pesado de modo imediato à sua saída pela válvula de permeado. Após serem completados dois ciclos de diafiltração, quando foram totalizados 12,2kg de hexano adicionados ao tanque de alimentação, o processo foi finalizado, sendo a unidade desligada, drenada e dado início o processo de limpeza da membrana através da recirculação de hexano a uma velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s e uma pressão transmembrana de 0,5bar, a uma temperatura de 40°C.

Na segunda corrida, após o retentado da fase de ultrafiltração atingir um fator de concentração de 9,6 em relação à miscela de óleo bruto hexano, foi iniciado o processo de diafiltração. Foram realizados um total de 4 ciclos, até serem introduzidos no sistema pelo tanque de alimentação uma massa de 24,4kg de hexano, em porções de 0,125kg de hexano para cada 0,125 kg de permeado recolhido. Ao serem finalizados os quatro ciclos de diafiltração, a unidade foi desligada, drenada e efetuado o processo de limpeza da membrana através da recirculação de hexano puro pelo sistema a uma temperatura de 40°C, velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s e uma pressão transmembrana de 0,5bar.

3.7. Metodologia Analítica

3.7.1. Teor de Fósforo: Alimentação, Retentado e Permeado

O teor de fósforo foi determinado nos óleos presentes na miscela de alimentação, no retentado e no permeado de cada corrida, sendo utilizado para este fim o método AOCS Ca 19-86 (1998).

3.7.2. Teor de Óleo: Retentado e Permeado

A proporção de óleo presente nos permeados e retentados, resultantes do processo de ultrafiltração e concentração, foi obtida através da diferença de peso das amostras analisadas, antes e depois da evaporação do solvente, em um rotaevaporador ligado a uma bomba de vácuo, a uma temperatura de 60°C, até peso constante da amostra.

3.7.3. Análise da Densidade dos Permeados

Os valores de densidade dos permeados das ultrafiltrações, usados na transformação do fluxo mássico para volumétrico no cálculo da resistência total da membrana, foram obtidos a partir de um densímetro digital, marca Anton Paar, modelo DMA-58, Áustria, localizado no laboratório EXTRAE, no Departamento de Engenharia dos Alimentos, FEA, UNICAMP.

3.7.4. Análises da Lecitina

3.7.4.1. Matéria Insolúvel em Acetona

A quantidade de matéria insolúvel em acetona presente no material dessolventizado, resultante dos ciclos de diafiltração, foi determinada pelo método AOCS Ja-4-46 (1998).

3.7.4.2. Acidez Titulável

A acidez titulável do material foi determinada pelo método AOCS Ja-6-55 (2002).

3.7.4.3. Teor de Óleo

Teor de óleo presente nos permeados resultantes dos processos de diafiltração foi obtida em rotaevaporador a uma temperatura de 60°C, de modo semelhante ao realizado para os permeados e retentados resultantes da ultrafiltração.

3.8. Aplicação do Modelo de Resistência em Série na Avaliação dos Processos

O fluxo de permeado foi dado por:

$$J = \frac{M}{tA} \quad (3.1)$$

onde: M é a massa de permeado, t é o tempo necessário para a obtenção da massa de permeado e A é a área de permeação da membrana.

A resistência total ao fluxo de permeado foi definida como:

$$R_T = R_m + R_p + R_F \quad (3.2)$$

onde: R_m , R_p , e R_F são respectivamente a resistência intrínseca da membrana, a resistência da camada gel polarizada e a resistência devido ao “fouling”.

No cálculo das resistências à passagem de fluxo de permeado foi utilizado o modelo de resistência em série, dado por:

$$J = \frac{P_{TM}}{\mu R_T} \quad (3.3)$$

onde: P_{TM} é a pressão transmembrana, μ é a viscosidade do fluido e R_T é a resistência total oferecida à passagem do fluxo de permeado.

Na determinação da resistência intrínseca da membrana, o modelo de resistência em série foi aplicado ao se passar hexano puro pelo sistema, antes de cada processo de ultrafiltração. A resistência total foi obtida a partir do último valor de fluxo de permeado

antes de ser atingido o fator de concentração desejado no processo de ultrafiltração. A resistência oferecida pelo “fouling” foi conseguida após o enxágüe da membrana, realizado com a passagem de 3 litros de solvente pela membrana, quando então foi medido o fluxo de permeado.

O fator de concentração mássica que foi usado como parâmetro de finalização dos processos de ultrafiltração e concentração da miscela, é dado por:

$$F_C = \frac{M_0}{M_R} \quad (3.4)$$

onde: M_0 e M_R são respectivamente a massa de inicial de alimentação e a massa de retentado.

O coeficiente de rejeição que foi utilizado no cálculo da rejeição dos fosfolipídios pela membrana, é dado por:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_R} \quad (3.5)$$

onde: C_P e C_R são respectivamente a concentração do componente no permeado e no retentado.

Foi usado no cálculo da viscosidade, para a obtenção da resistência total ao fluxo de permeado, valores de viscosidade de uma miscela de óleo de soja e hexano comercial (skellysolve B). A equação do comportamento da viscosidade do hexano comercial com a concentração de óleo de soja, obtida a partir do trabalho de Magne e Skau (1945) é dada por:

$$Y = 2 \times 10^{-4} e^{0,048x} \quad (3.6)$$

onde: Y é o valor da viscosidade em cP, e x é a porcentagem de óleo na miscela, obtida a partir da metodologia descrito em 3.7.2.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1. Caracterização da Membrana

A partir da **Figura 2**, é possível observar que durante a caracterização da membrana, realizada apenas pela passagem de hexano puro pelo sistema, não ocorre alteração considerável no fluxo de permeado devido a mudanças na velocidade tangencial de escoamento, situadas na faixa de 1,0 até 3,4m/s.

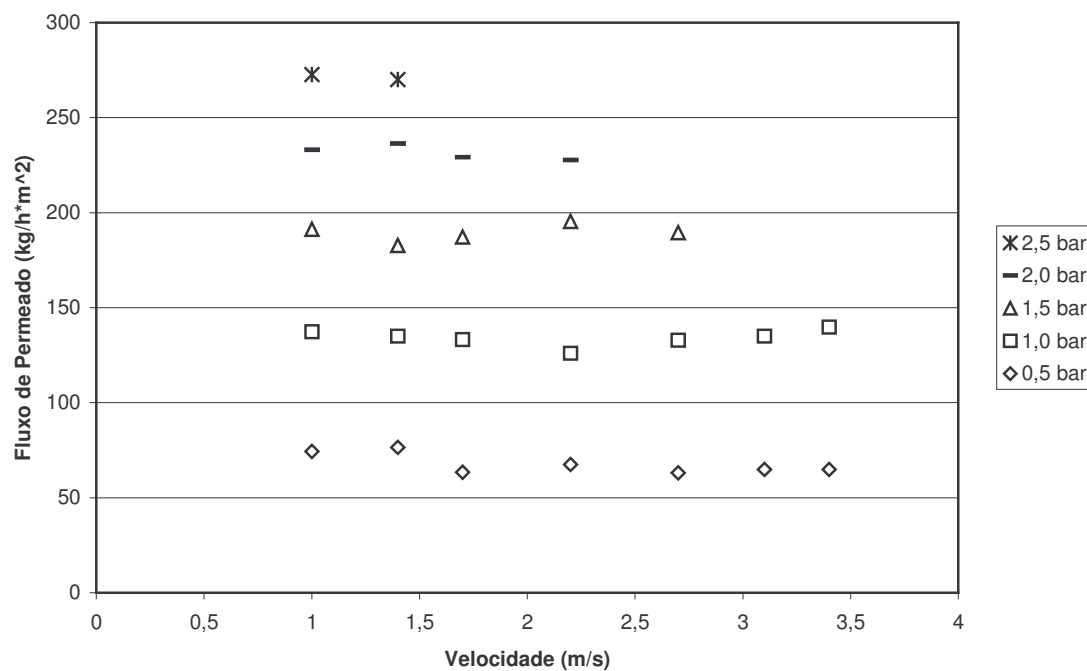


Figura 2. Fluxo de permeado de hexano puro com a velocidade tangencial de escoamento, a diferentes pressões transmembranas

Conforme pode ser notado pela **Tabela 3**, a maior variação de fluxo com a velocidade tangencial de escoamento encontrada para um mesmo valor de pressão, ocorre a 0,5bar de pressão transmembrana, atingindo um desvio padrão de $5,5\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$. Essas variações do fluxo foram provocadas devido às diferenças no ajuste da válvula reguladora

de pressão, uma vez que esse ajuste é feito através de um manômetro analógico com escala de 0,1bar, podendo não registrar pequenas diferenças no ajuste da pressão.

Tabela 3. Variação do fluxo de permeado de hexano puro em um mesmo valor de pressão transmembrana

Pressão Transmembrana	Fluxo Médio de Permeado (kg $\cdot$ h $^{-1}$ ·m $^{-2}$)	Desvio Padrão
0,5	67,8	5,5
1,0	134,1	4,3
1,5	189,2	4,7
2,0	231,5	3,9
2,5	271,4	1,9

Através da **Figura 3** pode ser verificado que o fluxo de permeado de hexano puro aumenta, seguindo uma função linear, com a elevação da pressão transmembrana, indo de valores de fluxo por volta de 75kg $\cdot$ h $^{-1}$ ·m $^{-2}$ a uma pressão transmembrana de 0,5bar, a valores de cerca de 270kg $\cdot$ h $^{-1}$ ·m $^{-2}$ a uma pressão de 2,5bar.

O comportamento observado está de acordo com o previsto, pois ao se realizar a recirculação de hexano puro pela membrana não estão sendo introduzidos no sistema elementos que possam provocar a polarização da concentração, formação de camada gel polarizada ou “fouling”, fenômenos que podem interferir na variação do fluxo de permeado com o aumento da pressão transmembrana. O aumento da pressão transmembrana, em uma membrana onde está sendo recirculado um solvente com concentração elevada de soluto retido pela membrana, poderia levar a um aumento não linear do fluxo de permeado por estarem sendo extrapoladas as condições operacionais da região de pressão controlada, isto é, baixa concentração de alimentação, baixa pressão transmembrana e elevada velocidade tangencial de escoamento (CHERYAN, 1998).

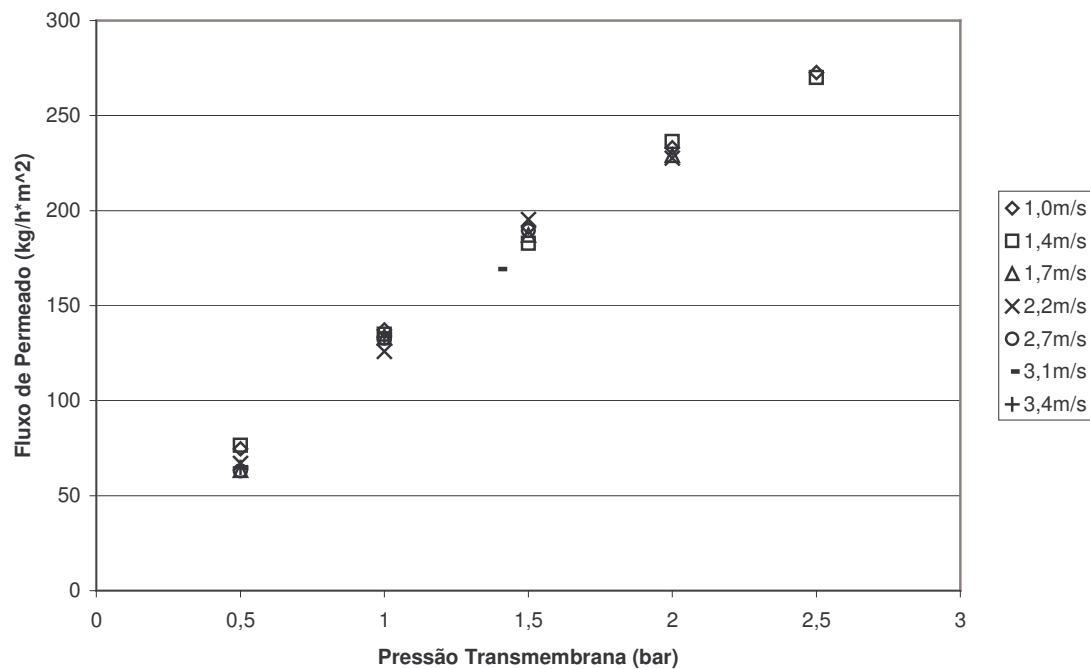


Figura 3. Fluxo de permeado de hexano puro com a pressão transmembrana a diferentes velocidades tangenciais de escoamento

4.2. Ultrafiltração

4.2.1. Porcentagem de Óleo no Retentado e Permeado

Durante o processo de ultrafiltração da mistura, utilizando pressão transmembrana de 1,0bar, velocidade tangencial de escoamento de 3,4m/s e temperatura de 40°C, foi verificado que uma maior porcentagem de óleo foi retida pela membrana em relação ao que foi permeado, sendo esses valores da ordem de 37 e 33% respectivamente. Apesar dos triacilgliceróis possuírem uma massa molecular média bastante inferior ao tamanho dos poros da membrana, o que facilita sua permeação através da mesma, uma quantidade maior de óleo fica retida juntamente com os fosfolípidos do retentado na camada gel polarizada, sendo então justificado um maior teor de óleo no retentado.

4.2.2. Teor de Fósforo no Permeado e Retentado

Partindo de um teor de fósforo, no óleo bruto de soja da alimentação, por volta de 628 mg/kg, o processo de ultrafiltração, visando a degomagem do óleo presente na miscela, resultou em teores de fósforo para o retentado e permeado de respectivamente 1833 e 50mg/kg, conforme consta na **Tabela 4**, construída a partir de valores resultantes de três das oito ultrafiltrações realizadas nas mesmas condições operacionais, sendo temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial de escoamento iguais a respectivamente 40°C, 1,0bar e 3,4m/s. Esses valores indicam que houve uma retenção de fosfolipídios pela membrana bastante significativa, sendo esta da ordem de 97,3%.

Essa retenção significativa se deve ao fato de os fosfolipídios, quando em miscela composta por um solvente orgânico apolar como o hexano, se aglomerarem de modo a evitar o contato de suas regiões hidrofílicas com o solvente, formando, desse modo, aglomerados de elevada massa molecular, da ordem de 20kDa, que são facilmente retidos pela membrana de diâmetro médio de poro de 0,01 μm . Um outro fator que contribui para essa retenção é a formação da camada gel polarizada na superfície da membrana funcionando como uma barreira adicional à passagem dos fosfolipídios através dos poros.

Tabela 4. Teor de fósforo na alimentação, no permeado e no retentado do processo de ultrafiltração para um fc de 3,2.

Óleo	Teor de Fósforo (mg/kg)
Alimentação	628 +/- 8
Permeado	50 +/- 1
Retentado	1833 +/- 67

Embora a concentração de fósforo no permeado seja considerada elevada para fins comerciais, pode se considerar que ao trabalhar com valores superiores de pressão transmembrana seja possível obter uma maior retenção de fosfolipídios pela membrana devido a uma maior compactação da camada gel polarizada, diminuindo, desse modo a concentração de fósforo no retentado. Alicieo *et al* (2002), utilizando pressões

transmembrana a partir de 3,0bar na degomagem de óleo bruto de soja em uma membrana cerâmica de diâmetro médio de poro de $0,01\mu\text{m}$, tiveram uma retenção de fósforo igual a 99,13%.

4.2.3. Fluxo de Permeado

Através da **Figura 4** pode se perceber que houve queda do fluxo de permeado a cada ultrafiltração da miscela de óleo bruto de soja e hexano ao mesmo tempo em que houve um aumento do tempo necessário para atingir o fator de concentração mássico desejado.

O fluxo de permeado, após os 10 minutos iniciais de cada uma das corridas de ultrafiltração, caiu de um valor aproximado de $46,0\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$ na primeira corrida, para valores entre $39,0$ e $40,0\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$ nas sétima e oitava corrida realizadas, do mesmo modo que o tempo de duração do primeiro e do último processo de ultrafiltração passou de respectivamente de 66 para 78 minutos.

Dentro do período de realização de uma mesma corrida pode se observar que após a estabilização das condições operacionais aplicadas, pressão transmembrana igual a 1,0bar, velocidade tangencial de escoamento igual a 3,4m/s, o que ocorreu em média nos primeiros minutos de processamento, o fluxo de permeado sofreu uma tendência de aumento até atingir seu máximo entre 20 e 40 minutos de corrida, dependendo da corrida considerada, quando então se estabilizou por um período de tempo de aproximadamente 15 minutos. A partir dessa estabilização, passa a sofrer uma queda bastante suave, até o término da corrida.

A queda nos fluxos de permeado, ocorrida entre as diferentes corridas, e o aumento do tempo de ultrafiltração podem ser explicados como sendo devido à formação de um “fouling” residual e irreversível apesar do processo de limpeza. Esse “fouling” residual não foi percebido pelas medições de fluxo com hexano puro feitas antes de cada ultrafiltração realizada. Ao se realizar a ultrafiltração da miscela, as partículas de óleo bruto e suas

impurezas tiveram algum nível de interação, aumentando a resistência à sua passagem com o “fouling” residual estabelecido, resultando assim num menor fluxo de permeado do que o encontrado em cada uma das corridas anteriores.

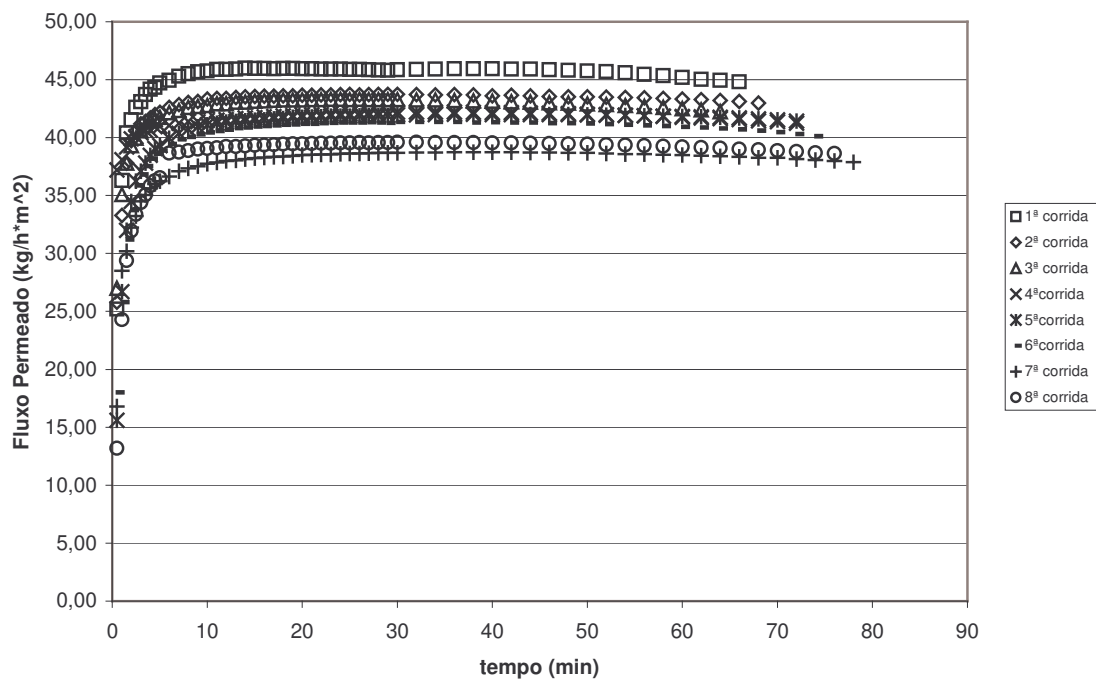


Figura 4. Fluxo de permeado durante as ultrafiltrações da miscela de óleo bruto de soja e hexano até fator de concentração de 3,2, a 40°C, 3,4m/s e pressão transmembrana de 1,0bar

O fluxo de permeado inicialmente baixo se deve a interação entre as moléculas de lecitina, que apresentam numa miscela de hexano e óleo de soja uma carga de -28,6mV (Hancer *et al*, 2002), e a superfície da membrana, o que tende a provocar a deposição das mesmas sobre o material constituinte das paredes da membrana. Após essa adesão inicial na superfície da membrana, a mesma passa a estar coberta por uma camada de lecitina, não ocorrendo mais a união entre os aglomerados presentes na miscela de óleo de soja e o material cerâmico, havendo desse modo uma elevação no fluxo de permeado. Esse aumento no fluxo ocorre até o ponto em que a formação da camada gel polarizada e o “fouling” passam a bloquear os poros da membrana e, conseqüentemente, provocar uma queda no fluxo do material através de seus poros.

Durante as ultrafiltrações da miscela foi utilizada uma pressão transmembrana de 1,0bar, não provocando uma queda acentuada de fluxo de permeado em um intervalo longo de tempo em uma mesma corrida, pois a baixas pressões transmembrana a camada gel polarizada não se apresenta compactada, possuindo uma permeabilidade relativamente elevada e o "fouling" não se estabelece de forma muito agressiva devido a menor adsorção das partículas de soluto na superfície da membrana.

4.3. Limpeza da Membrana

4.3.1. Baixa Pressão e Elevada Velocidade Tangencial de Escoamento

A partir da **Figura 5** pode ser visto que a recuperação do fluxo de permeado seguiu a mesma tendência com relação aos dois testes de limpeza realizados nas mesmas condições operacionais, baixa pressão transmembrana, 0,5bar, elevada velocidade tangencial de escoamento, 5m/s, e manutenção do fechamento da válvula de permeado entre as medições de fluxo realizadas. Foi considerado como o fluxo de permeado característico da membrana um fluxo de $133,7 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

A troca por solvente novo, feita aos 49 minutos de limpeza, indica ter um efeito de aumentar a recuperação do fluxo de permeado durante o processo de limpeza, uma vez que leva a um aumento de mais de 2,5% em um período de 7 minutos, tendência discretamente superior à tida para os outros pontos da curva.

Através da utilização de elevada velocidade tangencial de escoamento e baixa pressão transmembrana durante a recirculação de hexano pelo sistema foi possível restaurar o fluxo original de permeado, medido apenas com o solvente, em um tempo aproximado de 80 minutos de limpeza. A partir da recirculação de hexano puro não foi observada a presença de um “fouling” residual capaz de afetar o fluxo de permeado, no final do processo de limpeza.

Nas curvas de comportamento do fluxo de permeado durante o processo de limpeza pode ser observado um intervalo onde ocorre uma recuperação muito pequena do mesmo,

entre 35 e 49 minutos, mantendo os valores praticamente estáveis dentro do intervalo de tempo entre a realização de duas medições de fluxo.

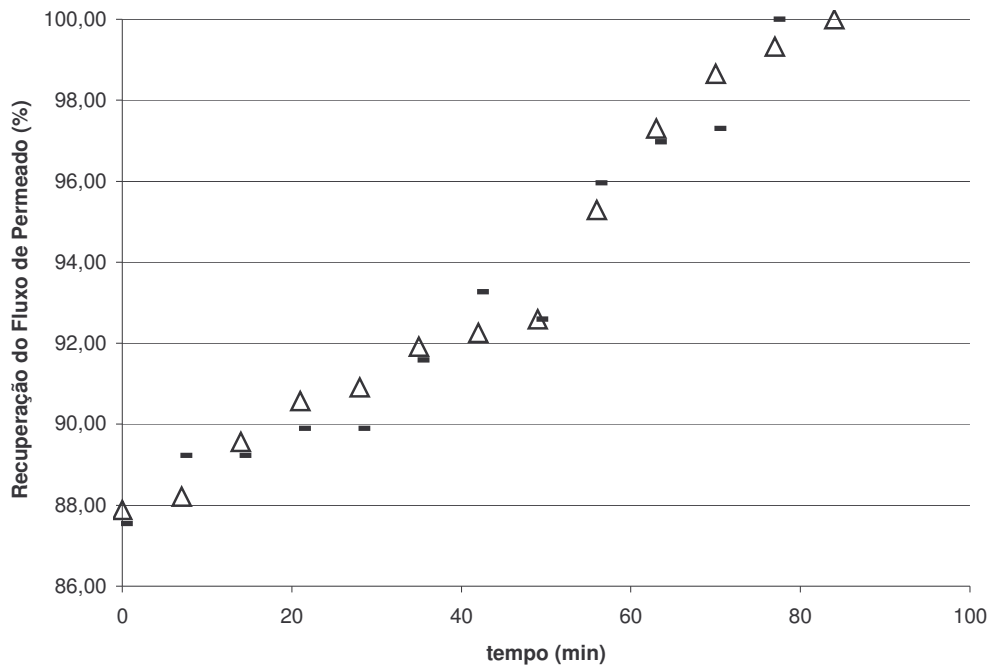


Figura 5. Recuperação do fluxo de permeado na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 0,5bar, velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s, e temperatura de 40°C

A aplicação de uma reduzida pressão transmembrana e uma elevada velocidade tangencial de escoamento favorecem a desobstrução mais eficiente dos poros da membrana uma vez que a elevada turbulência do escoamento desloca as partículas adsorvidas na superfície e a baixa pressão não contribui com a compactação e a aderência das partículas de soluto com a membrana.

O uso de uma elevada velocidade tangencial de escoamento como um meio eficiente de recuperar o fluxo de permeado está de acordo com o que foi obtido por Ang, Lee e Elimelech (2006), ao trabalhar com a limpeza de uma membrana de osmose reversa. Por outro lado, a utilização de uma baixa pressão transmembrana durante o processo de

desobstrução de membranas concorda com os resultados conseguidos por Nakanishi & Kessler (1985) ao estudar o comportamento do enxágue em membranas de ultrafiltração.

A mudança na inclinação na curva de recuperação de fluxo, observada na **Figura 4**, mostra o efeito positivo da troca de hexano com relação à desobstrução dos poros da membrana. Ao se retirar o solvente de limpeza do sistema aos 49 minutos, momento em que este já estava carregado de partículas de soluto, e fazer sua substituição por hexano novo, foi possível evitar o efeito da redeposição de partículas nos poros da membrana, impedindo assim que houvesse um tempo morto no processo de limpeza, quando o fluxo pára de aumentar, podendo até sofrer uma tendência de diminuição, e o retardamento na desobstrução dos poros.

Como meio de diminuir o tempo total de limpeza é possível observar que a troca por hexano puro poderia ser feita por volta dos 35 minutos de limpeza, uma vez que não é observada uma recuperação efetiva do fluxo de permeado nesse período com o uso de hexano contendo partículas de óleo e fosfolipídios

4.3.2. Alta Pressão e Baixa Velocidade Tangencial de Escoamento

A **Figura 6** mostra que o comportamento da curva de recuperação de fluxo alcançou uma reprodutibilidade bastante boa, visto que os resultados de ambas as corridas realizadas nas mesmas condições operacionais foram semelhantes. A troca por solvente novo, realizada aos 49 minutos de corrida, teve um efeito positivo sobre a recuperação de fluxo do permeado, embora seja mais discreto do que o obtido ao se testar a utilização de máxima velocidade tangencial de escoamento e mínima pressão transmembrana. O fluxo original a ser alcançado foi o característico da membrana para hexano puro, de $133,7 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Outro fato que pode ser observado é que a utilização de uma pressão transmembrana relativamente elevada, 2,0bar, associada a uma baixa velocidade tangencial de escoamento, 1,0m/s, não resultou na recuperação do fluxo original de permeado da membrana,

alcançando um fluxo da ordem de 95% do fluxo inicial de permeado, medido antes de ser realizado o processo de ultrafiltração da miscela.

Uma outra observação a ser feita é o fato da curva de recuperação do fluxo de permeado apresentar patamares onde não ocorre um aumento do fluxo com o tempo de limpeza, mostrando uma recuperação não linear do mesmo com o tempo.

A elevada pressão transmembrana usada no processo de limpeza pressiona as partículas presentes no sistema contra o material da membrana, levando a uma maior adsorção das mesmas e, conseqüentemente, uma maior dificuldade em sua remoção através do processo de limpeza, impedindo desse modo que o fluxo de permeado seja restaurado de maneira integral.

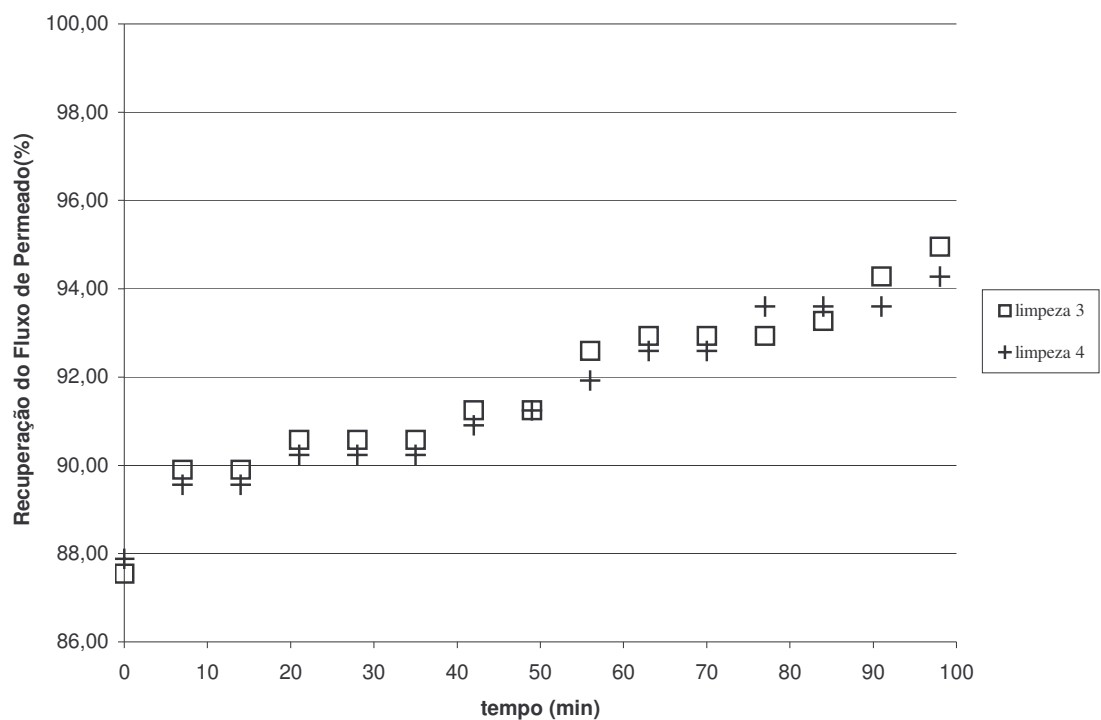


Figura 6. Recuperação do fluxo de permeado na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 2,0bar, velocidade tangencial de escoamento de 1,0m/s e temperatura de 40°C

A presença de mudança de patamares ao longo da curva de recuperação de fluxo de permeado indica que a desobstrução dos poros da membrana ocorre em um intervalo de tempo superior aos 7 minutos que separam duas medições consecutivas. Esse intervalo de tempo mais longo para a desobstrução da membrana está relacionado tanto a maior dificuldade na remoção de partículas devido a adsorção mais intensa das mesmas como com uma maior concentração do soluto no solvente de limpeza, que pode provocar uma constante redeposição na superfície da membrana.

4.3.3. Pressão e Velocidade Tangencial de Escoamento Intermediárias

As curvas de recuperação de fluxo apresentaram comportamento semelhante nas duas corridas de limpeza realizadas nas mesmas condições operacionais, conforme pode ser visto na **Figura 7**. A troca de hexano, aos 49 minutos de limpeza, provocou uma melhora na recuperação do fluxo de permeado, que sinalizava uma pequena queda no fluxo, devido a redeposição de partículas de soluto na membrana. O fluxo considerado como máximo a ser alcançado na recuperação foi de $133,7 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

A recuperação do fluxo de permeado original não ocorreu de maneira completa, ficando abaixo de 98% do fluxo obtido antes da ultrafiltração da miscela de óleo bruto de soja e hexano. Em ambas as curvas ficou bastante evidente a não alteração do fluxo de permeado com o processo de limpeza, em um período de tempo de 35 minutos, até o momento em que foi efetuada a substituição do solvente de limpeza por hexano novo.

A recuperação do fluxo de permeado aplicando velocidade tangencial de escoamento e pressão transmembrana intermediárias, iguais a respectivamente $3,4 \text{ m/s}$ e $1,0 \text{ bar}$, ocorreu de forma parcial, sendo inferior a aplicação da associação entre elevada velocidade tangencial de escoamento e baixa pressão transmembrana e superior a aplicação de baixa velocidade tangencial de escoamento associada a elevada pressão transmembrana. Mesmo não sendo uma pressão elevada, pode se considerar que foi suficiente para promover uma considerável adesão das partículas de soluto na superfície da membrana, ao

mesmo tempo em que a velocidade foi insuficiente para a desobstrução dos poros da membranas de modo a promover a recuperação do fluxo inicial.

A existência de um longo período, entre 21 e 49 minutos, no qual praticamente não houve alteração do fluxo de permeado com o tempo de limpeza, mostra que as partículas responsáveis pela obstrução da membrana e presentes no solvente de limpeza, foram depositadas na mesma velocidade em que foram arrastadas pela recirculação de hexano pelos canais da membrana. Ao se efetuar a troca por hexano novo, a taxa de redeposição de soluto na membrana passou a ser muito pequena devido a baixa concentração do mesmo, e a limpeza voltou a ter efeito sobre o fluxo de permeado.

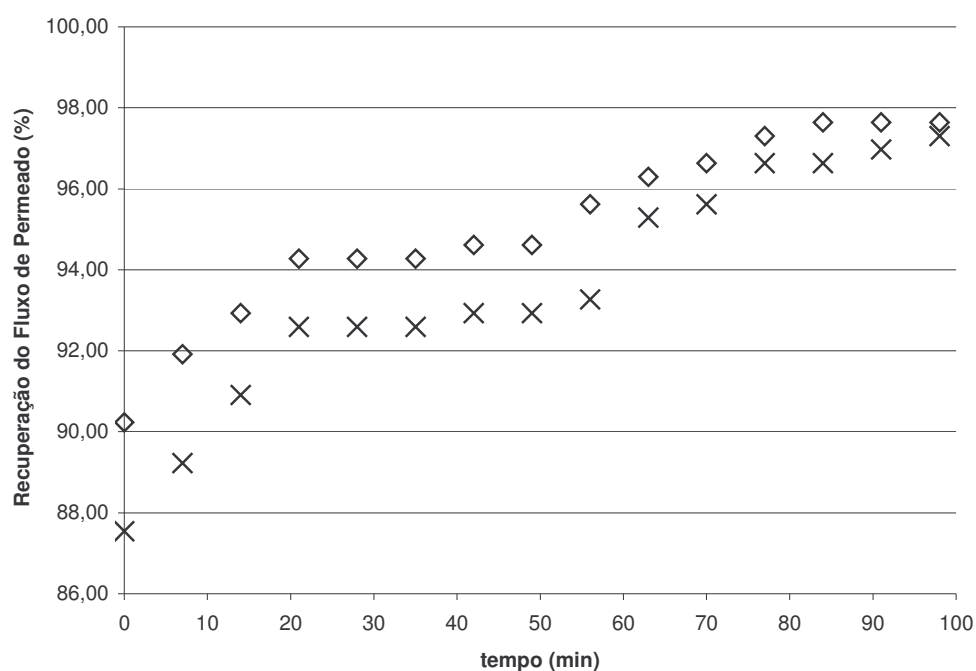


Figura 7. Recuperação do fluxo de permeado utilizando velocidade tangencial de escoamento de 3,4m/s, pressão transmembrana de 1,0bar e temperatura de 40°C

A presença de um extenso patamar que se inicia aos 21 minutos e finaliza aos 49 minutos, com a troca do hexano de limpeza, mostra que a mesma poderia ter sido realizada 28 minutos mais cedo, diminuindo o tempo total do processo de limpeza.

4.3.4. Válvula de Permeado Aberta, Pressão Transmembrana de 1,0bar e Velocidade Tangencial de 5,0m/s

A recuperação do fluxo de permeado, sendo considerado como fluxo máximo de permeado a ser alcançado $133,7\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$, através do processo de limpeza com a válvula de permeado aberta não mostrou ser mais eficiente em relação à válvula de permeado fechada, realizado nas mesmas condições operacionais, conforme pode ser visto na **Figura 8**.

Nessas condições atingiu-se também uma recuperação completa do fluxo de permeado com hexano puro, embora tenha sido observado um aumento no tempo médio de limpeza da membrana em ambas as corridas, passando de um período de 80 para 95 minutos, em relação à manutenção da válvula de permeado fechada. Houve a formação de um patamar, na faixa de tempo de 35 a 56 minutos, no qual ocorreu pouca ou nenhuma elevação do fluxo de permeado com a recirculação do solvente pelo sistema.

Esta maior dificuldade na limpeza se deve provavelmente ao fato de que com a válvula de permeado aberta, ocorre uma maior redeposição de partículas presentes no hexano, devido à contínua permeação do solvente carregado com uma considerável quantidade de soluto, pelos poros da membrana. Esse comportamento, que ocorre principalmente antes da troca do hexano, quando o mesmo está mais carregado de partículas, evidencia o efeito benéfico da substituição por solvente novo durante o processo de limpeza. Como meio de acelerar a desobstrução da membrana, poderia ser realizada a troca de hexano aos 35 minutos, uma vez que não é vista recuperação significativa do fluxo de permeado deste tempo até a troca por solvente novo.

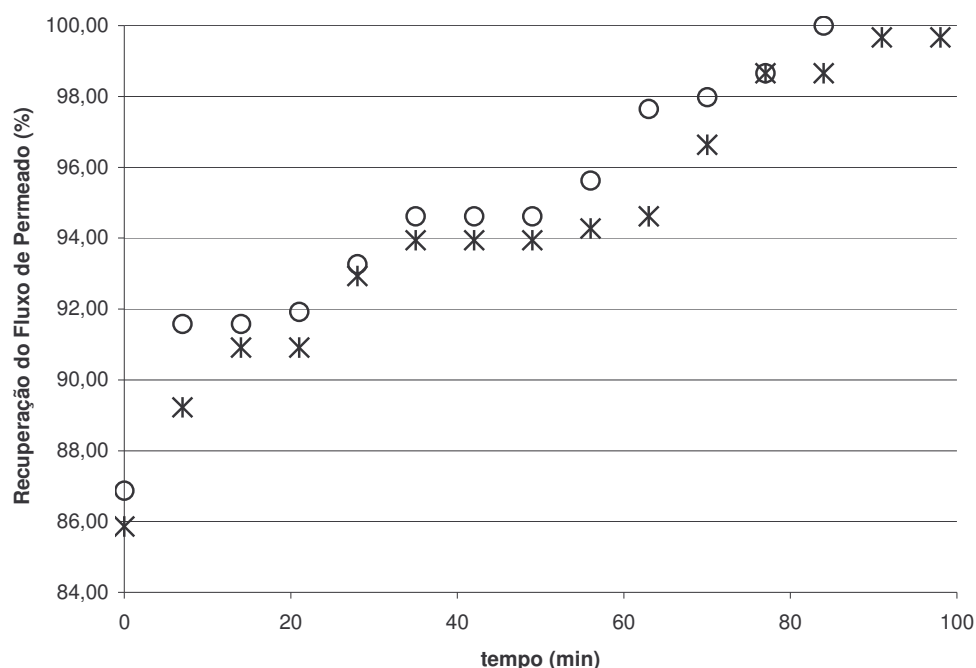


Figura 8. Recuperação do fluxo de permeado na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 0,5bar, velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s, temperatura de 40°C, mantendo a válvula de permeado aberta

4.4. Concentrações, Diafiltrações e Limpeza da Membrana

4.4.1. Comportamento das Curvas de Concentração, Diafiltração e Limpeza

4.4.1.1. Dois Ciclos de Diafiltração

A partir da **Figura 9**, pode se observar que durante a concentração do retentado até o fc 9,6, o fluxo de permeado apresentou um comportamento semelhante àquele obtido durante o processo de ultrafiltração da miscela de óleo bruto de soja e hexano até um fc 3,0. Após a fase de crescimento inicial do fluxo, ocorre uma discreta diminuição do mesmo, tanto devido a formação da camada gel polarizada e do “fouling”, como ao aumento da concentração da miscela que eleva sua viscosidade.

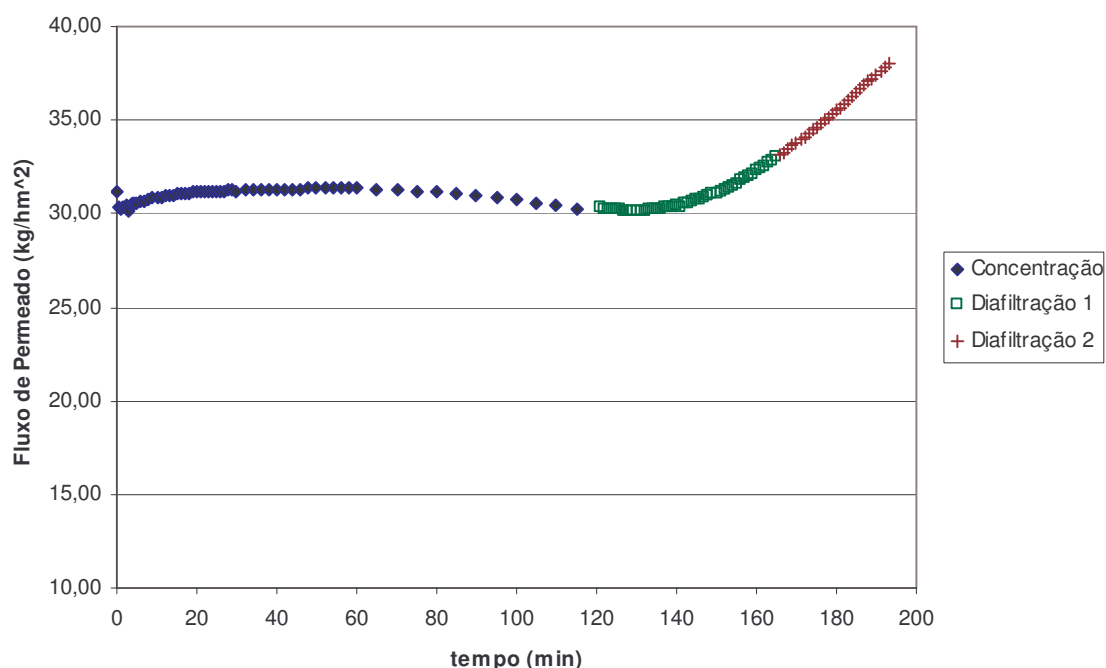


Figura 9. Comportamento do fluxo de permeado durante o processo de concentração e dois ciclos de diafiltração

Após o término do processo de concentração da mistura, que ocorre por volta de 120 minutos, quando tem início o primeiro ciclo de diafiltração, o fluxo de permeado passa a sofrer um leve crescimento até por volta de 140 minutos de processo, sendo que a partir desse ponto o crescimento ocorre de forma acentuada, aumentando de cerca de 30,4 para $33,4 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ em 25 minutos.

A partir dos 166 minutos, quando tem início o segundo ciclo de diafiltração, pode ser percebido um crescimento bastante acentuado do fluxo de permeado, aumentando cerca de $5,0 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ em um período inferior a 30 minutos, ao mesmo tempo em que o processo de diafiltração tem uma diminuição significativa no tempo de duração, passando de 45 minutos no primeiro ciclo de diafiltração para 30 minutos no segundo ciclo. No final do segundo ciclo de diafiltração, quando o fluxo atingiu um valor de cerca de $38,5 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, está demonstrada uma tendência clara de aumento do mesmo com a continuidade da adição de solvente, pelo menos até esse ponto do processamento.

Essa elevação do fluxo de permeado ocorre devido ao arraste de substâncias permeáveis à membrana e presentes no retentado, como por exemplo os triacilgliceróis. Além de contribuírem com o aumento da viscosidade da miscela, dificultando a passagem de permeado pelos poros da membrana, essas substâncias podem contribuir para a resistência ao fluxo de permeado entrando como componente formador da camada gel polarizada. Além disso, o acréscimo contínuo de solvente à miscela de alimentação, pode contribuir na desorganização da camada gel polarizada e diminuição na concentração de óleo, aumentando sua porosidade e favorecendo assim o fluxo de permeado.

A recirculação de hexano pela membrana na etapa de limpeza, utilizando uma velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s e uma pressão transmembrana de 0,5bar, após os processos de concentração e diafiltração, não foi suficiente para restaurar o fluxo característico de permeado, conforme pode ser visto na **Figura 10**. Utilizando esse método de limpeza foi possível atingir um fluxo, medido com hexano, de cerca 86% do fluxo característico, igual a $133,7\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$, partindo de um valor aproximado de 75%.

A formação de patamares de fluxo constante durante a recirculação de hexano demonstra que processo de desobstrução da membrana ocorreu de modo bastante lento porque a concentração até um fator de 9,6 favorece a interação das partículas de soluto com a superfície da membrana devido a elevada concentração de fosfolipídios e consequentemente sua elevada taxa de redeposição nos poros da membrana.

A diafiltração, ao promover o arraste de triacilgliceróis e das demais partícula presentes na miscela, provoca uma passagem constante dos mesmos através do interior dos poros da membrana, o que facilita a sua deposição e interação com o material que a compõe, aumentando a obstrução dos mesmos.

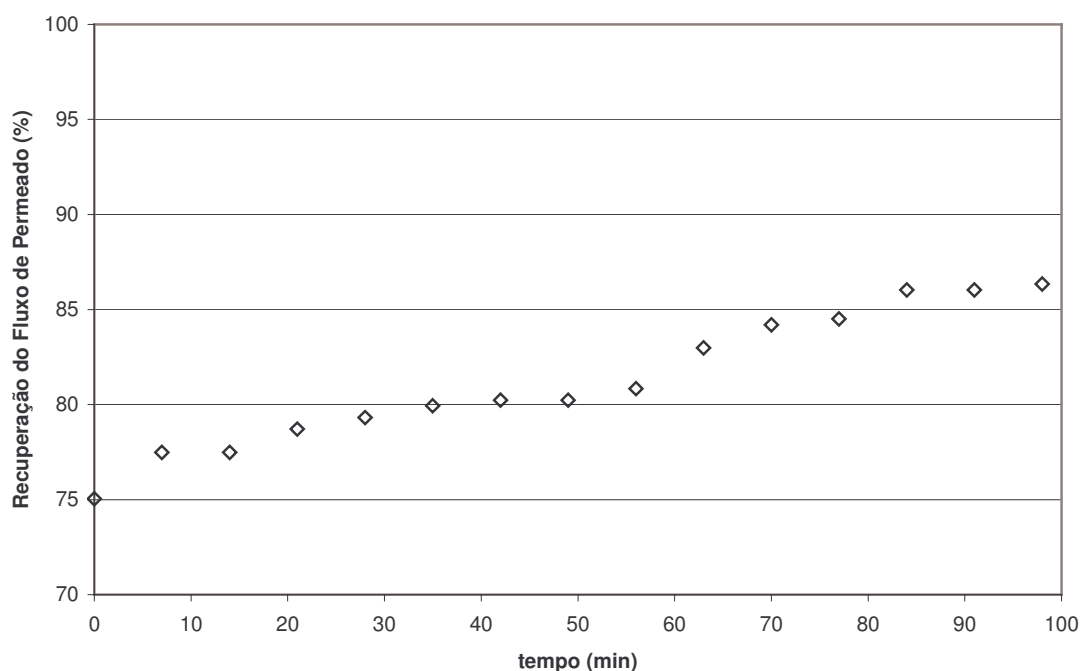


Figura 10. Recuperação do fluxo de permeado, após processo de concentração até F_c 9,6, e realização de dois ciclos de diafiltração, na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 0,5bar, velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s e temperatura de 40°C

4.4.1.2. Quatro Ciclos de Diafiltração

A etapa de concentração da miscela de retentado apresentou uma queda do fluxo de permeado bastante acentuada nos seis primeiros minutos de processo, passando de um valor inicial por volta de 39,0 para um valor de 32,0kg $h^{-1}m^{-2}$, conforme pode ser comprovado através da **Figura 11**. Após esse período inicial ocorre uma suavização do decréscimo do fluxo de permeado, embora essa queda prossiga até o final do período de concentração, quando o fluxo atinge um valor de cerca de 29,0kg $h^{-1}m^{-2}$.

A partir do início do processo de diafiltração pode ser visto um período de cerca de 15 minutos de uma queda bastante suave no fluxo de permeado, quando a partir dos 140 minutos de processamento essa tendência começa a ser invertida e o fluxo de permeado

passa se recuperar de modo suave, sendo no término do primeiro ciclo de diafiltração da ordem de $31 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

O segundo ciclo de diafiltração é caracterizado por uma recuperação mais rápida do fluxo de permeado, quando esse passa de 31,0 para cerca de $35,0 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, no término desse processo. O tempo de duração do processo de diafiltração foi menor se comparado com a duração do ciclo anterior, passando de um período de 50 para cerca de 30 minutos.

Os terceiro e quarto ciclos de diafiltração demonstram uma tendência ainda bastante acentuada de recuperação do fluxo de permeado alcançando, no término do processo, um valor de cerca de $43,0 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. A duração desses dois ciclos passou a ser ainda menor que as anteriores, apresentando um tempo de cerca de 25 minutos para ambos.

Diferente do processo anterior de concentração da miscela até o fator de concentração de 9,6, quando ocorria inicialmente uma discreta elevação do fluxo, nesse processo realizado as mesmas condições foi possível observar um comportamento bastante diferente, devido ao “fouling” irreversível estabelecido anteriormente. A presença dessas partículas responsáveis pela obstrução da membrana, por exercer uma interação com as partículas da miscela a ser concentrada, facilitou de modo bastante significativo a deposição do soluto sobre a superfície da membranas e nos poros da mesma, e consequentemente a formação da camada gel polarizada e de um “fouling” adicional, provocando dessa forma uma queda acentuada no fluxo de permeado já no início do processo.

O aumento do fluxo de permeado após os dois primeiros ciclos de diafiltração é inferior ao ocorrido no processo anterior com o mesmo número de ciclos, possivelmente devido a uma obstrução irreversível dos poros da membrana causada pela concentração da miscela até o fator de concentração 9,6, que como foi verificado anteriormente, diminui de modo considerável a recuperação de fluxo de permeado através da membrana.

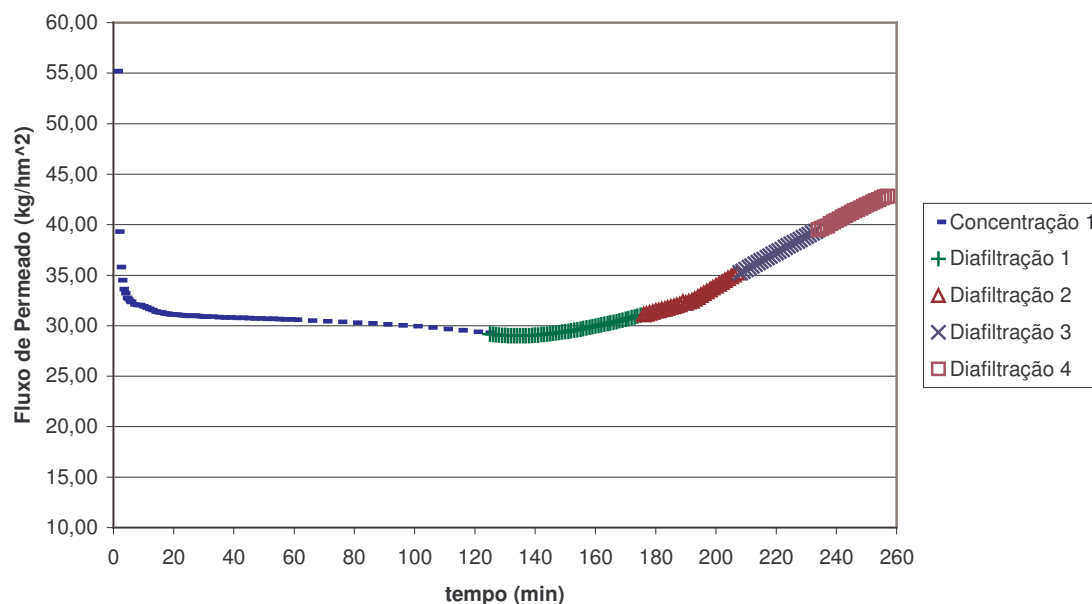


Figura 11. Comportamento do fluxo de permeado durante o processo de concentração e 4 ciclos de diafiltração

No terceiro e quarto ciclos, a elevação do fluxo de permeado é maior que nos dois primeiros, devido diminuição acentuada da concentração das partículas que são arrastadas pelo solvente para o permeado, reduzindo assim a viscosidade da miscela, bem como o acúmulo das mesmas junto à camada gel polarizada e sua interação com os componentes do “fouling”.

A recuperação do fluxo de permeado pela recirculação de hexano a elevada velocidade tangencial de escoamento e baixa pressão transmembrana, no término do processo de limpeza foi de 83%, considerando o fluxo característico da membrana igual a $133,7 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, do fluxo característico da membrana, conforme pode ser visto na **Figura 12**. Essa recuperação foi inferior aos 86%, atingidos pela limpeza do processo realizado com apenas 2 ciclos de diafiltração.

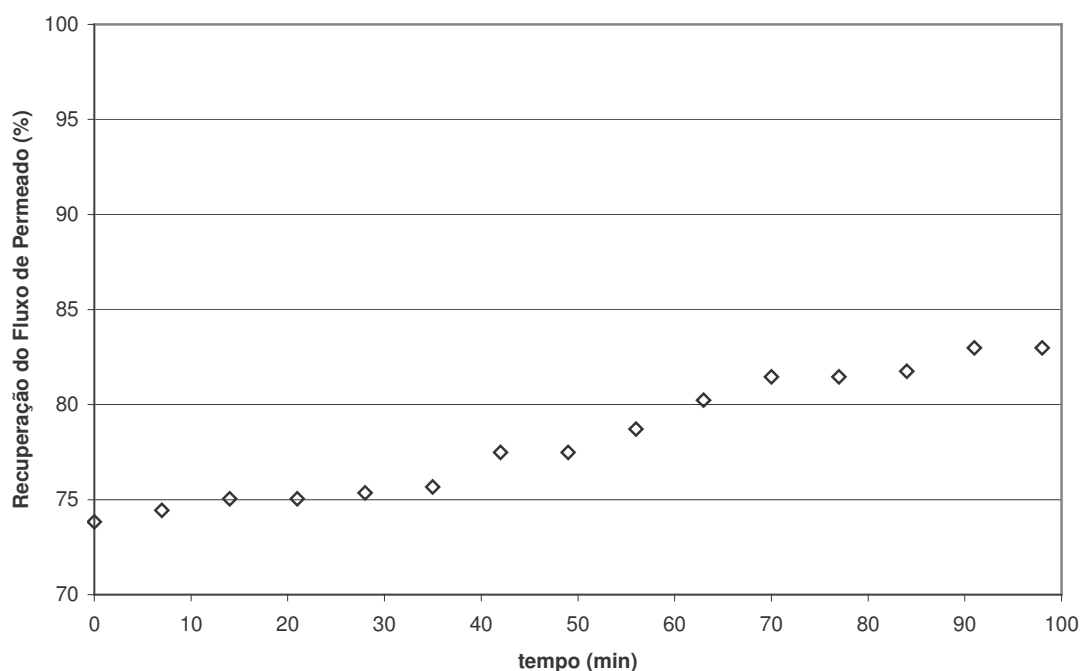


Figura 12. Recuperação do fluxo de permeado, após processo de concentração até F_c 9,6 e realização de 4 ciclos de diafiltração, na limpeza de uma membrana cerâmica utilizando pressão transmembrana de 0,5bar, velocidade tangencial de escoamento de 5,0m/s e temperatura de 40°C

A menor recuperação do fluxo de permeado, bem como o menor valor atingido no término do processo de limpeza se deve ao aumento de um “fouling” irreversível provocado por um segundo processo de concentração. Partindo de um fator de concentração inicial de 3,2 até alcançar o valor de 9,6. Outro fator que afetou a desobstrução dos poros da membrana foi o fato de a concentração da miscela ter início com o fluxo de permeado reduzido devido ao processo anterior, apresentando um fluxo inicial com hexano puro por volta de 97% do fluxo característico da membrana. A constante permeação de partículas através da membrana, motivada por quatro ciclos consecutivos de diafiltração, pode também ter contribuído com um maior processo de obstrução da membrana, pela maior interação destas partículas com outras residuais, provenientes das corridas anteriores, presentes nos poros da membrana, ou com seu material constituinte.

4.4.2. Teor de Óleo nos Permeados das Diafiltrações

Na **Tabela 5** pode ser avaliada a quantidade de óleo eliminada da mistura de permeado através da realização de dois e quatro ciclos de diafiltração. Ao se realizar 2 ciclos de diafiltração foi observada uma redução no teor de óleo da ordem de 27%, enquanto ao serem realizados 4 ciclos de diafiltração foi obtida uma redução de 35% do teor de óleo no permeado.

A adição gradual de uma grande quantidade de hexano, que é um solvente apolar no qual o óleo de soja apresenta grande solubilidade, resultou na diminuição do teor de óleo nos permeados conforme foram sendo realizados os ciclos de diafiltração devido ao constante arraste promovido pelo solvente do óleo e sua permeação pela membrana.

A eficiência no arraste de óleo do retentado, onde estão presentes os fosfolipídios que dão origem a lecitina, pela adição de hexano durante os ciclos de diafiltração ficou comprovado pela diminuição do mesmo entre os permeados obtidos. Seu baixo teor nos permeados resultantes do terceiro e quartos ciclos de diafiltração mostram que nessa etapa do processamento não está mais presente uma quantidade significativa de óleo, tendo o mesmo sido eliminado de modo bastante acentuado nas etapas anteriores.

Tabela 5. Teor médio de óleo no permeado da ultrafiltração, concentração, dois e quatro ciclos de diafiltração

Permeado	% Óleo Permeado
Ultrafiltração da Mistura	33,0
Concentração até F_c 9,6	37,0
2 Ciclos de Diafiltração	10,4
4 ciclos de diafiltração	1,3

4.5. Resistências ao Fluxo de Permeado

4.5.1. Resistência Durante o Processo de Ultrafiltração

Na **Figura 1** pode se observar que o primeiro processo de ultrafiltração realizado apresenta uma resistência total menor, em relação a das demais corridas, o que esta de acordo com o maior fluxo médio de permeado obtido pela curva de fluxo da etapa de degomagem. Essa menor resistência e conseqüente maior fluxo se devem ao fato de a membrana estar mais limpa, em relação às ultrafiltrações realizadas nas etapas seguintes do estudo. A resistência obtida para a camada gel polarizada apresentou-se bastante pequena em relação às demais resistências.

O sétimo processo de degomagem foi o que apresentou menor fluxo de permeado devido a maior resistência total existente para essa corrida. O aumento da resistência provocada pela camada gel polarizada em relação às demais resistências ficou bastante evidente. Esse aumento foi provocado por uma maior interação das partículas presentes na solução de alimentação com partículas adsorvidas na superfície interna da membrana, o que facilitou e acelerou a deposição das mesmas, diminuindo desse modo a passagem de permeado através da membrana.

A camada gel polarizada, formada prioritariamente por fosfolipídios, se comporta como um meio adicional de retenção de partículas e, conseqüentemente, oferece uma resistência ao fluxo de permeado. Devido aos seus constituintes, a situação da superfície da membrana e ao seu arranjo, oferece diferentes graus de resistência. O seu comportamento nas oito degomagens se deve a variações em seu arranjo, embora possa se considerar que quanto maior a quantidade de material depositado na membrana, maior é a facilidade de formar a camada gel polarizada. Na primeira ultrafiltração, quando a superfície da membrana se apresenta relativamente livre de substâncias residuais adsorvidas, a resistência da camada gel polarizada é bastante pequena, por volta de $2,7 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Nas penúltima e última corridas, quando a membrana possui uma grande quantidade de

partículas adsorvidas, a resistência da camada gel polarizada é de $1,6 \times 10^{12}$ e $1,3 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ respectivamente.

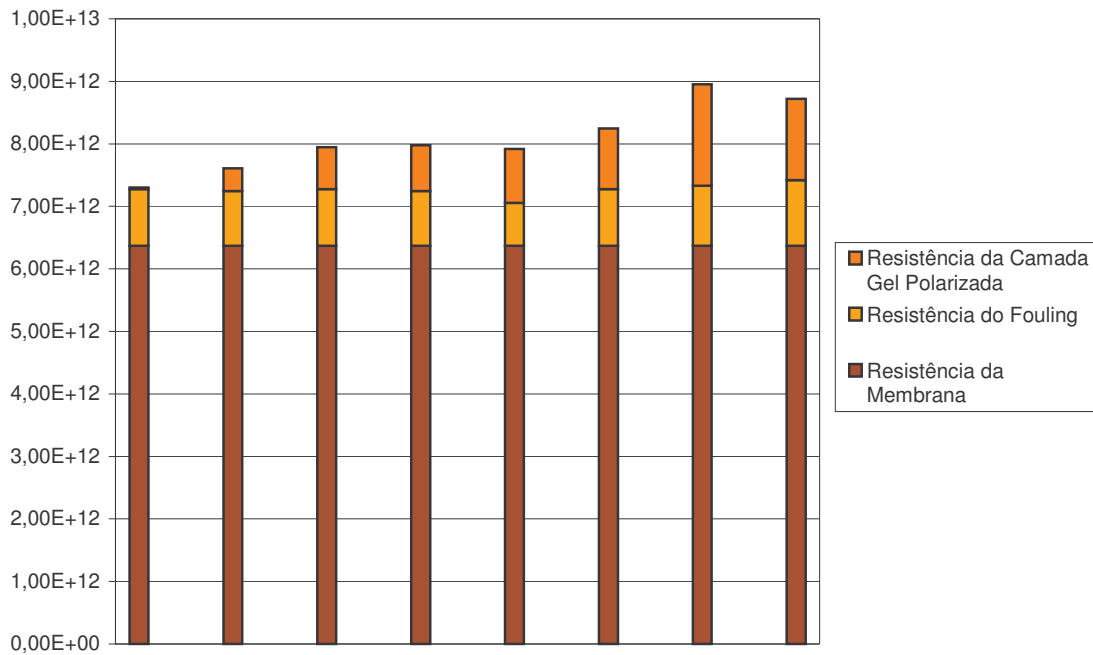


Figura 13. Resistências ao fluxo de permeado durante o processo de ultrafiltração até $F_c 3,2$, seguindo a ordem cronológica, para os 8 experimentos realizados.

O comportamento da resistência do “fouling” propriamente dito, no qual não é vista uma tendência de aumento ao longo das corridas, demonstra que as partículas de soluto se depositam facilitando a interação com as demais durante a ultrafiltração, não tendo como efeito prioritário a obstrução dos poros da membrana propriamente dita. Ao se medir a resistência provocada pelo “fouling” através da passagem de hexano puro pela membrana não é possível avaliar a interação entre componentes da corrente de alimentação e partículas presentes na membrana, diferentemente do que ocorre ao circular a mistura de alimentação.

4.6. Propriedades da Lecitina de Soja Obtida por Ultrafiltração

A determinação de matéria insolúvel em acetona em lecitinas comerciais disponíveis, em lecitinas com remoção de óleo e em formulações de lecitina é uma medida do conteúdo de fosfatídeos, isto é de lecitina pura na amostra analisada.

Segundo o Codex Alimentarius (1999) e a legislação da Comunidade Européia os valores mínimos de matéria insolúvel em acetona devem ser respectivamente de 50 e 60%. Szuhaj (1989) considera que a quantidade de insolúveis em acetona para lecitinas comerciais é no mínimo de 35% e no máximo de 98%.

Na **Tabela 6** podem ser encontrados os valores de insolúveis em acetona para lecitina obtida por ultrafiltração em membrana e para lecitina comercial, ambas obtidas por Soares (2004), e os valores para lecitinas obtidas pelo processo de ultrafiltração e concentração da miscela seguido de 2 e 4 ciclos de diafiltração.

Tabela 6. Insolúveis em acetona (%) de lecitinas obtidas por 4 diferentes métodos

Meio Obtenção das Lecitinas	% Insolúveis em Acetona
Obtida por ultrafiltração e 4 ciclos de diafiltração	90,7 +/- 0,4
Obtida por ultrafiltração e 2 ciclos de diafiltração	69,7 +/- 0,4
Obtida por ultrafiltração sem diafiltração*	53,0 +/- 0,3
Obtida por degomagem tradicional com água *	70,0 +/- 0,4

* Fonte: Soares (2004)

Quanto maior a porcentagem de solúveis em acetona, menor é o teor de óleo na lecitina, resultando consequentemente numa lecitina mais pura. O processo de diafiltração mostrou ser altamente eficiente para a purificação da lecitina obtida, e quanto maior o número de ciclos de diafiltração, maior a porcentagem de insolúveis em acetona, sendo esses valores de 69,7 e 90,7%, respectivamente para 2 e 4 ciclos de diafiltração, ambos em níveis acima do mínimo para a viabilidade comercial e do conseguido apenas pela ultrafiltração da miscela de retentado.

O teor de ácidos graxos livres indica a quantidade de ácido graxo livre presente na amostra de lecitina analisada. Níveis de acidez muito elevados podem levar a degradação de produtos nos quais a lecitina venha a ser adicionada, tornando-os impróprios ao consumo. O limite máximo estipulado por padrão internacional para a porcentagem de acidez expressa em ácido oléico é de 36%.

A partir da **Tabela 7** podem ser observados os teores de ácidos graxos para lecitina obtida por ultrafiltração em membrana e para lecitina comercial, ambas obtidas por Soares (2004), e os de teores para lecitinas obtidas pelo processo de ultrafiltração seguido de 4 e 2 ciclos de diafiltração, todos expressos em porcentagem de ácido oléico.

Tabela 7. Porcentagem de ácido graxo livre de lecitinas obtidas por 4 diferentes métodos

Meio Obtenção das Lecitinas	Acidez % AGL (oléico)
Obtida por ultrafiltração e 4 ciclos de diafiltração	29,4 +/- 0,7
Obtida por ultrafiltração e 2 ciclos de diafiltração	24,6 +/- 0,2
Obtida por ultrafiltração sem diafiltração*	19,6 +/- 0,1
Obtida por degomagem tradicional com água*	30,6 +/- 0,1

* Fonte: Soares (2004)

A porcentagem de acidez da lecitina obtida através do processo concentração e diafiltração foi superior à obtida apenas pela ultrafiltração e concentração dos fosfolipídios, sendo de 29,4 e 24,6% respectivamente para 4 e 2 ciclos. Esses valores são equivalentes aos encontrados para a lecitina obtida pelo processo de degomagem tradicional. Sob esse aspecto, pode ser considerado um produto com adequada especificação técnica.

Capítulo 5

Conclusões

O fluxo de permeado medido apenas com hexano, durante a caracterização da membrana, é função da pressão transmembrana, não sofrendo influência significativa da velocidade tangencial de escoamento.

Houve a formação de um “fouling” residual irreversível que foi se acumulando conforme foram sendo realizadas as ultrafiltrações da miscela de óleo bruto de soja e hexano, que provocou a diminuição no fluxo de permeado dos processos realizados sequencialmente.

O “fouling” residual formado após os processos de ultrafiltração só foi detectado pela passagem de miscela. Ao se passar hexano puro, não foi possível avaliar o efeito do mesmo sobre o fluxo de permeado.

O processo de concentração até F_c 9,6 seguido por diafiltração produziu um “fouling” irreversível muito mais efetivo na membrana do que o processo de ultrafiltração realizado até F_c 3,2, sendo que o mesmo foi detectado pela diminuição do fluxo de permeado pela passagem de hexano puro pela membrana.

O método mais efetivo de limpeza da membrana, submetida à ultrafiltração até um F_c 3,2, com hexano puro foi a aplicação de máxima velocidade tangencial de escoamento, 5,0m/s, e mínima pressão transmembrana, 0,5bar, mantendo se a válvula de permeado fechada o maior tempo possível.

A concentração dos fosfolipídios até F_c 9,6 seguida de diafiltração mostrou ser um processo de obtenção e purificação da lecitina bastante eficiente, resultando num produto puro sob o ponto de vista comercial, apresentando teores de material insolúvel em acetona variando de 69,7 até 90,7%, superiores aos obtidos por simples concentração dos

retentados, 53,0%. A porcentagem de acidez ficou dentro dos limites aceitáveis comercialmente, abaixo de 36%.

O processo de diafiltração provocou elevação do fluxo de permeado, provocando um aumento do mesmo de 29,0 para 43,0 $\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$, no caso de 4 quando realizados 4 ciclos, durante o processo de obtenção da lecitina de soja, demonstrando que o fluxo de permeado subiu de modo diretamente proporcional ao número de ciclos de diafiltração realizados.

A resistência da camada gel polarizada sofreu uma elevação significativa entre cada um dos processos de ultrafiltração pela maior facilidade de aderência das partículas de soluto na superfície e nos poros de uma membrana onde está presente um “fouling” residual mais intenso, subindo de um valor mínimo de $2,7 \times 10^{10}$ para um valor de $1,6 \times 10^{12}\text{m}^{-1}$.

Referências Bibliográficas

AIMAR, P. Separation by membranes. In: HOWELL, J. A.; SANCHEZ, V.; FIELD, R. W. **Membranes in bioprocessing: theory and applications** 1. ed. Glasgow: Blakie Academic & Professional, 1993. cap.4, p.113-139.

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

ANG, W. S.; LEE, S.; ELIMELECH, M. Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v.272, p.198-210, 2006.

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY) **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**, Washington, 5^aed, 1997.

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**, v.189, p.1-21, 2001.

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

CABERO, M. L.; RIERA, F. A.; ÁLVAREZ, R.; Rinsing of ultrafiltartion ceramic membranes fouled with whey proteins: effects on cleaning procedures. **Journal of Membrane Science**, v.154, p.239-250, 1999.

CAKL, J.; BAUER, I.; DOLECEK, P.; MIKULASEK, P. Effects of backflushing conditions on permeate flux in membrane crossflow microfiltration of oil emulsion. **Desalination**, v.127, p.189-198, 2000.

CHEANG, B.; ZYDNEY, A. L. A two-stage ultrafiltraion process for fractionation of whey protein isolate. **Journal of Membrane Science**, v.231, p.159-167, 2004.

CHEN, V.; FANE, A. G.; MADAENI, S.; WENTEN, I. G. Particle deposition during membranes filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation. **Journal of Membrane Science**, v.125, p.109-122, 1997.

CHENG, T.; LIN, C. T. A study on cross flow ultrafiltration with various membrane orientations. **Separation Purification Technology**, v.39, p.13-22, 2004.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster: Technomic, 1998. 517 p.

CODEx ALIMENTARIUS COMMISSION JOINT WHO/FAO. "Standard for named vegetable oils" e "Standard for fat abd oils not covered by individual standards". Alinorm 99/17. Rome, 1999.

COSTA, A. R.; PINHO, M. N.; ELIMELECH, M. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v.281, p.716-725, 2006.

COT, L.; AYRAL, A.; DURAND, J.; GUIZARD, C.; HOVNANIAN, N.; JULBE, A. LARBOT, ^a Inorganic membranes and solid state science. **Solid State Science**, v.2, p.313-334, 2000.

EYCamp, W. Microfiltration and ultrafiltration. In: NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane separations technology: principles and applications** Amsterdan: Elsevier, 1995. v.2, cap.1, p.1-43.

FIELD, R. W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B. B. Crietical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, v.100, p.259-272, 1995.

FOLEY, G.; GARCIA, J. Ultrafiltration flux theory based on viscosity and osmotic effects: applicationto diafiltration optimisation. **Journal of Membrane Science**, v.176, p.55-61, 2000.

GAN, Q.; HOWELL, J. A.; FIELD, R. W.; ENGLAND, R.; BIRD, M. R.; McKechnie, M. T. Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled ny beer microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v.155, p.277-289, 1999.

GARCIA, A.; ÁLVAREZ, S.; RIERA, F.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J. Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes: Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. **Journal of Food Engineering**, v.74, p.516-522, 2005.

GIORNO, L.; TODISCO, S.; DONATO, L.; DRIOLO, E. Study of fouling phenomena in apple juice clarification by enzyme membrane reactor. **Separation Science and Technology**, v.33, n.5, p.739-756, 1998.

GOULAS, A. K.; KAPASAKALIDIS, P. G.; SINCLAIR, H. R.; RASTAL, R. A.; GRANDISON, A. S. Purification of oligosaccharides by nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v.209, p.321-335, 2002.

GUNSTONE, F. P.; PADLEY, F. B. **Lipid Technologies and Application**. New York, Marcel Dekker, 1997.

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

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and economic evaluation of the process. **Journal of American Oil chemists Society**, v.64, n.9, 1987.

KUMAR, N. S. K.; YEA, M. K.; CHERYAN, M. Soy protein concentrates by ultrafiltration. **Journal of Food Science**, v.68, n.7, p.2278-2283, 2003.

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

MAGNE, F. C.; SKAU, E. L. Viscosities and densities of solvent vegetable oil mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.37, n.11, p.1097-1101, 1945.

MARSHALL, A. D.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. In: **IDF Special Issue 9504: Fouling and cleaning in pressure driven membranes process**. Brussels: International Dairy Federation, 1995. n.9504, cap.1, p.9-29.

MARTINEZ-FEREZ, A.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. Recovery of caprine milk oligosaccharides with cerami membranes. **Journal of Membrane Science**, v.276, p.23-30, 2006.

MATSUURA, T. Membrane transport/solution diffusion model. In: **Synthetic membranes and membrane separation process** Boca Raton: CRC Press, 1994, cap.1, p.131-220.

MULDER, M. H. V. Polarization phenomena and membrane fouling. In: NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane sparations technology: principles and applications** Amsterdan: Elsevier, 1995. v.2, cap.2, p.45-84.

NAKANISHI, K.; KESSLER H. G. Rinsing Behavior of Deposited Layers Formed on Membranas in Ultrafiltration. **Journal of Food Science**, v.50, p.1726, 1985.

O'BRIEN, R. D. Raw materials. In: O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: Formulating and processing for applications**. Lancaster: Technomic, 1998. cap.1, p.1-45.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils: Deguming by polimeric membranes. **Separation and Purification Technology**, v.22-23, p.417-422, 2001.

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

PAULSON, D. J.; WILSON, R. L.; SPATZ, D. D. Crossflow membrane technology and its applications. **Food technology**, v.38, n.12, p.77-87, 1984.

PERKINS, E. G. Composition of sybeans and soybeans products. In: ERICKSON, D. R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS; St Louis: United Soybean Board, 1995.

PORTER, M. C.; Syntetic membranes and their preparation. In: PORTER, M. C. **Handbook of Industrial membrane technology**. Westwood: Noyes, 1990. cap.2, p.1-60.

PRYIANANDA, P.; CHEN, V. Flux decline during ultrafiltration of protein-fatty acid mixture. **Journal of Membrane Science**, v.273, p.58-67, 2006.

SATYANARAYANA, S. V.; BHATTACHARYA, P. K.; DE, S. Flux decline during ultrafiltration of kraft black liquor using different flow modules: a comparative study. **Separation and Purification Technology**, v.20, p.155-167, 2000.

SCHNEIDER, M. Phospholipids. In: GUNSTONE, F. D.; PADLEY, F. B. **Lipid technologies and applications**. New York: Marcel Dekker, 1997. cap.3, p.51-78.

SCOTT, K. Introduction to membranes separation. In: SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. Oxford: Elsevier, 1995. cap.1, p.3-175.

SMITH, P. J.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H.; BEM-AIM, R.; NGUYEN, H. A new approach to backwash initiation in membrane system. **Journal of Membrane Science**, v.278, p.381-389, 2006.

SOARES, M. S. **Processamento de Óleo de Soja Utilizando Ultrafiltração em Miscela na Etapa de Degomagem e na Obtenção de Lecitina**. Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas/SP, 2004.

SONG, L. A new model for the calculation of the limiting flux in ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v.144, p.173-185, 1998.

SRIDANG, P. C.; WISNIEWSKI, C.; ORGNIER, S.; GRASMICK, A. The role of the nature and composition of solutions/suspension in fouling of plane organic membranes in frontal filtration: Application to water and wastewater clarification. **Desalination**, v.191, p.71-78, 2006.

STAUFFER, C. E. Refining and production. In: STAUFFER, C. E. **Fats & oils: Practical guides for the food industry**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1996. cap.4, p.47-60.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAGIMA, 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.

SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans. **Journal of Membrane Science**, v.266, p.132-142, 2005.

SZUHAJ, B. F. Lecithins: Sources, Manufacture and Uses. The American Oil Chemists's Society. Champaign, 1989, 283p.

URAGAMI, T. Charged membranes and active transport. In: OSADA, Y.; NAKAGAWA, T. **Membrane science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1992. cap. 11, p.377-420

VIKBJERG, A. F.; JOHNSON, G.; MU, H.; XU, X. Application of ultrafiltration membranes for purification of structured phospholipids produced by lipase-catalyzed acidolysis. **Separation and Purification Technology**, v.50, p.184-191, 2006.

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