

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

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS APLICADAS A DEGOMAGEM DE  
MISCELA DE ÓLEO DE MILHO EM ESCALA LABORATORIAL  
E PILOTO**

**Msc. Márcia de Souza Araki**

Engenheira de Alimentos

**Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto**

Orientador

**Prof. Dra. Lireny Aparecida G. Gonçalves**

Co-Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas - SP

2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Ar12m Araki, Márcia de Souza  
Membranas poliméricas aplicadas a degomagem de miscela de óleo de milho em escala laboratorial e piloto / Márcia de Souza Araki. -- Campinas, SP: [s.n.], 2008.

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

1. Membrana polimérica. 2. Ultrafiltração. 3. Degomagem. 4. Modelagem Viotto, Luiz Antonio. II. Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Polymeric membrane applied to degumming of corn oil/hexane miscella in laboratorial and pilot scale

Palavras-chave em inglês (Keywords): Polymeric membrane, Ultrafiltration, Degumming, Modeling

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Luiz Antonio Viotto  
Marinalda da Silva Soares  
Sergio Rodrigues Fontes  
Leila Peres  
Renato Grimaldi

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

## **Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto  
Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP  
(Orientador)

---

Dra. Marinalda da Silva Soares  
Gerente de Produção – GRUPO AGROPALMA  
(Membro)

---

Prof. Dr. Sergio Rodrigues Fontes  
Escola de Engenharia de São Carlos – USP  
(Membro)

---

Profa. Dra. Leila Peres  
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP  
(Membro)

---

Dr. Renato Grimaldi  
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP  
(Membro)

---

Dra. Clarissa Reschke da Cunha

(Membro)

---

Prof. Dra. Thais Maria Ferreira de Souza Vieira  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – USP

(Membro)

---

Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre  
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

(Membro)

*“Do teu Sonho fiz minha Inspiração,  
Do teu Incentivo fiz o meu Esforço,  
Do teu Amor pela Pesquisa fiz minha Vocação.”*

*Ao meu pai, Tata, meu reconhecimento, amor e gratidão!*

*Ao meu esposo muito amado Marcio,  
por todo amor, compreensão e confiança,  
pelo apoio incondicional,  
dedico.*

## *Agradecimentos*

*A Deus por Sua presença constante na realização deste sonho.*

*Agradeço de forma muito especial ao meu orientador Luiz Antonio Viotto, hoje meu amigo que posso contar. Obrigada pela sua paciência, compreensão, carinho, amizade e confiança depositados em mim. Obrigada por me ajudar a evoluir como profissional e como ser humano!*

*À Prof.a Lireny que sempre me incentivou, pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório, pelas suas valiosas sugestões dadas durante a realização deste trabalho e também agradeço pelo carinho e atenção!*

*Aos membros da Banca Examinadora, Dra. Marinalda Soares, Prof. Sergio, Prof.a Leila, Dr. Renato e Dra. Clarissa pelas críticas e sugestões tão importantes para o enriquecimento deste trabalho e do meu conhecimento.*

*Agradeço ao meu amado Marcio, pela compreensão e ajuda participativa e, sempre que necessário, silenciosa e também pelo amor, companheirismo e motivação. Sem você não chegaria até aqui!*

*A minha princesinha, Amanda Mayumi, por me ensinar a ser uma pessoa melhor e por me oportunizar a experiência da maternidade de uma forma tão amorosa. Te amo, minha Flor!*

*Agradeço ao meu pai, Tata, por me ensinar a amar a pesquisa deste pequena, sempre me apoiando. À minha mãe, por apresentar o magistério como a profissão mais interessante e bela. Mãe, obrigada pela dedicação e orações imprescindíveis para a minha serenidade! A minha Mana Cíntia pela sua amizade e compreensão de minha ausência. Às minhas tias Marina e Leozina pelo carinho a mim dedicado.*

*Yassuko e Minol, obrigada por serem meus pais aqui em Campinas, pelo apoio, carinho e compreensão.*

*Aos amigos do Laboratório de Óleos e Gorduras especialmente a Ana Paula, Alaide e Katrina, pela ajuda, incentivo, força tão importantes para a execução deste trabalho. Agradeço de coração por sempre me ouvir! Agradeço a Denise pelo amadurecimento proporcionado.*

*Aos técnicos, estagiárias e funcionários do Laboratório de Óleos e Gorduras em especial ao Rosana, Marcella e Priscila pela disponibilidade em ajudar.*

*Aos colegas do Lamef, Márcia, Camila, Bebel e Ricardo, agradeço pelo colegismo e companhia.*

*Aos amigos da “123 Confraria 4”, Clayton, Tati, Gustavo, Gabi, Losi, Gustavo, Guilherme e Tcheco, pelo melhor sábado do mês; pela amizade, carinho e incentivo. Adoro vocês!*

*Aos amigos Lucielen, Veri, Flávio, Tati, Hélio, Bia, Machadinho, Camila, Raquel, por pela amizade, companheirismo e incentivo.*

*Agradeço aos colegas do DEA pela convivência e pelos momentos de descontração.*

*A Cargill Agrícola S.A., por sua disponibilidade em fornecer o óleo bruto de milho utilizado no trabalho.*

*A Unicamp, em especial a Faculdade de Engenharia de Alimentos pelas facilidades recebidas.*

*Ao CNPq pela concessão da bolsa.*

*A todos que de uma forma ou de outra, contribuíram e incentivaram para a conclusão deste trabalho, o meu muito obrigada!*

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS _____	XIII
ÍNDICE DE TABELAS _____	XVII
RESUMO _____	XIX
ABSTRACT _____	XX
INTRODUÇÃO GERAL _____	1
<b>CAPÍTULO 1</b> _____	<b>5</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> _____	<b>5</b>
<b>1 MILHO</b> _____	<b>6</b>
<b>2 ÓLEO DE MILHO</b> _____	<b>8</b>
2.1 Processamento Convencional do Óleo de Milho _____	11
2.1.1 <i>Degomagem</i> _____	13
2.1.2 <i>Neutralização</i> _____	14
2.1.3 <i>Clarificação</i> _____	14
2.1.4 <i>Winterização</i> _____	15
2.1.5 <i>Desodorização</i> _____	15
<b>3 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS</b> _____	<b>16</b>
3.1 Membranas _____	17
3.2 Fenômenos envolvidos no processo de separação por membrana _____	19
3.2.1 <i>Modelo das Resistências em Série</i> _____	22
3.2.2 <i>Modelo de Field et al., 1995.</i> _____	24
3.2.2.1 Bloqueio completo de poros (n = 2) _____	25
3.2.2.2 Bloqueio parcial de poros (n = 1) _____	25
3.2.2.3 Torta de filtração (n = 0) _____	25
3.2.2.4 Bloqueio interno de poros (n = 1,5) _____	25
3.2.3 <i>Modelo de Wu et al., 1991.</i> _____	26
3.2.4 <i>Modelo de Koltuniewicz, 1992</i> _____	26

<b>4 APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS</b>	<b>26</b>
4.1 Fluxogramas Sugeridos Para Introdução da Tecnologia de Membranas na Recuperação de Solvente e Refino do Óleo Vegetal	27
4.2 Separação por Membrana Aplicada à Recuperação de Solvente	29
4.3 Separação por Membrana Aplicada á Degomagem de Óleos Vegetais	31
4.4 Separação por Membrana Aplicada a Remoção de Ceras de Óleos Vegetais	36
4.5 Separação por Membrana Aplicada a Desacidificação de Óleos Vegetais	37
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>45</b>
<b>PERMEABILIDADE DE SOLVENTES EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE ULTRAFILTRAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E QUÍMICA AO HEXANO</b>	<b>45</b>
<b>RESUMO</b>	<b>46</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>47</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>51</b>
2.1 Matéria-Prima	51
2.2 Membranas de UF em escala laboratorial	52
2.3 Equipamentos	53
2.4 Desempenho das membranas na ultrafiltração de solventes	54
2.5 Resistências das membranas ao hexano	55
2.5.1 Teste de permeação com hexano	55
2.5.2 Teste de variação de área	55
2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>56</b>
3.1 Desempenho das membranas na filtração de solventes	56
3.2 Resistências das membranas ao hexano	69
3.2.1 Teste de permeação com hexano	69
3.2.2 Teste de variação de área	71

3.2.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	72
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>81</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>		<b>83</b>
	<b>DEGOMAGEM DE MISCELA DE ÓLEO BRUTO DE MILHO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE ULTRAFILTRAÇÃO. PARTE I: ESTUDO EM ESCALA LABORATORIAL.</b>	<b>83</b>
	<b>RESUMO</b>	<b>84</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>85</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>88</b>
2.1	Matéria-Prima	88
2.2	Membranas de UF em escala laboratorial	89
2.3	Equipamentos	89
2.3.1	<i>Equipamento de filtração em escala laboratorial</i>	89
2.3.2	<i>Equipamentos utilizados nas determinações analíticas</i>	90
2.4	Metodologia	91
2.4.1	<i>Pré-Tratamento das membranas</i>	91
2.4.2	<i>Seleção da Membrana</i>	91
2.4.3	<i>Experimentos de Degomagem em escala Laboratorial</i>	91
2.4.4	<i>Metodologia Analítica</i>	91
2.4.5	<i>Parâmetros de desempenho do processo de UF</i>	92
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>92</b>
3.1	Pré-tratamento das membranas	92
3.2	Seleção das Membranas	93
3.3	Experimentos de Degomagem em escala Laboratorial	95
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>97</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>98</b>

<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>101</b>
<b>DEGOMAGEM DE MISCELA DE ÓLEO BRUTO DE MILHO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE ULTRAFILTRAÇÃO. PARTE II: ESTUDO EM ESCALA PILOTO</b>	<b>101</b>
<b>RESUMO</b>	<b>102</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>103</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>106</b>
2.1 Matéria-Prima	106
2.2 Membrana de UF	106
2.3 Equipamentos	107
2.3.1 <i>Equipamento de UF em escala piloto</i>	107
2.3.2 <i>Equipamentos utilizados nas determinações analíticas</i>	108
2.4 Metodologia	108
2.4.1 <i>Pré-Tratamento das membranas</i>	108
2.4.2 <i>Experimentos de Degomagem em escala Piloto</i>	108
2.4.3 <i>Modelo das resistências em série</i>	109
2.4.4 <i>Metodologia Analítica</i>	110
2.4.5 <i>Parâmetros de desempenho do processo de UF</i>	110
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>111</b>
3.1 Caracterização da membrana com escoamento tangencial	111
3.2 Experimentos de Degomagem em Escala Piloto	113
3.3 Modelo das resistências em série	118
<b>4 CONCLUSÕES</b>	<b>122</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>123</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>127</b>
<b>ESTUDO DOS MECANISMOS DE INCRUSTAÇÃO E MODELAGEM DO DECLÍNIO DO FLUXO NA DEGOMAGEM DE MISCELA DE ÓLEO BRUTO DE MILHO</b>	<b>127</b>
<b>RESUMO</b>	<b>128</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>129</b>
1.1 Teoria	130

1.1.1	<i>Modelo de Field</i>	130
1.1.1.1	Bloqueio completo de poros (n = 2)	131
1.1.1.2	Bloqueio incompleto de poros (n = 1)	131
1.1.1.3	Torta de filtração (n = 0)	131
1.1.1.4	Bloqueio interno de poros (n = 1,5)	132
1.1.2	<i>Modelo de Wu</i>	132
1.1.3	<i>Modelo de Koltuniewicz</i>	133
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>133</b>
2.1	Experimentos em escala laboratorial	133
2.2	Experimentos em escala piloto	135
2.3	Modelagem	135
2.4	Desempenho energética do processo	136
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>137</b>
3.1	Modelagem dos experimentos em escala laboratorial	137
3.2	Modelagem dos experimentos em escala piloto.	141
3.2.1	<i>Desempenho energética do processo</i>	146
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>147</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>148</b>
	<b>CONCLUSÕES GERAIS</b>	<b>151</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>5</b>
<b>Figura 1.</b> Produção mundial de milho (106 ton) em 2006/07. Fonte: USDA (2008)	6
<b>Figura 2.</b> Fluxograma de processamento de óleo de milho, onde as etapas pontilhadas são opcionais. Fonte: Hui, 1996.	12
<b>Figura 3.</b> Diagrama de filtração tangencial em membranas. Adaptação de ilustração apresentada por Hanhui et al. (2004).	20
<b>Figura 4.</b> Estágios do declínio do fluxo de permeado durante a ultrafiltração. Fonte: Marshall & Daufin (1995).	22
<b>Figura 5.</b> Fluxograma proposto por Snape e Nakajima (1996).	28
<b>Figura 6.</b> Fluxograma proposto por Raman et al. (1996).	29
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>45</b>
<b>Figura 1.</b> Unidades básicas dos polímeros compostos por policarbonato, polifluoreto de vinilideno, nitrocelulose, polietersulfona e acetato de celulose.	50
<b>Figura 2.</b> Esquema da unidade de filtração em escala laboratorial.	54
<b>Figura 3.</b> Fluxo de hexano da membrana CME 0,05 $\mu\text{m}$ a 40 $^{\circ}\text{C}$ e 200 rpm.	57
<b>Figura 4.</b> Fluxo de água e hexano para a membrana CME 0,025 $\mu\text{m}$ . (A) Fluxo de água a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (B) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (C) Fluxo de água e hexano a 40 $^{\circ}\text{C}$ .	58
<b>Figura 5.</b> Fluxo de água e hexano para a membrana CME 0,05 $\mu\text{m}$ . (A) Fluxo de água a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (B) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (C) Fluxo de água e hexano a 40 $^{\circ}\text{C}$ .	60
<b>Figura 6.</b> Fluxo de água, etanol e hexano para a membrana PC 0,05 $\mu\text{m}$ . (A) Fluxo de água a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (B) Fluxo de etanol a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (C) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (D) Fluxo de água, etanol e hexano a 40 $^{\circ}\text{C}$ .	62
<b>Figura 7.</b> Fluxo de água, etanol e hexano para a membrana PES 10 kDa. (A) Fluxo de água a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (B) Fluxo de etanol a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (C) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$ , (D) Fluxo de água, etanol e hexano a 40 $^{\circ}\text{C}$ .	63

- Figura 8.** Fluxo de água, etanol e hexano para a membrana PVDF 50 kDa. (A) Fluxo de água a 20, 30 e 40°C, (B) Fluxo de etanol a 20, 30 e 40°C, (C) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40°C, (D) Fluxo de água, etanol e hexano a 40°C. \_\_\_\_\_ 64
- Figura 9.** Fluxo de água e etanol para a membrana PVDF 30 kDa, a 40°C. \_\_\_\_\_ 65
- Figura 10.** Permeabilidade das membranas à água, etanol e hexano, a 40 °C e 2bar. \_ 67
- Figura 11.** Fluxo de hexano para todas as membranas testadas, a 40°C, 1,5 bar e 200rpm. \_\_\_\_\_ 69
- Figura 12.** Fotomicrografias da membrana CME 0,025 µm. (A) superfície da membrana intacta (B) fratura da membrana intacta (C) superfície da membrana imersa em hexano (D) fratura da membrana imersa em hexano, em detalhe a parte superior (E) superfície da membrana do teste de permeação em hexano (F) fratura da membrana do teste de permeação em hexano, em detalhe a parte inferior. Aumento: 1000x (B) e 15000x (A, C, D, E, F). \_\_\_\_\_ 74
- Figura 13.** Fotomicrografias da membrana CME 0,05 µm. (A) superfície da membrana intacta (B) fratura da membrana intacta (C) superfície da membrana imersa em hexano (D) fratura da membrana imersa em hexano, em detalhe a parte superior (E) superfície da membrana do teste de permeação em hexano (F) fratura da membrana do teste de permeação em hexano, em detalhe a parte inferior. Aumento: 5000x (B) e 15000x (A, C, D, E, F). \_\_\_\_\_ 75
- Figura 14.** Fotomicrografias da membrana PC 0,05 µm. (A) superfície da membrana intacta (B) fratura da membrana intacta (C) superfície da membrana imersa em hexano (D) fratura da membrana imersa em hexano (E) superfície da membrana do teste de permeação em hexano (F) fratura da membrana do teste de permeação em hexano, em detalhe a parte superior. Aumento: 5000x (B), 10000x (D) e 15000x (A, C, E, F). \_\_\_\_\_ 76
- Figura 15.** Fotomicrografias das membrana de PVDF. (A) superfície da membrana PVDF 50 kDa intacta (B) superfície da membrana PVDF 30 kDa intacta (C) superfície da membrana PVDF 50 kDa imersa em hexano (D) superfície da membrana PVDF 30 kDa imersa em hexano (E) superfície da membrana PVDF 50 kDa do teste de permeação em hexano (F) superfície da membrana PVDF 30 kDa do teste de permeação em hexano. Aumento: 15000x. \_\_\_\_\_ 77
- Figura 16.** Fotomicrografias das membrana de PES 10 kDa. (A) superfície da membrana intacta (B) superfície da membrana imersa em hexano (C) superfície da membrana do teste de permeação em hexano. Aumento: 15000x. \_\_\_\_\_ 78

<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>83</b>
<b>Figura 1.</b> Esquema da unidade de filtração em escala laboratorial.	90
<b>Figura 2.</b> Fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de milho ( $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) em função do tempo, para as seis membranas poliméricas planas, nas condições de $40^{\circ}\text{C}$ , 300 rpm e 2 bar.	94
<b>Figura 3.</b> Fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de milho ( $200 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) em função da pressão para membrana PVDF 50 kDa, a 300 rpm e em diferentes e temperaturas.	96
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>101</b>
<b>Figura 1.</b> Esquema da unidade piloto de ultrafiltração.	108
<b>Figura 2.</b> Fluxo de água para a membrana PVDF 50 kDa, a $40^{\circ}\text{C}$ .	111
<b>Figura 3.</b> Fluxo de hexano para a membrana PVDF 50 kDa, a $40^{\circ}\text{C}$ .	112
<b>Figura 4.</b> Fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de milho ( $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) em função do tempo, em duplicata, a $40^{\circ}\text{C}$ , 2,5 bar e $2 \text{ m.s}^{-1}$ .	113
<b>Figura 5.</b> Curva de fluxo de miscela de óleo bruto de milho ( $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) para a PTM de 1 bar a $40^{\circ}\text{C}$ .	115
<b>Figura 6.</b> Fluxo de permeado da membrana PVDF 50 kDa a $F_c 1,02$ , sob diferentes condições operacionais.	116
<b>Figura 7.</b> Teor de fósforo da membrana PVDF 50 kDa, sob diferentes condições operacionais.	117
<b>Figura 8.</b> Retenção de fosfolipídios da membrana PVDF 50 kDa, sob diferentes condições operacionais.	117
<b>Figura 9.</b> Valores absolutos das resistências da membrana (RM) , da incrustação total (RF) e da camada polarizada (RP) para ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho utilizando membrana PVDF 50 kDa, a $40^{\circ}\text{C}$	120

**CAPÍTULO 5** \_\_\_\_\_ **127**

**Figura 1.** Dados de fluxo para a membrana CME 0,05 e PVDF 30, a 40°C, 2bar e 300rpm. As linhas representam o modelo de Field, com os parâmetros e correlação da Tabela 4. \_\_\_\_\_ 141

**Figura 2.** Valores da relação  $J_0/J^*$  calculada versus  $k_p/k_f$  estimados pelo modelo de Wu et al. (1991). \_\_\_\_\_ 143

**Figura 3.** Dados de fluxo para a membrana PVDF 30, a 40°C e velocidade de 1m/s. As linhas representam o modelo de Field, com os parâmetros e correlação da Tabela 7. 146

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>CAPÍTULO 1</b> _____	<b>5</b>
<b>Tabela 1.</b> Composição em ácidos graxos de óleo de milho. _____	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> _____	<b>45</b>
<b>Tabela 1.</b> Propriedades físicas da água, etanol e hexano. _____	<b>52</b>
<b>Tabela 2.</b> Membranas utilizadas nos experimentos de filtração. _____	<b>52</b>
<b>Tabela 3.</b> Fluxo médio de hexano durante 12 horas de permeação, a 40°C, 1,5 bar e 200rpm. _____	<b>70</b>
<b>Tabela 4.</b> Resultados do teste de área*. _____	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> _____	<b>83</b>
<b>Tabela 1.</b> Membranas utilizadas nos experimentos de degomagem. _____	<b>89</b>
<b>Tabela 2.</b> Fluxo de permeado a Fc 1,25, teor de fósforo no permeado e retenção para as diversas membranas imersas por 24 horas com ou sem permeação prévia de hexano, a 40°C 300 rpm e 2 bar. _____	<b>93</b>
<b>Tabela 3.</b> Fluxos de permeado de miscela de óleo bruto de milho (200 mg.kg <sup>-1</sup> ) a Fc 1,25, teor de fósforo e retenção para a escolha da membrana, a 40°C 300 rpm e 2 bar. _____	<b>95</b>
<b>Tabela 4.</b> Influência dos parâmetros pressão e temperatura, para UF de miscela de óleo bruto de milho (200 mg.kg <sup>-1</sup> ) utilizando membrana PVDF 50 kDa, 300 rpm. _____	<b>96</b>
<b>CAPÍTULO 4</b> _____	<b>101</b>
<b>Tabela 1.</b> Desempenho da membrana PVDF 50 kDa na filtração de miscela de óleo de milho, a 40 °C e sob diferentes condições operacionais. _____	<b>114</b>
<b>Tabela 2.</b> Valores de resistências para ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho, para a membrana PVDF 50 kDa, a 40°C. _____	<b>119</b>
<b>Tabela 3.</b> Valores de resistências da incrustação para ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho, para a membrana PVDF 50 kDa, a 40°C. _____	<b>121</b>

**CAPÍTULO 5** \_\_\_\_\_ **127**

**Tabela 1.** Membranas utilizadas nos experimentos de filtração em unidade laboratorial. 134

**Tabela 2.** Parâmetros e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do modelo de Wu (Eq. 8) para as diferentes membranas em escala laboratorial. \_\_\_\_\_ 137

**Tabela 3.** Parâmetros e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do modelo de Koltuniewicz (Eq. 9) para as diferentes membranas em escala laboratorial. \_\_\_\_\_ 139

**Tabela 4.** Parâmetros e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do modelo de Field (Eq. 1) para as diferentes membranas em escala laboratorial. \_\_\_\_\_ 140

**Tabela 5.** Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e parâmetros do modelo de Wu (Eq. 8) para a membrana PVDF 50 kDa em filtração tangencial. \_\_\_\_\_ 142

**Tabela 6.** Parâmetros e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do modelo de Koltuniewicz (Eq. 9) para a membrana PVDF 50 kDa em filtração tangencial. \_\_\_\_\_ 144

**Tabela 7.** Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e parâmetros do modelo de Field (Eq. 1) para a membrana PVDF 50 kDa em filtração tangencial. \_\_\_\_\_ 145

**Tabela 8.** Comparação da energia consumida para as várias condições experimentais. 147

## RESUMO

A aplicação da tecnologia de membranas em óleos vegetais ainda não está totalmente estabelecida, entretanto esta tecnologia mostra-se com grande potencial neste segmento, sendo que as principais vantagens em relação ao refino convencional são o uso de condições térmicas mais brandas de processamento, menor consumo energético e, maior retenção de compostos nutricionalmente desejáveis. Desta forma, a utilização de membranas permite a produção de óleos vegetais de qualidade superior, indo ao encontro dos anseios do mercado, de forma ecologicamente correta, com diminuição do impacto ambiental pela menor produção de efluentes e racionalização do uso da água, um recurso natural cada vez mais escasso. O presente trabalho teve como objetivo analisar o comportamento de seis membranas planas poliméricas comerciais (PVDF 30 e 50 kDa, CME 0,025 e 0,05  $\mu\text{m}$ , PC 0,05  $\mu\text{m}$  e PES 10 kDa) frente à permeação de três diferentes solventes (água, etanol e hexano), assim como avaliar a estabilidade estrutural e química das mesmas face à exposição e filtração com hexano. Os resultados mostraram que todas as membranas foram resistentes ao hexano. Foi selecionada uma membrana (PVDF 50kDa) para experimentos de degomagem de miscela de óleo bruto de milho em escala laboratorial, variando-se a pressão (1 a 3 bar) e temperatura (20 a 40  $^{\circ}\text{C}$ ), verificando-se o desempenho da referida membrana em relação à retenção de fosfolipídios e ao fluxo de permeado. O aumento da temperatura e da pressão exerceram efeito positivo sobre os fluxos de permeado, e negativo sobre a retenção de fósforo. Adicionalmente, esta membrana foi testada em escala piloto, onde verificou-se os efeitos da pressão (1 a 3 bar) e velocidade tangencial (1 a 6 m/s) sobre o fluxo de permeado e a retenção de fosfolipídios. A retenção de fosfolipídios manteve-se entre 84,7 e 97,1 %, com níveis residuais de fósforo dos produtos permeados, a 40 $^{\circ}\text{C}$ , permanecendo na faixa de 5– 28  $\text{mg.kg}^{-1}$ . O fluxo de permeado variou entre 20 a 130  $\text{kg.h}^{-1}\text{m}^{-2}$ . A análise das resistências demonstrou que a camada polarizada controlou o processo de ultrafiltração. A maior eficiência na degomagem foi obtida através da filtração tangencial em módulo piloto de ultrafiltração, e os fluxos de permeado aumentaram significativamente com o aumento da pressão operacional e velocidade, sem prejuízo aos níveis de retenção de fósforo. O melhor ajuste para os dados em escala laboratorial e piloto foi com o modelo desenvolvido por Field et al. (1995).

*Palavras-chave:* membrana polimérica, ultrafiltração, permeabilidade, resistência, degomagem, óleo bruto de milho, miscela, modelagem, mecanismos de incrustação.

## **POLYMERIC MEMBRANE APPLIED TO DEGUMMING OF CORN OIL/HEXANE MISCELLA IN LABORATORIAL AND PILOT SCALE**

### **ABSTRACT**

Membrane technology application in vegetable oils is still not completely developed, however, this technology shows a high potential in this segment, which main advantages in comparison to conventional refining are the usage of low temperature processing conditions, lower energetic consumption and higher desired nutritional value compounds retention. The utilization of membranes allows the production of a superior quality vegetable oil, going towards market trends in an environmental friendly way, since it produces less effluents and conscious usage of water, a resource that gets shorter day after day. This work had as its main purpose the analysis of six flat polymeric commercial membranes' behavior (PVDF 30 e 50 kDa, CME 0.025 e 0.05  $\mu\text{m}$ , PC 0.05  $\mu\text{m}$  e PES 10 kDa) regarding their permeation with three different solvents, water, ethanol and hexane, and the evaluation of their resistance through exposure and filtration with hexane. Results show that all membranes are resistant to hexane. One of them was selected (PVDF 50 kDa) to run crude corn oil miscella degumming experiments in laboratorial scale, changing pressure (1 a 3 bar) and temperature (20 a 40  $^{\circ}\text{C}$ ), observing the membrane performance regarding phospholipids retention and permeate flux. Temperature and pressure increase presented a positive effect over permeate flux and negative over phospholipids retention. In addition to that, the membrane was tested in a pilot scale skid, where it has been noticed pressure (from 1 to 3 bar) and tangential flow (from 1 to 6 m/s) effects over permeate flux and phospholipids retention. Residual phospholipids levels of permeate products at 40 $^{\circ}\text{C}$  stayed in the range of 5-28  $\text{mg.kg}^{-1}$  with 20-130  $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  flux. The resistance analysis showed that the polarized layer controlled the ultrafiltration process. The highest efficiency in degumming was obtained through tangential filtration in an ultrafiltration pilot scale skid and permeate flux increased significantly with the increase of operational pressure and tangential flow, without prejudicing phosphorus retention level. The best fit to the experiments data examined in laboratorial and pilot scale was obtained with the model developed previously by [Field et al. \(1995\)](#).

*Keywords:* polymeric membrane, ultrafiltration, permeability, resistance, degumming, crude corn oil, miscella, modeling, mechanisms of fouling.

## INTRODUÇÃO GERAL

Em termos de volume de produção mundial, os óleos mais importantes são os de soja, palma, canola, milho e girassol. Aproximadamente 80% dos óleos vegetais são usados em aplicações em alimentos, o que inclui óleos para saladas, fritura, maionese e margarinas. Os 20% restantes são usados para aplicações industriais como biodiesel, detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (Hatje, 1989). Além disto, o Protocolo de Kyoto e os programas de agroenergia estão promovendo o crescimento da demanda de álcool-combustível e o milho está se constituindo em matéria-prima imprescindível para este novo panorama.

Com produção em ascensão nos últimos anos, o Brasil é o terceiro maior produtor de milho do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos e da China (USDA, 2008), e deverá totalizar 54,8 milhões de toneladas em 2007/08. Apesar de ser um produto com importância secundária para o mercado produtor de milho, o óleo de milho é considerado nobre para fins alimentícios, sendo um produto muito saudável. Uma das principais propriedades nutricionais do óleo de milho é a presença de tocoferol e tocotrienol, que, por serem antioxidantes, ajudam na redução do colesterol e são benéficos para a prevenção do câncer. Assim, o óleo de milho merece destaque entre os óleos vegetais, devido a suas excelentes características sensoriais e nutricionais e pelo seu ótimo desempenho como óleo de fritura e salada (Leibovitz & Ruckestein, 1983).

O óleo bruto é obtido a partir do esmagamento de sementes oleaginosas, utilizando-se, para tanto, um solvente. A miscela óleo/solvente (hexano) deve passar por um processo de destilação para a recuperação do solvente e obtenção do óleo bruto, etapa que requer grande quantidade de energia. Para que haja uma melhoria da aparência, odor e sabor do óleo bruto, este deve passar por um processo de refino, no qual ocorre a remoção de componentes indesejados. As principais etapas do refino são: degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização (Hui, 1996).

A aplicação da tecnologia de membranas como método de separação, concentração e purificação de componentes está largamente difundida nos processos industriais de modo geral, incluindo a indústria de alimentos. Neste ramo, a tecnologia de membranas está bem estabelecida na indústria de laticínios e de sucos de frutas.

A técnica de separação com membranas apresenta-se como uma alternativa tecnológica interessante para substituir total ou parcialmente as etapas do refino tradicional de óleo vegetal, permitindo a retenção de nutrientes e de outros compostos

desejáveis (Pagliero et al., 2003; Cheryan, 1998). Portanto, o processamento de óleos por membranas pode ser considerado uma alternativa fortemente promissora, porque pode tornar o processo menos dispendioso, tecnologicamente superior, além de preservar as características nutricionais da matéria prima. Tem-se ainda como vantagens: redução do custo energético associado ao processo, uso de condições mais brandas de processamento, redução do consumo de produtos químicos e de água, além da redução de carga de efluentes. Desta forma, a utilização de membranas permite a produção de óleos vegetais de qualidade superior, indo ao encontro dos anseios do mercado, e de forma ecologicamente correta, diminuindo o impacto ambiental e energético.

O processo global de extração e refino de óleos vegetais requer muita energia, e a substituição do refino convencional pela tecnologia de membranas poderia acarretar uma economia de 15 a 21 trilhões de Btu/ano, correspondente ao refino de óleo, e 2 trilhões de Btu/ano na recuperação do solvente, somente nos Estados Unidos. Como conseqüência, lucrar-se-ia com menor perda de óleo neutro e economizar-se-ia na aquisição de insumos, tal como a terra clarificante (Koseoglu & Engelgau, 1990).

Apesar das várias possibilidades de aplicação desta tecnologia na área de óleos, a sua transferência para o setor produtivo ainda é muito baixa quando comparada a outras áreas. Há falta de conhecimento sobre alguns aspectos relativos ao processamento deste produto, tais como: meio hidrofóbico; papel do solvente; surgimento, e não aplicação ainda, de novos materiais para membrana; mecanismos de interação membrana – espécies envolvidas e dificuldades de adaptação da escala de laboratório para escala piloto. Desta forma, esta área necessita de pesquisas mais específicas no sentido de um maior desenvolvimento científico e tecnológico (Parmentier et al., 2001).

Outro ponto importante é a combinação de elevado fluxo de permeado e alta retenção, devendo-se estudar a formação da camada polarizada. Esta controla o processo, uma vez que é responsável pelo declínio do fluxo de permeado e pela eficiência da separação, pois eleva a concentração na superfície da membrana o que acelera o processo de incrustação (Hanhui et al., 2004).

Óleos que contêm ceras em sua composição natural, como óleo de milho e girassol, precisam de uma atenção diferenciada no processamento utilizando membranas. As ceras interferem no fluxo de permeado, pois se depositam na superfície da membrana juntamente com os fosfolípidios formando a camada polarizada, interferindo no procedimento de limpeza.

Encontram-se resultados promissores nas etapas de dessolventização, desacidificação e degomagem de óleos utilizando membranas, porém estes processos não são plenamente viáveis economicamente (Ribeiro et al., 2006; Pagliero et al., 2007). Apesar disso, a busca por processos mais econômicos, seguros e de menor impacto ambiental, assim como por alimentos nutricionalmente seguros e mais saudáveis, aponta para tecnologia de membranas como uma solução. Isto tem levado ao aumento da produção de membranas e à diminuição do custo das mesmas, estimulando novas aplicações desta tecnologia.

Apesar do destaque e aceitação do óleo de milho, ainda são poucos os trabalhos envolvendo o uso desta tecnologia no seu refino. Assim, um estudo profundo da tecnologia de membranas aplicada ao óleo de milho, enfatizando as etapas de caracterização das membranas bem como seu condicionamento, degomagem por ultrafiltração e limpeza da membrana é de fundamental importância.

O Laboratório de Óleos de Gorduras (DTA/FEA/Unicamp) iniciou, no ano de 1998, a pesquisa sobre a aplicação da tecnologia de membranas em óleos vegetais com a orientação dos professores doutores Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves (DTA-UNICAMP), José Carlos da Cunha Petrus (UFSC) e Luiz Antonio Viotto (DEA-UNICAMP). Em 2000 o aluno de mestrado Fábio Hasegawa estudou microfiltração e ultrafiltração aplicadas ao processamento de óleo de milho, utilizando membranas poliméricas fabricadas pelo grupo da UFSC. Em 2002 foi estudada a degomagem de óleo bruto de soja em outras membranas poliméricas produzidas pela UFSC, trabalho este desenvolvido pela aluna de mestrado Juliana Moura. Membranas cerâmicas para a degomagem em escala piloto de miscela de óleo de soja foram avaliadas por Marinalda Soares e Bei Ning em 2004, e miscela de óleo bruto de milho por Márcia de Souza no mesmo ano. A recuperação de solvente em misturas de óleo de soja/hexano utilizando membranas poliméricas foi verificada por Ana Paula Ribeiro em 2005. No doutorado (2006) Juliana Moura aplicou a tecnologia de membranas e CO<sub>2</sub> super crítico na síntese enzimática de lipídios estruturados, em parceria com a UFSC e CIRAD (Montpellier). Seguindo a linha de pesquisa aberta por Marinalda Soares, Célio Carvalho fez um estudo mais amplo sobre degomagem de miscela de óleo bruto de soja em 3 membranas cerâmicas e Rodrigo Basso focou o tema de sua pesquisa na limpeza destas membranas, ambos em 2007. Ainda contribuíram em pesquisa de iniciação científica os alunos: Marielly Borges, Karina Carneiro, Tiago Silva, Mariana Souza e Carolina Bagagli. O último

trabalho concluído foi a degomagem de óleo bruto de girassol em membranas poliméricas estudada por Cesar Coutinho em 2008. Atualmente, estão sendo desenvolvidos dois projetos, a separação de carotenóides de éster etílico de óleo bruto de palma por Chiu Ming e a degomagem de miscela de óleo bruto de canola por membrana polimérica por Luciene Campos. Nestes trabalhos, os grandes desafios foram conseguir selecionar membranas e realizar as diferentes degomagens em escala laboratorial e em escala piloto (30 kg) em óleos contendo altos e baixos teores de fosfolipídios, havendo ou não a presença de ceras. Os processos em presença de hexano levaram a resultados diferenciados para cada tipo de óleo. Diferentes metodologias para os processos de limpeza foram otimizados e a busca por lecitinas e suas características têm sido um ramo ainda em aberto. Desacidificação e retirada de solvente requerem para melhoria de resultados outros módulos ainda não disponíveis na Unicamp.

O presente trabalho teve como objetivos analisar o comportamento de seis membranas planas poliméricas comerciais (PVDF 30 e 50 kDa, CME 0,025 e 0,05  $\mu\text{m}$ , PC 0,05  $\mu\text{m}$  e PES 10 kDa) frente à permeação de três diferentes solventes, água, etanol e hexano, assim como avaliar a resistência das mesmas face à exposição e filtração com hexano; selecionar uma membrana para experimentos de degomagem de miscela de óleo bruto milho em escala laboratorial, variando-se a pressão e temperatura, e em escala piloto, variando-se a pressão e velocidade, verificando-se o desempenho desta membrana em relação à retenção de fosfolipídios e ao fluxo de permeado; e ajustar modelos matemáticos propostos na literatura para as curvas de fluxo.

## **CAPÍTULO 1**

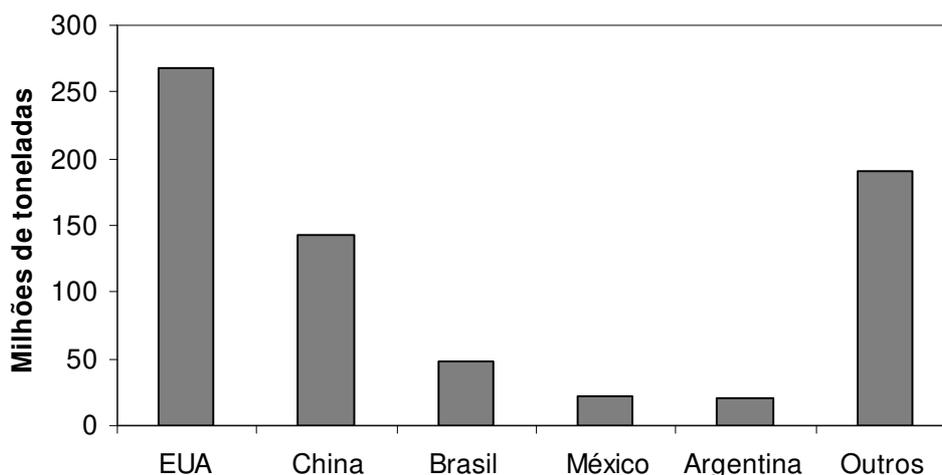
### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1 MILHO

O milho, *Zea mays L.*, é uma planta da família das gramíneas, e é o terceiro cereal mais cultivado no planeta. Devido às evidências arqueológicas acredita-se que o milho teve sua origem no México, e a América foi o primeiro continente a cultivá-lo, tornando-se um alimento essencial para a sobrevivência das civilizações antigas, sendo posteriormente introduzido na Europa, África e Ásia (Hui, 1996). A mais antiga espiga de milho foi encontrada no México, datada 7.000 a.C. O Teosinte ou “alimento dos deuses”, como era chamado pelos maias, deu origem ao milho por meio de um processo de seleção artificial. Hoje o milho é ingrediente base de vários produtos industrializados da civilização moderna

O milho é produzido em quase todos os continentes, sendo sua importância econômica caracterizada pelas diversas formas de sua utilização, que vão desde a alimentação animal até a indústria de alta tecnologia, como a produção de filmes e embalagens biodegradáveis (Abimilho, 2008). O milho ocupa a segunda posição na produção mundial de cereais, perdendo somente para o trigo. Cerca de 70% da produção mundial de milho é destinada à alimentação animal, podendo este percentual chegar a 85%, em países desenvolvidos. Em termos gerais, apenas 15% de toda a produção mundial destina-se ao consumo humano, de forma direta ou indireta (USDA, 2008). A produção mundial de milho pode ser observada na Figura 1.



**Figura 1.** Produção mundial de milho (106 ton) em 2006/07. Fonte: USDA (2008)

A produção de milho, no Brasil, tem-se caracterizado pela divisão da produção em duas épocas de plantio. Os plantios de verão, ou primeira safra, são realizados na época tradicional, durante o período chuvoso, que varia entre fins de agosto, até os meses de outubro / novembro. Mais recentemente, tem aumentado a produção obtida na safrinha, ou segunda safra. A safrinha refere-se ao milho de sequeiro, plantado extemporaneamente, em fevereiro ou março. Verifica-se um decréscimo na área plantada no período da primeira safra, em decorrência da concorrência com a soja, o que tem sido parcialmente compensado pelo aumento dos plantios na safrinha (Safras, 2008).

A cultura do milho ocupou, em 2006, uma área em torno de 12,9 milhões de hectares, responsável por uma produção de cerca de 41,3 milhões de toneladas de grãos, apresentando um rendimento médio de 3.198 kg.ha<sup>-1</sup> (3.198 kg.ha<sup>-1</sup> na safra e 2.907 kg.ha<sup>-1</sup> na safrinha), de acordo com a Embrapa (2008a). Este rendimento é muito inferior ao que poderia ser obtido, levando-se em consideração o potencial produtivo da cultura, o que demonstra que a cultura do milho aumenta sua rentabilidade e sua vantagem comparativa com outras culturas quando sua produtividade é aumentada.

O peso individual do grão de milho varia, em média, de 250 a 300 mg e sua composição média em base seca abrange, além do óleo (4%), amido (72%), proteínas (9,5%) e fibra (9%). O grão de milho, quando cortado na vertical, revela seus componentes básicos, que são (Aboissa, 2008):

**Endosperma** - corresponde à maior parte do grão de milho e é composto basicamente de amido (quase 61%), além de outros 7% de glúten que envolve os grânulos de amido e de pequena porcentagem de gordura e demais componentes.

**Película** - é a parte que recobre o grão. Devidamente processada, ela é empregada como ingrediente em rações animais.

**Água** - corresponde a aproximadamente 16% do grão de milho. A água também é utilizada no processo inicial de maceração. O liquor resultante da maceração é rico em vitaminas, especialmente do complexo B. Ele é normalmente usado em rações, além de ser aplicado na fabricação de antibióticos.

**Germe** - é a parte vegetativa do grão e fonte de óleo de milho. O germe é um componente importante para alimentos, produtos farmacêuticos e aplicações industriais. As frações remanescentes do germe são processadas e podem ser utilizadas como ingredientes em rações animais.

O gérmen representa 11% do grão de milho e concentra quase a totalidade dos lipídeos (óleo e vitamina E, 83%) e dos minerais (78%) do grão, além de conter quantidades importantes de proteínas e açúcares.

O milho não possui apenas aplicação alimentícia, ao contrário, os usos dos seus derivados estendem-se às indústrias química, farmacêutica, de papéis, têxtil, entre outras de aplicação ainda mais nobres. Entretanto, são dois os processos que dão origem aos produtos utilizados em outros processos industriais, a moagem seca e a moagem úmida. No Brasil, a principal indústria moageira de milho é a do tipo “moagem seca”, enquanto nos países mais desenvolvidos a principal forma de processamento do milho é a “moagem úmida” (Embrapa, 2008a).

A qualidade física e química dos grãos é, portanto, determinada pelo seu destino ou uso final. Existem, hoje, no mercado, milhos com alto teor de óleo (6 a 7,5%) e alto teor de proteína (>12%), destinados à alimentação animal; alto teor de amilose (milho waxy), com propriedades importantes para a indústria alimentícia e de papel; alto teor de amilopectina (milho ceroso), para a indústria alimentícia e também de produção de adesivos; alto teor de ácido graxo oléico, para a produção de margarinas e também óleos de fritura especiais; alto teor de aminoácidos (lisina e triptofano), com melhor qualidade protéica; milhos com amido de fácil extração, destinados à indústria de produção de álcool a partir de milho (Embrapa, 2008a).

## 2 ÓLEO DE MILHO

O grão do milho contém entre 3,1 – 5,7% da massa em óleo, dos quais 83% encontram-se concentrados no gérmen (embrião), que representa 9% do grão. O restante do óleo está distribuído no endosperma (15%), farelo (1,3%) e extremidade (0,7%). Então para facilitar a extração do óleo, o gérmen deve ser separado do grão (Hui, 1996).

O óleo de milho é extraído do gérmen do grão - através de processos industriais como pressão mecânica, extrusão ou uso de solventes orgânicos, que apresenta baixa concentração de óleo no comparativo com outras fontes, como a soja (19%), girassol (20%) e a canola (30% a 40%).

Este óleo, de cor âmbar avermelhado escuro, normalmente contém em torno de 3% de ácidos graxos livres e teor de fósforo na faixa de 300 a 1000 mg.Kg<sup>-1</sup> (Gunstone et al.,

1994). Já o óleo refinado contém menos que 3 mg.kg<sup>-1</sup> de fósforo, 1 mg.kg<sup>-1</sup> de magnésio e de cálcio, 0,2 mg.Kg<sup>-1</sup> de ferro e 0,02 mg.Kg<sup>-1</sup> de cobre, e sua cor apresenta-se amarelada (Hui, 1996). De acordo com a Resolução 482 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde (1999), os óleos refinados no Brasil não devem conter mais do que 0,3% de ácidos graxos livres (oléico) e 50 mg.kg<sup>-1</sup> de sabões (oleato de sódio).

A alta qualidade do óleo de milho tem sido associada ao seu alto teor de ácido linoleico. A vantagem do óleo de milho em relação ao óleo de soja é o seu menor teor de ácido linolênico tri-insaturado (C18:3), muito suscetível à oxidação (Weber, 1978). A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos para o óleo de milho, segundo o *Codex Alimentarius* (1989).

**Tabela 1.** Composição em ácidos graxos de óleo de milho.

Ácido graxo	Composição (%)
C <12:0	0-0,3
Mirístico – C 14:0	0-0,3
Palmítico – C 16:0	8,6-16,5
Palmitoléico - 16:1	0-0,4
Esteárico – C 18:0	1,0-3,3
Oléico – C 18:1	20,0-42,2
Linoléico – C 18:2	39,4-62,5
Linolênico – C 18:3	0,5-1,5
Araquídico – C 20:0	0,3-0,6
Gadoléico – C 20:1	0,2-0,4
Eicosadienóico – C 20:2	0-0,1
Behênico – C 22:0	0-0,5
Erúcico – C 22:1	0-0,1
Lignocérico – C 24:0	0-0,4

Fonte: *Codex Alimentarius* (1989).

O óleo de milho apresenta uma composição química distinta de outros óleos vegetais, consistindo de triacilgliceróis, que apresentam em média 13% de ácidos graxos saturados (palmítico, esteárico), 52% de polinsaturados (linoléico e linolênico) e 31% de

monoinsaturados (oléicos e araquídico). Sua composição difere das gorduras animais, de percentuais de ácidos graxos saturados superiores a 40%, principalmente por não conter colesterol. Por se constituir em excelente fonte de ácidos graxos, a ingestão de óleo de milho na dieta supre o corpo humano das necessidades de formação e reparo das membranas celulares, propiciando, inclusive, o desenvolvimento adequado e a maturação dos sistemas de sentido e do sistema nervoso em crianças. Já os ácidos linoléico e linolênico são precursores das prostaglandinas, substâncias com funções semelhantes a hormônios e reguladoras e um grande número de ações do corpo, incluindo a integridade da pele, lubrificação das juntas ósseas, a resposta inflamatória, a pressão e a coagulação sanguíneas, a saúde do cérebro e a reprodução humana (Embrapa, 2008a).

Os fosfolipídios precisam ser removidos dos óleos e gorduras pelos problemas que geram no refino como, por exemplo, o escurecimento devido ao emprego de altas temperaturas. Por outro lado são constituintes importantes da membrana celular que possuem na sua estrutura grupos polares e apolares (List et al., 1978).

Desta forma os fosfolipídios são classificados como hidratáveis e não-hidratáveis. O principal componente dos fosfolipídios hidratáveis é a fosfatidilcolina. Já os fosfolipídios não-hidratáveis se constituem dos sais de cálcio e magnésio, do ácido fosfático e da fosfatidiletanolamina (Gustone, 1994). Segundo Weber (1978), a fosfatidilcolina é o fosfolipídio predominante (63,8%), seguido pelo fosfatidilinositol (10,8%), difosfatidilglicerol (8,4%), fosfatidiletanolamina (7,4%) e pelo lisofosfatidilcolina (7,1%).

As ceras são constituídas em sua maioria por hidrocarbonetos, ésteres, aldeídos e álcoois, que se dispersam com os pigmentos e emulsionam-se com água, estas propriedades dependem da sua estrutura e do seu tamanho molecular. A solubilidade das ceras depende da temperatura, sendo que baixos valores de temperatura provocam a cristalização das ceras causando turbidez nos óleos, permitindo assim a sua retirada (Akoh & Min, 1998).

Normalmente, óleo de milho desodorizado contém 0,08 a 0,12% de tocoferóis totais, sendo na faixa de 70 a 80% de  $\gamma$ , 20 a 25% de  $\alpha$  e de 3 a 5% de  $\delta$ -tocorefol. Conseqüentemente, o óleo de milho é considerado uma boa fonte de vitamina E (Hui, 1996).

O óleo de milho é conhecido pela excelente estabilidade oxidativa em várias aplicações, incluindo a fritura. Esta alta estabilidade deve-se à presença de antioxidantes

naturais como tocoferóis, tocotrienóis, ácido ferúlico e ubiquinonas (coenzima Q), à sua composição em ácidos graxos, ao fato dos ácidos graxos insaturados ocuparem a posição dois nos triacilgliceróis e à ausência de clorofila (Leibovitz & Ruckestein, 1983; Hui, 1996).

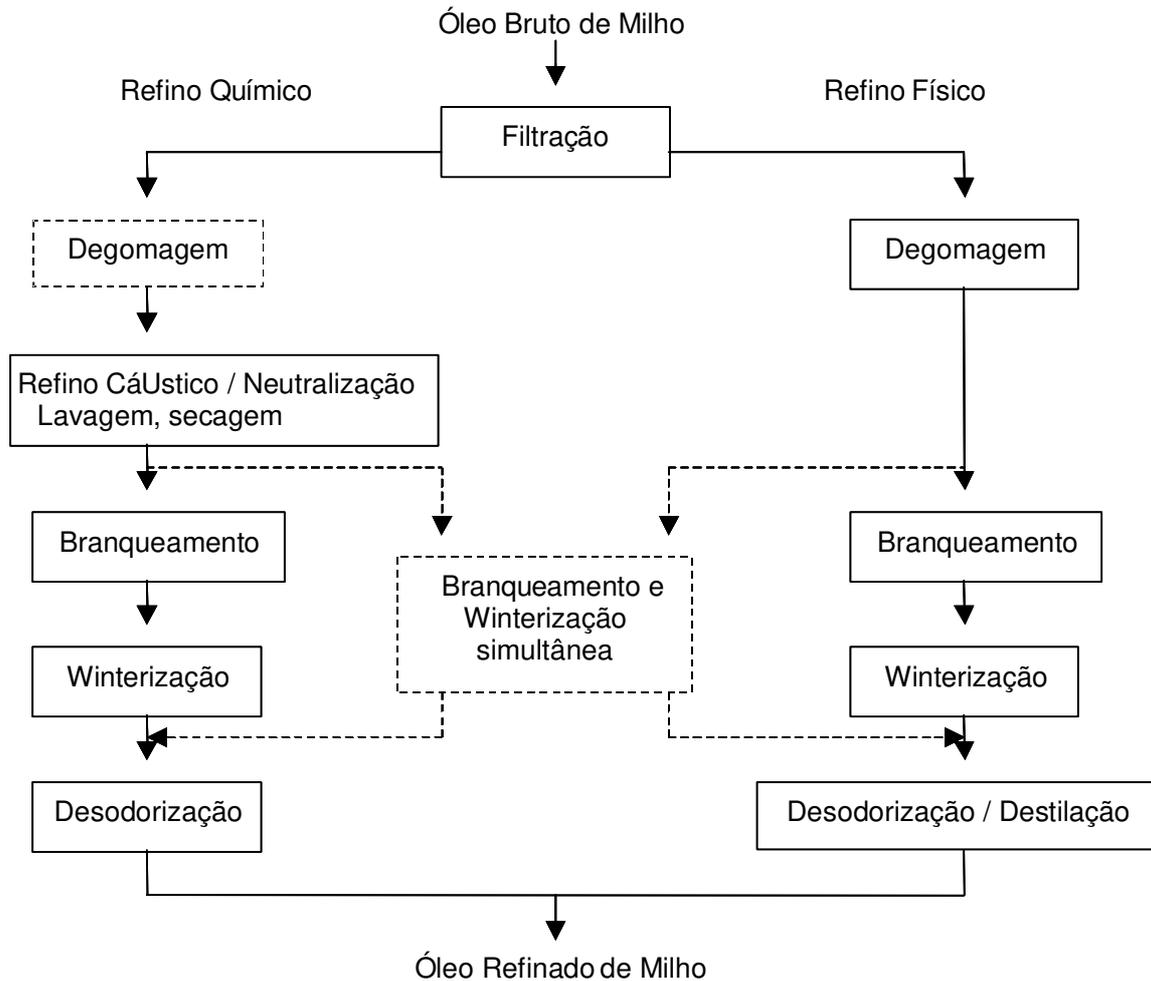
Por todas estas razões, o óleo refinado de milho é utilizado como óleo de cozinha, para a elaboração de margarinas, maioneses, molhos para saladas e uma pequena quantidade para resinas, plásticos, lubrificantes e óleos similares e pela indústria farmacêutica (Hui, 1996).

## 2.1 Processamento Convencional do Óleo de Milho

O milho é recebido para a industrialização já debulhado, passando pela etapa de desgerminação, onde ocorre a separação do gérmen que pode ser por via úmida ou seca. Esta etapa é importante, porque nele concentra-se cerca de 83% do óleo. Ainda na desgerminação o gérmen passa por um tratamento térmico para inativar as enzimas responsáveis pela oxidação (Bahia, 1995).

Para a extração do óleo, o gérmen é moído e extrusado, o que provoca sua aglutinação, assim é possível a extração do óleo existente, com o uso do hexano, resultando em uma corrente de miscela composta por hexano-óleo bruto e uma outra corrente de farelo (Bahia, 1995). Para o refino do óleo de milho o hexano é separado do óleo bruto por evaporação, que requer uma quantidade razoável de energia (Koseoglu & Engelgau, 1990).

O óleo bruto de milho obtido pelo processo convencional de extração possui componentes indesejáveis, como ácidos graxos livres, fosfolipídios, pigmentos, ceras e componentes insolúveis. Este óleo pode conter também produtos de oxidação, micotoxinas e resíduos de pesticidas e inseticidas. Todas estas impurezas podem ser removidas satisfatoriamente através das etapas de refino produzindo um óleo estável (Hui, 1996). Este processamento é necessário, pois, para fins alimentícios, o óleo de milho necessita da remoção total de fosfolipídios para que a desodorização possa ser eficiente e possibilite a redução dos ácidos graxos livres. Já a redução do teor de ceras é necessária para evitar a opacidade do óleo ao longo do tempo. A Figura 2 ilustra as etapas do refino do óleo de milho.



**Figura 2.** Fluxograma de processamento de óleo de milho, onde as etapas pontilhadas são opcionais. Fonte: Hui, 1996.

O processo convencional de refino químico consiste nas etapas de neutralização, onde os ácidos graxos livres são neutralizados com NaOH produzindo sabões, clarificação, onde os pigmentos são adsorvidos por terras clarificantes e desodorização, onde são eliminados ácidos graxos livres remanescentes, aldeídos, cetonas e produtos de decomposição (Hoffman, 1989). As principais desvantagens do refino químico englobam as perdas de óleo neutro devido à saponificação dos triacilgliceróis e ao arraste de óleo neutro com a borra de neutralização, além da necessidade da utilização de agentes químicos que acarreta em problemas ecológicos com águas residuais (Gunstone, 1994).

O refino físico é o processo mais viável para o óleo de milho, pois é de

responsabilidade da degomagem e branqueamento a remoção de componentes insolúveis, fosfolipídios, pigmentos, micotoxinas e outros compostos não voláteis, uma vez que os compostos voláteis como os ácidos graxos livres, pesticidas e produtos de oxidação são removidos na etapa de desodorização (destilador) por arraste de vapor sob alto vácuo (Hui, 1996). Para evitar o escurecimento do óleo deve-se controlar os teores de fósforo e ferro nesta última etapa, que é considerada a mais importante deste processo.

As principais vantagens do refino físico em relação ao químico são: maior rendimento de óleo neutro; melhor qualidade de ácidos graxos obtidos, quanto à pureza e cor; eliminação das etapas de conversão de sabões em ácidos graxos e de lavagem, e conseqüentemente, redução de custos no tratamento de águas residuais (Leibovitz & Ruckestein, 1983).

### 2.1.1 Degomagem

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

Os fosfolipídios são responsáveis pela perda de óleo neutro durante o processo de neutralização e contribuem para o escurecimento do óleo durante a desodorização. A remoção de fosfolipídios resulta na subsequente remoção de ferro e cobre, acarretando a melhoria da estabilidade oxidativa do óleo (Belitz; Grosch, 1997).

O óleo bruto é degomado através de adição de água ou ácido fosfórico para separar os fosfolipídios hidratáveis e não-hidratáveis através de precipitação, removendo fosfolipídios e mucilagens, cuja temperatura de reação é geralmente ao redor de 60 e 75°C (Hui, 1996).

### 2.1.2 Neutralização

O processo de neutralização de óleos vegetais consiste basicamente na retirada dos ácidos graxos livres existentes originalmente no óleo, o qual se dá através do contato entre o óleo e uma solução alcalina (geralmente de soda cáustica). A adição da solução aquosa de álcalis elimina não somente os ácidos graxos livres como também outros componentes indesejáveis, tais como: ácidos oxidados, produtos da decomposição de glicídios na forma de sais de sódio, ao mesmo tempo, remove tocoferóis e traços remanescentes de fosfolipídios (Erickson, 1995b).

A solução aquosa de NaOH em óleo forma o sistema óleo-água-sabões ou seja, emulsificantes que ocasionam a perda de óleo. Portanto, esta etapa merece atenção porque pode haver a saponificação indesejável de triacilgliceróis (TG), e conseqüente perda do óleo neutro produzindo monoacilgliceróis (MG) e diacilgliceróis (DG).

Nas etapas subseqüentes do processo de neutralização, o excesso de álcali é retirado mediante lavagem com água e posterior secagem. A separação da água ocorre em centrífugas e o conteúdo residual em secadores a vácuo. O óleo neutro, lavado e seco pode ainda conter pequenas quantidades de impurezas que devem ser removidas para produzir um óleo de cor e sabor aceitáveis ao consumo final (Gunstone, 1983).

### 2.1.3 Clarificação

A finalidade do processo de clarificação, também chamado de branqueamento, é diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo. A clarificação de óleos vegetais consiste na adição de terras clarificantes, ativadas ou naturais, ao óleo neutralizado. Resumidamente, as funções da clarificação são a remoção ou redução dos níveis dos pigmentos (cor), sabões, produtos de oxidação, traços de metais e fosfolipídios. A ação da terra clarificante é mais eficiente em meio anidro e, portanto, a primeira etapa do branqueamento é a secagem do óleo, já que o óleo proveniente da etapa de neutralização e lavagem contém sempre umidade (Erickson, 1995c). A clarificação também remove carotenos, fosfolipídios, metais residuais, peróxidos e sabões residuais (Hui, 1996).

Muitas destas substâncias agem como agentes catalíticos de reações indesejáveis, como a oxidação do óleo, interferindo negativamente nas características sensoriais apropriadas para o seu consumo. Sem a etapa de clarificação, as etapas posteriores,

como a desodorização e hidrogenação, podem ser fortemente comprometidas. Traços de clorofila, por exemplo, aparecem visivelmente no produto hidrogenado, comprometendo sua qualidade.

#### 2.1.4 Winterização

A etapa de neutralização deve ser seguida da etapa de “winterização”. A técnica de winterização consiste na precipitação das ceras sob a forma de cristais (cristalização fracionada), onde fatores como temperatura, tempo e agitação são de fundamental importância. Este processo reduz a temperatura (5 a 10 °C) por 24 horas sem o emprego de agentes químicos, ocorrendo a formação dos cristais de cera por nucleação, ao final da qual ocorre a separação dos mesmos por filtração ou centrifugação a mesma temperatura (Rohr, 1981). A minimização de ceras diminui a turbidez do óleo. Após winterizados e clarificados o óleo pode possuir ainda um teor residual de ceras. Neste caso ele segue para a etapa de polimento (tanques cristalizadores), um processo suplementar à filtração que visa eliminar quantidades residuais de ceras do óleo (Hui, 1996).

#### 2.1.5 Desodorização

A etapa final do processamento de óleos vegetais é a desodorização, que visa a remoção de compostos com sabor e odor indesejáveis, redução do conteúdo de ácidos graxos livres a valores mínimos, destruição de peróxidos que comprometem a estabilidade do óleo, além da destruição de pigmentos termosensíveis, como os carotenóides. Consiste em um processo de destilação por arraste de vapor, realizado a altas temperaturas e alto vácuo (Belitz; Grosch, 1997). Durante esta etapa ocorrem fenômenos químicos e físicos como decomposição térmica dos produtos de oxidação e redução de cor pela destruição de pigmentos instáveis, além da destilação de voláteis, glicerídeos parciais, pesticidas e esteróis (Carr, 1989).

A eficiência da desodorização é função dos seguintes parâmetros: pressão absoluta, temperatura, tempo e razão de fluxo de vapor de alimentação. Contudo, para o óleo de soja, não se recomenda utilizar temperaturas acima de 220 °C, devido à formação de isômeros trans, que é significativa 220 e 240 °C (O'Brien, 2004).

### 3 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS

A filtração é definida como a separação de dois ou mais componentes de um fluxo de fluido. Em termos convencionais, refere-se à separação sólido-fluido, na qual se força o fluido líquido ou gasoso a atravessar um material poroso que retém o sólido. A separação por membranas estende esta aplicação ainda mais, para incluir a separação de solutos dissolvidos em correntes fluidas (Cheryan, 1998).

Os métodos de filtração utilizados nos processo de separação por membranas são: convencional (dead end) e tangencial. No convencional o fluido escoava perpendicular à superfície da membrana fazendo com que solutos se depositem sobre da mesma sendo necessária a interrupção do processo para limpeza ou substituição do filtro. O tangencial (crossflow filtration), o escoamento do fluido é paralelo à superfície da membrana e a altas velocidades, possibilitando o arraste dos solutos que tendem a se acumular na sua superfície, o que torna esse processo mais eficiente (Renner & Abd El-Salan, 1991).

Segundo Cheryan (1998), membranas podem ser definidas como barreiras seletivas entre duas fases, que permitem a passagem ou não de certos componentes e retêm outros componentes de uma mistura. A tecnologia de separação por membranas baseia-se no princípio de que os componentes de misturas líquidas ou gasosas, de acordo com suas características moleculares, podem passar seletivamente através de uma determinada membrana, movidos por uma força motriz que varia segundo os diferentes processos. Esta força motriz pode existir devido a diferenças de: concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura (Gekas et al., 1998).

A seletividade à passagem de solutos presentes em soluções homogêneas está relacionada com as dimensões da molécula ou partícula, o tamanho dos poros da membrana, a difusividade do soluto no material que constitui a membrana e as cargas elétricas associadas (Porter, 1990).

Renner & Abd El-Salan (1991) definem a pressão transmembrana (PTM) como sendo o gradiente entre a pressão do lado do retentado e do permeado. Porém, na prática é calculada como a média das pressões de entrada e saída da membrana. O termo fator de concentração ( $F_c$ ) é definido como o volume ou massa de alimentação pelo volume ou massa de retentado.

No momento, os processos com membranas de maior interesse para a indústria de alimentos são a osmose inversa (OI), nanofiltração, (NF), a ultrafiltração (UF), e a

microfiltração (MF). Estes processos diferem basicamente no tamanho médio dos poros das membranas filtrantes utilizadas em cada um deles, o que implica na necessidade de diferentes faixas de pressão transmembrana.

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

Entretanto, a busca por processos mais econômicos, seguros e de menor impacto ambiental, assim como alimentos nutricionalmente seguros e mais saudáveis, aponta para tecnologia de membranas como uma solução. Isto leva ao aumento da produção de membranas e à diminuição do custo das mesmas, estimulando novas aplicações desta tecnologia.

As membranas estão entre as mais importantes aplicações industriais atuais e, a cada ano, mais finalidades são encontradas para esta tecnologia, como por exemplo, purificação de água, tratamento de efluentes industriais, desidratação de solventes, recuperação de voláteis orgânicos, concentração de proteínas e muitos outros (Scott, 1995).

A primeira vantagem para a indústria de alimentos, apareceu quando membranas de osmose inversa foram desenvolvidas para a purificação de água, processo conhecido como dessalinização. Após esta aplicação, membranas foram introduzidas em diversos processos convencionais, como por exemplo, concentração pela ultrafiltração ao invés da evaporação. Membranas permitem o desenvolvimento de processos e produtos inteiramente novos. Entre os principais benefícios do uso de membranas na indústria de alimentos, pode-se citar: separação de moléculas e microorganismos, ausência de dano térmico aos produtos e baixo consumo de energia (Habert, 2006).

### **3.1 Membranas**

Segundo Hwang e Kammermeyer (1975), uma membrana consiste em “uma região de descontinuidade interposta entre duas fases”. Assim, uma membrana pode ser de natureza gasosa, líquida, sólida ou uma combinação destas.

De acordo com [Cheryan \(1998\)](#), as membranas são classificadas quanto à sua morfologia, estrutura, natureza e configuração. De modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias morfológicas: densas, não apresentando poros (o mecanismo de transporte ocorre basicamente por difusão) e porosas, com poros (o mecanismo pode ocorrer tanto por convecção como por difusão).

As suas estruturas podem ser: homogêneas, heterogêneas, simétricas e assimétricas. As homogêneas são constituídas por um único material, possuindo poros de tamanho uniforme; e as compostas por dois ou mais materiais. As simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo da sua espessura. As assimétricas apresentam uma diferença no tamanho de poro perpendicular à superfície, a camada com poros menores é responsável pela permeabilidade e a camada com poros maiores pela sustentação mecânica da membrana. As assimétricas podem ser homogêneas ou heterogêneas ([Habert et al., 2006](#)).

Quanto à natureza as membranas podem ser de primeira geração, membranas de acetato de celulose que apresentam limites em relação ao pH (3 a 8) e temperatura (50°C), além de sensibilidade a microrganismos e agentes sanitizantes; de segunda geração, constituídas de polímeros sintéticos (densas ou porosas), mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes e a temperatura (100°C); e de terceira geração, de materiais cerâmicos à base de zircônio ou alumina depositados sobre um suporte de grafite, apresentam maior resistência mecânica a altas pressões (20 bar) e suportam altas temperaturas, até 400°C, além de tolerarem toda a faixa de pH. As configurações de sistemas com membranas podem ser do tipo: tubular, quadro e placas, espiral e fibra-oça ou capilar ([Cheryan, 1998](#)).

De modo geral as características mais importantes das membranas são: espessura, diâmetro de poros, seletividade, permeabilidade e porosidade. Outras características são fluxo de permeado, resistências térmica, química e mecânica. Porosidade não deve ser confundida com tamanho de poros, a porosidade é a relação entre o volume da parte sólida e o volume dos poros, quantidade de vazios ([Habert et al., 2006](#)).

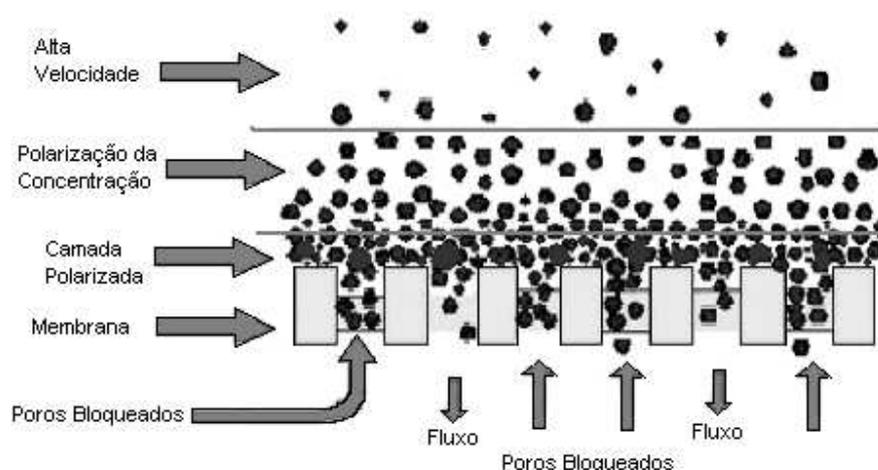
A performance de separação de uma membrana é afetada por sua composição, morfologia e características e também por parâmetros do processo como temperatura, pressão, velocidade e interações entre componentes da alimentação e da superfície da membrana ([Lin et al., 1997](#)).

### 3.2 Fenômenos envolvidos no processo de separação por membrana

Existem nos processos de membranas três fenômenos limitantes, a polarização da concentração, camada polarizada e a incrustação (“fouling”). Os fenômenos são devido à presença de espécies no fluido de alimentação que não podem passar para o permeado. Estes diferem, pois na polarização da concentração, as espécies acumuladas na parede da membrana encontram-se dispersas na solução, enquanto que na camada polarizada as espécies se depositam na superfície da membrana e na incrustação estas aderem dentro da matriz da mesma (Cheryan, 1998).

Sempre que se usa uma barreira semipermeável impede-se a passagem de certos componentes da mistura o que produz um acúmulo na superfície desta barreira daqueles componentes que não a atravessam. Este acúmulo adquire a forma de um gradiente de concentração adjacente à barreira, denominada polarização da concentração (Habert et al., 2006).

A formação da camada polarizada e da incrustação produz uma alteração das propriedades de separação da membrana durante o seu funcionamento, devido à deposição de materiais tanto na superfície da membrana como dentro de seus poros. As razões para esta deposição são físico-químicas e químicas. As físico-químicas são devido à adsorção de moléculas sobre o material constituinte da membrana. E as químicas ocorrem pela solubilidade limitada na camada polarizada ou insolubilidade devido à mudança das condições mecânicas (bloqueio dos poros, ou elementos rugosos na superfície) e hidrodinâmicas, resultando em um fluxo demasiadamente baixo (Gekas et al., 1998). Como mostra a Figura 3, o problema da polarização da concentração, camada polarizada e da incrustação estão associado à passagem do retentado através da membrana (Hanhui et al., 2004).



**Figura 3.** Diagrama de filtração tangencial em membranas. Adaptação de ilustração apresentada por [Hanhui et al. \(2004\)](#).

Os conceitos de polarização da concentração e da camada polarizada (torta de filtração) são apenas uma parte do complexo processo de separação por membrana, que ainda inclui o pré-tratamento da matéria prima, a seleção da membrana. Porém, sabe-se que todos estes problemas não podem ser resolvidos simultaneamente. A polarização da concentração e camada polarizada são consideradas reversíveis e podem ser controladas alterando as condições de operação. Por outro lado, o controle da incrustação é mais complicado, pois a diminuição da permeabilidade da membrana é em parte irreversível. Este pode ser reduzido pela seleção correta do material da membrana e pré-tratamentos da alimentação ([Sablani et al., 2001](#)).

Um ponto chave do processo de separação por membrana é a transição da camada polarizada para incrustação, o que ocorre acima do fluxo crítico. Quando aplicada uma pressão abaixo da crítica, somente a polarização da concentração existe na superfície da membrana. Porém, quando se aplica uma pressão acima da crítica forma-se a camada polarizada entra a superfície da membrana e a polarização da concentração, que acelera a processo de incrustação ([Sablani et al., 2001](#)).

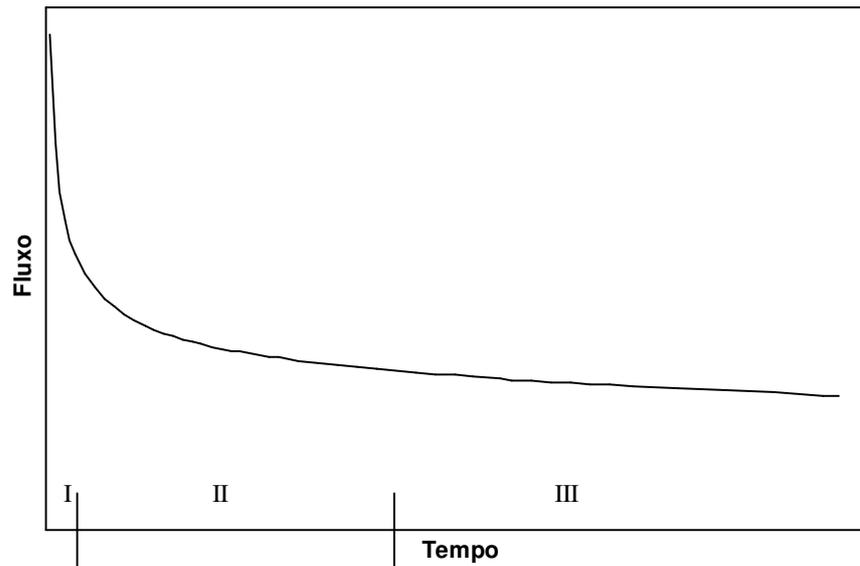
[Habert et al. \(2006\)](#) reportam que o aumento da pressão transmembrana deve ocasionar um aumento de fluxo de permeado. No entanto, o aumento de fluxo de permeado provoca uma maior concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana, o que tende a provocar uma queda no fluxo de permeado. Assim, a partir de

um certo valor de pressão, um aumento adicional desta corresponde a um aumento equivalente na resistência ao transporte do solvente, devido à camada polarizada. A consequência é que o fluxo de permeado permanece inalterado com o aumento da pressão transmembrana. Este valor de fluxo constante com a pressão é chamado de Fluxo Limite. Do ponto de vista prático, qualquer sistema de membrana deve ser operado em pressões inferiores à menor pressão que leve o fluxo de permeado ao seu valor limite (Pressão Limite).

De acordo com [Cheryan \(1998\)](#), existem 5 fatores principais que afetam o fluxo de uma membrana: pressão de operação, temperatura, velocidade de escoamento do fluido, concentração e natureza da alimentação. Para a micro e ultrafiltração, a pressão transmembrana proporciona um aumento no valor do fluxo de permeado, até que se atinja um valor limite no qual qualquer aumento na pressão acarretará apenas um aumento da camada polarizada e da incrustação, mantendo o fluxo constante em função da pressão ou até mesmo diminuindo-o. O aumento da temperatura diminui a viscosidade do fluido e aumenta a difusividade, portanto melhora o fluxo de permeado, porém em temperaturas muito altas pode haver precipitação de sais na superfície da membrana, intensificando a incrustação e conseqüentemente diminuindo o fluxo.

Ainda segundo [Cheryan \(1998\)](#), um acréscimo na velocidade de escoamento ou na turbulência do fluido a ser ultrafiltrado causa o arraste das partículas retidas na superfície da membrana, diminuindo a espessura da camada gel polarizada, provocando o aumento do fluxo de permeado. O fluxo decresce exponencialmente com a concentração de alimentação, devido ao aumento na viscosidade.

De acordo com [Marshall & Daufin \(1995\)](#), o declínio no fluxo de permeado durante o processo de ultrafiltração ocorre em três etapas, como indicado na Figura 4. Nos primeiros minutos ocorre uma rápida diminuição no fluxo devido à polarização da concentração (estágio I). Em seguida, ocorre uma etapa intermediária (estágio II) que é conhecida como incrustação e posteriormente tem-se uma terceira etapa (estágio III), que apresenta um lento declínio do fluxo, determinado pela consolidação da incrustação.



**Figura 4.** Estágios do declínio do fluxo de permeado durante a ultrafiltração. Fonte: [Marshall & Daufin \(1995\)](#).

A polarização da concentração, juntamente com a adsorção de soluto e a formação da camada polarizada causa a redução do fluxo de permeado. Conseqüentemente, a predição do desempenho da membrana é difícil para as diferentes aplicações. Para a obtenção de um melhor entendimento deste problema, estudos experimentais e matemáticos devem ser desenvolvidos na tentativa de quantificar a camada polarizada em diferentes condições de operação, desta forma modelos matemáticos têm avançado na direção da compreensão destes fenômenos ([Sablani et al., 2001](#)).

### 3.2.1 Modelo das Resistências em Série

Este modelo aponta quanto corresponde a cada um dos fenômenos a queda do fluxo, porém não é ajustável à curva de fluxo. Segundo [Cheryan \(1998\)](#), existe uma correlação entre o tamanho de poro com o fluxo de solvente. Então a taxa de solvente através dos poros da membrana pode ser relacionada com o diâmetro do poro ( $dP$ ), o número de poros ( $N$ ), a porosidade ( $\epsilon$ ), a pressão aplicada ( $PTM$ ), a viscosidade do solvente ( $\mu$ ), e a espessura da membrana ( $\Delta x$ ). Este modelo descreve o fluxo através dos poros quando a pressão controla o fenômeno baseado no modelo de Hagen-Poiseuille (eq. 1).

$$J = \frac{\varepsilon \cdot d_p^2 \cdot PTM}{32 \cdot \Delta x \cdot \mu} \quad (\text{eq. 1})$$

Para uma solução de alimentação e membrana ideais a equação 1 pode ser reescrita, aproximando-se do conceito de “resistência em série” utilizado na transferência de calor (eq. 2), onde B é o coeficiente de permeabilidade que inclui o termo característico da membrana e  $\mu$  é a viscosidade do permeado.

$$J = B \cdot \frac{PTM}{\mu} \quad (\text{eq. 2})$$

Para uma alimentação em particular (solvente puro) a uma dada condição, o valor do coeficiente de permeabilidade pode ser reescrito por  $1/R_M$ , onde  $R_M$  é a resistência intrínseca da membrana (eq. 3).

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot R_M} \quad (\text{eq. 3})$$

O valor de  $R_M$  depende das condições operacionais e da unidade onde a membrana está inserida. Geralmente em uma aplicação real, a resistência da membrana é uma pequena parte da resistência total. Quando a incrustação na membrana é significativa, pois há interação da membrana com o soluto, esta resistência aumenta e portanto mais um termo,  $R_F$ , resistência devido a incrustação, é adicionado na equação 3, resultando na equação 4

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_M + R_F)} \quad (\text{eq.4})$$

Para levar-se em consideração a resistência oferecida pela polarização da concentração e camada polarizada, deve ser adicionado um outro termo,  $R_P$ , a resistência da polarização é função dos parâmetros de operação. A influência de todos estes parâmetros está expressa através da equação 5.

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_M + R_F + R_P)} \quad (\text{eq. 5})$$

Lin et al. (1997) estudando a permeação de óleo de algodão em membrana polimérica de 1000 Da encontraram que a resistência da polarização da concentração é responsável pela parcela de maior contribuição em relação às outras resistências. Já Kim et al. (2002) no estudo do desempenho das membranas de poliimidas para a separação de

fosfolípidios da miscela de óleo de soja observaram que o valor da resistência da incrustação representou de 50 a 70% do valor da resistência total e a resistência da polarização da concentração de 30 a 45%. A hipótese levantada pelos autores é que este valor pode incluir multi-camadas de adsorção nos poros da membrana e da incrustação em sua superfície.

### 3.2.2 Modelo de Field et al., 1995.

A teoria desenvolvida por Hermia (1982) foi aprimorada por Field et al. (1995) para incorporação, na lei clássica de bloqueio a pressão constante, do conceito da retirada das partículas em filtrações tangenciais. Esta é representada de maneira geral pela Equação 6.

$$\frac{dJ}{dt} = -k_J(J - J^*)J^{(2-n)} \quad (\text{Eq. 6})$$

$J$  é o fluxo de permeado da membrana e  $J^*$  pode ser considerado como o fluxo no estado de equilíbrio ou fluxo final, sendo adequado para tempos de moderados a longos. A constante  $n$  assume valores fixos, dependendo do mecanismo de incrustação,  $n$  pode assumir o valor 2 para bloqueio completo dos poros, 1,5 para bloqueio padrão dos poros, 1 para bloqueio incompleto dos poros e 0 para torta de filtração. E  $k_J$  é uma constante cujas dimensões variam de acordo com o valor de  $n$ .

Desta forma, dividindo ambos os lados da Eq. (6) por  $J^{(2-n)}$  e integrando em relação ao tempo entre  $t=0$  a  $t=t$ , tem-se uma equação que pode ser usada para produzir a relação linear para cada um dos mecanismos incrustantes (Eq. 7).

$$-\int_{J_0}^J J^{(n-2)} dJ = k_J \left( \frac{V}{A} - J^*t \right) \quad (\text{Eq. 7})$$

Para cada caso o termo  $J^*$  também pode ser considerado como o fluxo crítico que idealmente não deve ser excedido para evitar-se a incrustação. Porém havendo a incrustação e o conseqüente declínio de fluxo,  $J^* = J_{lim}$ , que é o fluxo assintótico para grandes períodos de tempo.

Os mecanismos de incrustação explorados por Hermia (1982) e reexaminados por Filed et al. (1995) com filtração tangencial, serão abordados a seguir dependendo do valor assumido por  $n$ .

### 3.2.2.1 Bloqueio completo de poros (n = 2)

Esta hipótese ocorre quando as partículas são maiores do que o tamanho dos poros da membrana, sendo que as partículas que chegam à superfície obstruem os poros, bloqueando-os completamente. A equação resultante para este caso é a 8, sendo a constante  $k_2$  relacionada à área bloqueada por unidade de volume permeado, porosidade inicial da membrana e  $J_0$ .

$$J = J_{lim} + (J_0 - J_{lim})e^{-k_2 t} \quad (\text{Eq. 8})$$

### 3.2.2.2 Bloqueio parcial de poros (n = 1)

Ocorre quando partículas sólidas ou macromoléculas atingem o poro, selando-o. Neste caso, as partículas podem também se agrupar na forma de ponte na entrada do poro obstruindo-o parcialmente. A equação resultante para este caso é a 9.

$$\sigma t = \frac{1}{J_{lim}} \left[ \ln \frac{J_0 - J_{lim}}{J_0} \cdot \frac{J}{J - J_{lim}} \right] \quad (\text{Eq. 9})$$

Sendo  $\sigma = k_1$ , que representa a área bloqueada por unidade de volume permeado.

### 3.2.2.3 Torta de filtração (n = 0)

A incrustação devido à formação de uma torta ocorre quando as partículas ou macromoléculas que não penetram nos poros formam uma torta na superfície da membrana. A equação resultante para este caso é a 10.

$$G.t = \frac{1}{J_{lim}^2} \left[ \ln \frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J_{lim}}{J - J_{lim}} - J_{lim} \left( \frac{1}{J} \cdot \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde  $G = k_0$ , que está relacionado com resistência inicial da membrana e da camada polarizada e massa de torta por unidade de área.

### 3.2.2.4 Bloqueio interno de poros (n = 1,5)

Ele acontece quando as espécies entram nos poros e são depositadas ou adsorvidas na superfície interna, reduzindo o volume livre no interior dos mesmos. Se o bloqueio interno dos poros ocorre, a incrustação se torna independente da velocidade e não se

alcança um valor limite para o fluxo. A equação resultante para este caso é a 11.

$$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + \left(\frac{k_s}{2}\right) A^{0,5} \cdot t \quad (\text{Eq. 11})$$

Sendo,  $k_{1,5} = \left(\frac{k_s}{2}\right) A^{0,5}$ ,  $A$  é a área da membrana e  $k_s$  parâmetro do modelo de Hermia (1982).

### 3.2.3 Modelo de Wu et al., 1991.

Este modelo é semi-empírica. Wu et al. (1991) consideraram que o declínio de fluxo seria proporcional ao fluxo para baixos valores de tempo ( $t$ ), porém modificaram a equação empírica para obrigar o fluxo ( $J$ ) a aproximar-se ao estado estacionário para valores de  $t$  mais elevados. A descrição deste modelo está expressa na Equação 12.

$$\frac{dJ}{dt} = -k_p e^{(-k_f t)} J \quad (\text{Eq. 12})$$

onde  $k_p$  e  $k_f$  são constantes, relacionadas a taxa de declínio de fluxo inicial, isto é, devido à camada polarizada ( $k_p$ ) e à incrustação ( $k_f$ ).

### 3.2.4 Modelo de Koltuniewicz, 1992

O modelo de Koltuniewicz (1992), introduz a aplicação do conceito da renovação do material depositado na superfície filtrante da membrana, pela migração lateral (difusão) das macromoléculas para o centro da alimentação. Esta migração originada pela influência da velocidade tangencial e rugosidade da superfície da membrana é responsável pela instabilidade da camada polarizada e o aumento do fluxo total de permeado. Esta abordagem dá origem à Equação 13.

$$J = (J_0 - J^*)e^{(-at)} + J^* \quad (\text{Eq. 9})$$

onde  $J_0$  é o fluxo no momento  $t=0$ ,  $J^*$  corresponde ao fluxo estabilizado, e o parâmetro  $a$  corresponde à deposição na superfície da membrana. Apesar de ser mais adequado para sistemas de filtração perpendicular, este modelo pode ser considerado como a aplicação da Eq. (1) para  $n = 2$ , e portanto, também entendido e aceito como do tipo "bloqueio completo" dos poros da membrana.

#### **4 APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS**

As principais vantagens dos processos com membranas na clarificação de produtos alimentícios líquidos, de acordo com [Cheryan \(1998\)](#), são: a alta eficiência na separação, o baixo consumo de energia, possibilidade de automatização completa da unidade, eliminação das etapas intermediárias comuns aos processos de filtração convencional, eliminação de coadjuvantes de filtração e esterilização simultânea do produto. Porém as desvantagens, comparativamente aos processos convencionais são: o fluxo de permeado é reduzido, o que requer uma grande superfície filtrante, tempo relativamente longo destinado ao programa de limpeza e sanitização da unidade e requisição de mão de obra especializada para a operação.

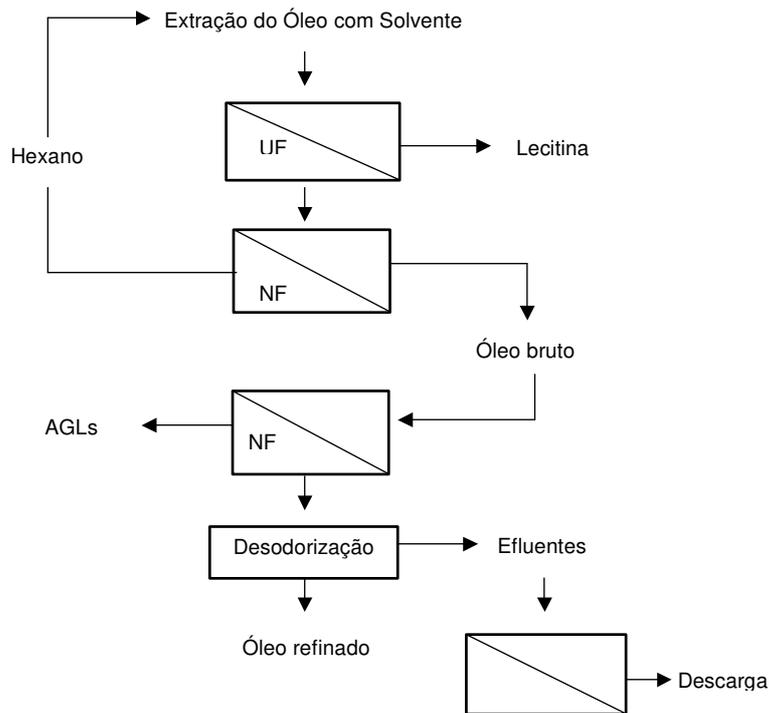
O fluxo de permeado é um fator limitante para a transferência da tecnologia de membranas para o setor produtivo, este fato é confirmado pelos baixos fluxos encontrados na literatura. No caso de aplicações em óleos, verifica-se que quando são utilizadas mistelas os valores de fluxos aumentam consideravelmente.

[Subramanian et al. \(1998b\)](#) realizaram experimentos objetivando a melhora da qualidade dos óleo de girassol e amendoim utilizando membranas poliméricas densas (nanofiltração). A pressão transmembrana, temperatura e agitação foram mantidas em 30 bar, 40°C e 400 rpm, respectivamente. O teor de fosfolipídios para todos os óleos foi inferior a 360 mg.Kg<sup>-1</sup>, a máxima redução dos valores de cor Lovibond de amarelo e vermelho foram 76,6 e 50% no óleo de amendoim e 77,9 e 77,8% no óleo de girassol. A rejeição dos produtos de oxidação permaneceu na faixa de 26,5 a 40,3%. Houve uma permeação preferencial de tocoferóis, bem como dos ácidos graxos livres. Estes resultados sugerem que o refino de óleo por membranas pode ser executado em uma única etapa, obtendo-se um óleo com qualidade tipo “premium”, porém para a adoção industrial deste processo necessita-se uma melhora substancial do fluxo de permeado.

##### **4.1 Fluxogramas Sugeridos Para Introdução da Tecnologia de Membranas na Recuperação de Solvente e Refino do Óleo Vegetal**

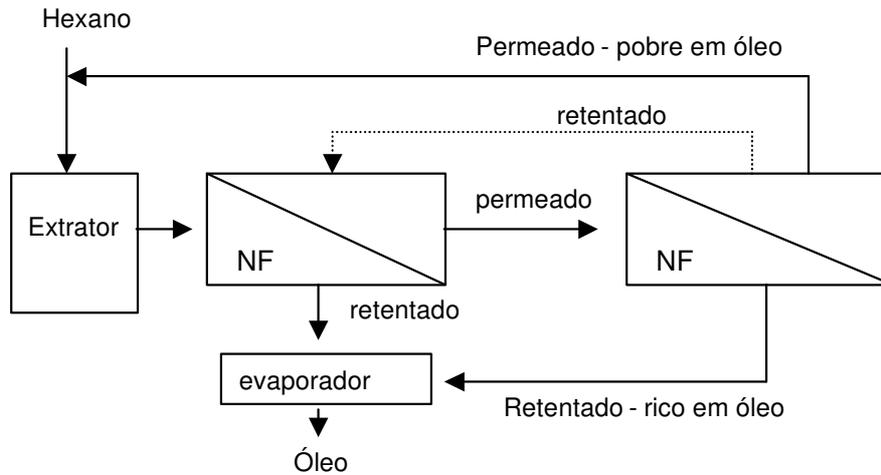
As Figuras 5 e 6 apresentam os fluxogramas sugeridos por [Snape & Nakajima \(1996\)](#) e [Raman et al. \(1996\)](#), respectivamente. O primeiro fluxograma propõe a utilização da ultrafiltração para a degomagem da miscela, seguida da recuperação do solvente por

nanofiltração. O retentado obtido seria submetido à outra nanofiltração onde seriam separados os ácidos graxos livres. Como última etapa de refino o retentado desta segunda nanofiltração seria submetido à desodorização. Os autores propõem também o tratamento do desodorizado com a tecnologia de membranas para separação dos resíduos.



**Figura 5.** Fluxograma proposto por [Snape e Nakajima \(1996\)](#).

O fluxograma sugerido por [Raman et al. \(1996\)](#), propõe maximizar a recuperação de hexano por nanofiltrações sucessivas, seguidas pela evaporação do solvente remanescente da última etapa de nanofiltração.



**Figura 6.** Fluxograma proposto por [Raman et al. \(1996\)](#).

#### 4.2 Separação por Membrana Aplicada à Recuperação de Solvente

A nanofiltração apresenta-se atrativa para a recuperação de solventes em diferentes processos industriais. A principal vantagem desta tecnologia é o baixo requerimento energético comparado a processo convencional de evaporação. A maior aplicação é na recuperação de solvente utilizado na extração de óleo vegetal, pois é eficiente energeticamente e obtém-se um produto de alta qualidade ([Ebert & Cuperus, 1999](#)).

Vale ressaltar que o entendimento das interações polímeros-solvente é um ponto crítico para o desenvolvimento de materiais convenientes para uma separação efetiva de solventes e para uma predição eficiente dos mecanismos de transporte. Assim [Bhanushali et al. \(2001\)](#) investigaram teórica e experimentalmente as interações entre os materiais das membranas poliméricas de nanofiltração e osmose inversa (hidrofóbicas e hidrofílicas) e os solventes puros (polares e apolares). Os fluxos dos solventes polares em membranas hidrofílicas foram de 8 a 10 vezes maiores que os fluxos com solventes apolares. Nas mesmas condições operacionais, os fluxos de solventes apolares em membranas hidrofóbicas foram de 2 a 4 vezes maiores. Por exemplo, o fluxo de hexano a 13 bar em membrana de NF de silicone (hidrofóbica) foi de aproximadamente  $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ , enquanto que para o solvente metanol, totalmente polar, obteve-se um fluxo de  $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ , na mesma pressão. Ao contrário, metanol em membrana hidrofílica de osmose inversa (OI) a 13 bar apresentou um fluxo de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ; já o fluxo de hexano na mesma condição foi de  $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ . Os autores concluíram que esta interação é crucial para eficiência deste processo, logo é necessário o conhecimento das propriedades físicas, químicas e de transporte do solvente (difusividade, viscosidade e

volume molecular) e da membrana. Porém, segundo [Van der Bruggen et al. \(2002\)](#), a influência da hidrofobicidade da membrana pode ser minimizada com a imersão das membranas por 24 horas no solvente a ser utilizado, pois após este procedimento verificou-se que os fluxos dos solventes apolares aumentaram na membrana hidrofóbica.

[Bhanushali et al. \(2002\)](#) estudaram a rejeição de triacilgliceróis na nanofiltração com o intuito de estudar a eficiência do mecanismo de transporte de solventes simulando uma aplicação potencial deste sistema na separação de hexano da miscela de óleos vegetais. Observou-se um comportamento crescente da rejeição de triacilgliceróis em função do aumento da pressão e temperatura de operação. Pôde-se verificar que a rejeição da tripalmitina (MM 807) foi superior à da tricaprina (MM 554), comportamento que pode ser explicado pela diferença na massa molar, pois a rejeição de triacilgliceróis aumentou com a massa molar. Em um estudo similar utilizando membranas de NF poliméricas compostas por PAN (poliacrilonitrila) e PDMS (polidimetilsiloxano) para a recuperação de hexano dissolvido em óleo de girassol, [Stafie et al. \(2004\)](#) chegaram as mesmas conclusões, verificando ainda que o fluxo de hexano pode ser descrito satisfatoriamente pelo modelo difusivo, devido aos aspectos de transporte deste sistema. A retenção de óleo de girassol foi em torno de 85%.

[Robinson et al. \(2004\)](#) avaliaram o fluxo de permeado de solventes orgânicos (alcanos e aromáticos) através de membranas de PDMS/PAN de nanofiltração. O estudo sugeriu que o transporte destes solventes pode ser interpretado com sucesso usando a equação de Hagen-Poiseuille. Acima de 300 kPa (3 bar) o transporte de solvente pode ser associado ao mecanismo hidráulico e em pressões abaixo deste nível o mecanismo aparente é a combinação da sorção e da difusão.

A viabilidade técnica da separação em hexano das misturas com de óleos vegetais pode ser comprovada pela diferença do tamanho e massa molar das moléculas de hexano e triacilgliceróis (óleo de soja) e outras propriedades físicas que influenciam a permeabilidade destes compostos em membranas. A difusividade do hexano é em torno de 5 vezes a do óleo de soja para um poro de 0,02  $\mu\text{m}$ , aumentando para 10 vezes em um poro de 0,01  $\mu\text{m}$  e 26 vezes para um poro 5  $\mu\text{m}$ . Isto se deve à diferença nas difusividades. Assim, quanto menor o poro maior a seletividade da separação óleo/hexano.

Visando melhorar a eficiência na separação de solvente por nanofiltração, [Raman et al. \(1996\)](#) estudaram a recuperação de óleos vegetais em duas etapas, com membranas

poliméricas planas a 27,6 bar. Os autores observaram que no primeiro estágio a concentração de triacilgliceróis (TG) no retentado aumentou de 200g/L de miscela para 450g/L com um fator de concentração (Fc) de 2 e para 600g/L para um Fc de 2,9; porém para Fcs acima de 2 a concentração de TG no permeado aumentou de 20 g/L para 300 g/L. Já no segundo estágio (nanofiltração do permeado do primeiro estágio na mesma membrana) a concentração de TG no retentado passou de 20g/L para 290g/L e no permeado a concentração permaneceu constante em 3-4g/L. Também foi verificada uma diminuição da porcentagem de ácidos graxos livres neste processo. Concluindo, com o processo de nanofiltração em dois estágios é possível recuperar até 99% do óleo, mostrando-se uma alternativa tecnicamente viável na medida em que o permeado do segundo estágio é redirecionado ao extrator, reiniciando o ciclo enquanto o retentado segue para o evaporador para finalização do processo de separação do solvente, porém neste caso com um baixo teor de solvente, levando a um menor gasto de energia na evaporação.

Ribeiro et al. (2006), estudaram a recuperação de solventes de misturas de óleo de soja / hexano (1:3, m/m), utilizando membranas planas poliméricas de polisulfona e polisulfona / poliamida, de osmose inversa, nanofiltração e ultrafiltração. Foram avaliados efeitos da pressão (13 - 27 bar) e temperatura (21 - 49 °C), sobre o fluxo de permeado, retenção de óleo e separação de ácidos graxos livres (FFA). O aumento da pressão resultou em um maior fluxo de permeado enquanto que a retenção de óleo e ácidos graxos livres pelas membranas tenha diminuído. No entanto, temperaturas mais altas apresentaram efeito positivo sobre o fluxo permeado, obtendo-se fluxos de até 30,3 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, e sobre a retenção de óleo e ácidos graxos livres. A retenção de óleo mais elevada (67,12%) foi observada para a pressão mais baixa (15 bar) e a temperatura mais elevada (45 °C).

#### **4.3 Separação por Membrana Aplicada à Degomagem de Óleos Vegetais**

Fosfolipídios são surfactantes naturais, existindo em sua estrutura grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Estes formam micelas reversas em meios não-aquosos como em miscela de óleo e hexano (Subramanian et al., 2001a). Lin et al. (1997) reportam que o tamanho desta micela formada pelo aglomerado de fosfolipídios é de aproximadamente 20 kDa em miscela de óleo e hexano. Já as micelas reversas formadas em sistemas modelo de óleo sem a adição de solvente foram consideradas pequenas, variando entre 3,56 e 4,80 nm

dependendo da concentração de fosfatidilcolina. Em sistemas reais de óleo bruto de soja, onde o conteúdo de fosfolipídios é superior à concentração crítica de micela (1020 mg/kg) o tamanho destas micelas formadas são da mesma dimensão (Subramanian et al., 2001a).

Hasegawa (2000) processou óleo de milho bruto através de membranas de microfiltração de polipropileno (PP) com tamanho de poros de 0,2µm e de ultrafiltração de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) de 150 KDa, sem a adição de solventes orgânicos. Verificou-se que nos sistemas de micro e ultrafiltração houve retenção de fosfolipídios de até 69% e 56%, respectivamente. Foi observada redução da cor do óleo em unidades de vermelho e pouca influência sobre a retenção de ácidos graxos livres e ceras no óleo de milho. Também foi verificada a influência positiva da temperatura e da pressão transmembrana sobre o fluxo de permeado.

Moura et al. (2005), utilizaram uma membrana de polietersulfona (PES), com ponto de corte de aproximadamente 70kDa, e testaram o fluxo permeado, retenção de fosfolipídios e estabilidade frente ao hexano. A ultrafiltração do óleo de soja bruto e da miscela (óleo-hexano) foi realizada a 50 °C em uma célula de ultrafiltração perpendicular sob agitação e pressurização com N<sub>2</sub>, com pressões entre 0,5 e 5 bar. A redução de fosfolipídios para o óleo de soja bruto foi de 56% e apresentou fluxo permeado entre 8,98 a 10,55 L/h.m<sup>2</sup>, enquanto que nas filtrações das miscelas obteve-se retenção máxima de fósforo na ordem de 84% e fluxo de permeado, após 15 horas de ultrafiltração, de 67,38 L/h.m<sup>2</sup>, e 90% para a miscela duplamente ultrafiltrada.

Durante a investigação de degomagem de miscela de óleo de soja (32%), Carvalho et al. (2006) utilizaram duas membranas cerâmicas de alumina com poros de diâmetro médio de 0,01 µm (M1) e 0,05 µm (M5). Os experimentos em escala piloto (14,5 kg) foram realizados a 40 °C, variando as condições experimentais (1,7 bar < PTM < 5,3 bar; 0,6 m.s<sup>-1</sup> < v < 3,3 m.s<sup>-1</sup>). Comparando as membranas sob as mesmas condições experimentais verificou-se que o fluxo de permeado foi mais elevado quando utilizou-se a membrana com poros maiores (M5), alcançando fluxos de até 100 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>. Verificou-se que ambas membranas obtiveram boa retenção de fósforo apresentando valores dentro de níveis adequados utilizar óleo permeado no processo de refino físico. Essas retenções variaram entre 70 e 95%, apresentando tendência de aumentar com a pressão e diminuir em velocidades mais elevadas. A membrana que apresentou melhor retenção foi a M1.

Souza et al. (2008) avaliaram a ultrafiltração para degomagem da miscela de óleo

bruto de milho, estudando-se as influências da pressão transmembrana, velocidade tangencial e porcentagem de óleo na miscela sobre o fluxo de permeado e a retenção de fósforo, através de uma membrana cerâmica multicanaís, com diâmetro médio de poro de 0,05 $\mu$ m. A retenção de fósforo foi superior a 65%, chegando a 93,5%, resultando num teor de fósforo mínimo de 23 mg.kg<sup>-1</sup>. A pressão transmembrana e a porcentagem de óleo na miscela exerceram um efeito positivo sobre a retenção de fósforo, enquanto a velocidade tangencial apresentou uma influência negativa. O fluxo de permeado foi considerado alto, alcançando 120 kg/m<sup>2</sup>.h, a 40°C. A influência positiva da velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado deveu-se à turbulência gerada que diminuiu o acúmulo de componentes da alimentação na superfície da membrana, já a influência negativa da porcentagem de óleo na miscela deveu-se ao aumento da polarização da concentração.

A degomagem em miscela de óleo de soja em escala piloto foi estudada por [Ribeiro et al. \(2008\)](#) utilizando membrana cerâmica de alumina 0,01  $\mu$ m. Todos experimentos ocorrem a 40 °C, a PTM e velocidade tangencial variaram de 0,5 a 2,0 bar e 2,9 a 3,7 m.s<sup>-1</sup>. Estes autores apresentaram bons resultados, a retenção de fosfolipídios foi acima de 99% e apresentou um fluxo de permeado de no máximo 40,5 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.

Visando a aplicação da tecnologia de membranas para a degomagem de óleos vegetais, [Subramanian et al. \(1999\)](#) estudaram a degomagem de óleo de soja e colza em membranas poliméricas de polietileno (30 nm), politetrafluoretileno (100 e 1000 nm) e poli(fluoreto de vinilideno) (450 nm). A condição de operação estudada foi pressão transmembrana de 30 bar, temperatura de 40°C e agitação de 400 rpm. A redução de fosfolipídios no óleo de soja foi na faixa de 85,8 e 92,8%, tendo-se o teor de fósforo entre 20 e 58 mg.kg<sup>-1</sup>. O óleo bruto de colza continha uma alta quantidade de fosfolipídios não hidratáveis, desta forma a retenção foi baixa, na faixa 66,4 e 83,2%. Com a adição de fosfolipídios hidratáveis a eficiência da degomagem melhorou.

Em outro estudo conduzido por [Subramanian et al. \(2001b\)](#), foi observada a permeabilidade do óleo de girassol e outros constituintes como o fosfatidilcolina e a clorofila, em membranas hidrofóbicas densas de silicone e poliimida com agitação de 400 rpm, variando-se a pressão de 30 a 60 bar e a temperatura de 30 a 50°C. O fluxo de permeado total variou entre 74,6 e 168 g/m<sup>2</sup>.h, e no caso da fosfatidilcolina (PC) a retenção foi superior a 98% (conteúdo de PC entre 6 e 92 mg.kg<sup>-1</sup> e de fósforo na faixa de 0,2 a 3,6 mg.kg<sup>-1</sup>) e esta redução não variou significativamente com a concentração de fosfolipídios na alimentação ou com as condições de operação (temperatura e pressão

transmembrana). A membrana reteve completamente a clorofila em todos os casos.

[Koris & Vatai \(2002\)](#) estudaram a degomagem (retenção de fosfolipídios) dos óleos de soja e girassol em membranas de ultrafiltração. Foram estudadas três membranas, uma tubular de polipropileno com tamanho de poro de 0,2 $\mu$ m e duas membranas planas com massa molar de corte de 55kDa e 15kDa. As condições operacionais permaneceram na faixa de 40 e 60°C de temperatura, 0,3 a 0,4m<sup>3</sup>/h de vazão e 2 a 5 bar de pressão transmembrana, sendo observado que para a microfiltração com o óleo de soja na membrana tubular a retenção de fosfolipídios foi baixa, em torno de 20%. Os experimentos com óleo de soja e girassol mostraram que o fluxo de permeado aumentou com o aumento da pressão, porém a retenção de fosfolipídios permaneceu entre 70 e 77% na membrana de 15kDa. Já com a membrana de 55kDa, a retenção apresentou-se mais baixa (63%) para o óleo de soja.

[Alicieo et al. \(2002\)](#) avaliaram a ultrafiltração de óleo de soja usando membrana tubular cerâmica ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) de tamanho de poro de 0,01 $\mu$ m e membrana de fibra oca de polisulfona (PS) de 100 KDa, em unidade da Netzsch e verificaram que o fluxo de permeado da membrana cerâmica foi menor que o da membrana PS, sendo o melhor fluxo da membrana cerâmica em torno de 4 Kg/m<sup>2</sup>.h à temperatura de 50°C e pressão transmembrana de 6 bar, e o da membrana PS foi praticamente o triplo (11,6 Kg/m<sup>2</sup>.h) a 60°C e 1,5 bar. Porém as melhores retenções ocorreram com a membrana cerâmica.

Quando membranas de poliimididas foram testadas por [Kim et al. \(2002\)](#), com miscela de óleo de soja e hexano (30°C) foi verificado que o fluxo aumentou com o aumento da pressão transmembrana, e após 3 bar o fluxo de permeado permaneceu constante, provavelmente devido à camada de polarização formada. O fluxo também aumentou com o acréscimo da temperatura e isto ocorreu por que a viscosidade do retentado diminuiu, sendo recomendado pelos autores a utilização da maior temperatura possível, respeitando os limites impostos pelo fluido a ser filtrado e pelas características da membrana. Foi observado que a velocidade influenciou positivamente o fluxo de permeado principalmente por acarretar a diminuição dos solutos acumulados na superfície da membrana. Segundo os autores, a retenção dos fosfolipídios foi superior a 90%, quando o fator de concentração alcançou a 10 e estes também verificaram que estas membranas foram resistentes a vários solventes orgânicos (água, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexano, e acetona), porém o maior fluxo encontrado foi com hexano, devido a sua baixa viscosidade, constante dielétrica e tensão superficial

conjugado ao seu alto volume molar.

Ochoa et al. (2001), testaram membranas poliméricas quanto ao fluxo de permeado, à retenção de fosfolipídios e estabilidade em hexano durante a degomagem de miscela de hexano/óleo bruto do grão de feijão (25%). A degomagem ocorreu à pressão de 2 e 3 bar, sob agitação em membranas de polifluoreto de vinilideno (PVDF), polietersulfona (PES) e polisulfona (PS). As membranas mostraram-se estáveis ao solvente. No princípio da ultrafiltração, ocorreu uma diminuição acelerada do fluxo com tempo. Este comportamento foi explicado em termos da polarização da concentração e da incrustação externa e interna, pois, a membrana de PES e de PS têm uma diminuição inicial maior que a de PVDF. Quanto à retenção de fosfolipídios esta variou entre 60 e 99,3%, dependendo da membrana utilizada, o que representa um teor de fósforo no óleo permeado de 8 a 480 mg.Kg<sup>-1</sup>, uma vez que óleo bruto inicialmente continha 1200 mg.kg<sup>-1</sup>.

Pagliari et al. (2001) avaliaram a eficiência da degomagem de miscela de hexano-óleo bruto de soja utilizando membranas planas poliméricas comerciais (poliimida, PI, 20 KDa) e preparada em laboratório (polifluoreto de vinilideno - PVDF, 6 KDa). Os experimentos ocorreram em um sistema com capacidade de 300 mL, a pressões entre 2 e 5 bar, temperatura entre 25 e 45°C, com agitação constante de 250 rpm. Em todos os experimentos foi observado que o componente vermelho da cor foi reduzido significativamente, já o componente amarelo permaneceu constante. Em relação à seletividade de fósforo, as membranas retiveram mais de 99%, em todos os experimentos, equivalente a uma faixa de 1,6 a 12 mg.Kg<sup>-1</sup> de fósforo no óleo permeado. Em relação ao fluxo de hexano puro, verificaram que este aumentou minimamente com a temperatura, porém com a pressão este aumento foi linear entre 0,5 e 3 bar, indicando que a estrutura da membrana não se alterou nestes níveis de pressão, para a membrana PI a permeabilidade permaneceu entre 14,6 e 20 L/h.m<sup>2</sup>.bar e para membrana PVDF estes valores variaram entre 89,9 e 117,4 L/h.m<sup>2</sup>.bar.

O desempenho de uma membrana assimétrica de PVDF durante a degomagem de miscela óleo bruto de soja e girassol foi investigado por Pagliero et al. (2007). Os testes foram realizados em célula com agitação, em diferentes temperaturas e pressões (2 bar <ΔP <6 bar; 30 °C <T < 50 °C). A retenção de fosfolipídios foi superior a 95% em toda a gama de condições estudadas. Os resultados mostraram que a degomagem de óleo de girassol produziu mais incrustações do que o óleo de soja.

Objetivando a remoção dos fosfolípidios em miscela de óleo de girassol (30%) foram comparadas duas membranas tubulares de PES com diferentes MMC (4000 e 9000 Da), nas seguintes condições operacionais: 40 °C, 5 m / s, e 0.4-1.2 MPa. Ambas as membranas apresentaram aproximadamente a mesma rejeição de fosfolípidos (95-97%), embora a membrana de 9000 Da tenha mostrado maior fluxo de permeado, variando de 20 a 130 L/hm<sup>2</sup>, e menor rejeição (Garcia et al., 2006).

A aplicação da tecnologia de membrana no processamento de azeite de oliva extra virgem é bastante recente, porém demonstra resultados promissores quanto a sua eficiência. A clarificação utilizando membranas cerâmicas e poliméricas de UF e MF apresentou-se em um bom nível sem a adição de agentes coadjuvantes. Este processo formou na superfície da membrana a camada polarizada que controlou o processo devido a sua importância na transferência de massa (Bottino et al., 2004).

O processo de limpeza das membranas é muito importante para restaurar o fluxo inicial das membranas, porém somente Bottino et al. (2004) enfatizaram esta etapa. Utilizando membrana de polipropileno para a clarificação de azeite de oliva extra virgem verificou que as soluções aquosas utilizadas neste procedimento recuperaram satisfatoriamente o fluxo inicial. A lavagem com solução de 1% de Ultrasil 110 recuperou 86% do fluxo e utilizando esta mesma solução com 1% de NaOH em água a recuperação alcançou 97%.

Basso et al. (2006), preconizaram um processo de limpeza eficiente para membrana cerâmica de alumina com diâmetro médio de poro de 0,01 µm e área de permeação de 0,2 m<sup>2</sup>, usada na degomagem miscela de óleo bruto de soja por ultrafiltração, em escala piloto (20 L), com o objetivo de recuperar os níveis de fluxo de permeado. O método de limpeza utilizou apenas hexano. Os melhores resultados foram obtidos pela combinação de alta velocidade tangencial do fluido de alimentação (5 m.s<sup>-1</sup>) com baixa pressão transmembrana (0,45 bar), em dois ciclos de limpeza.

#### **4.4 Separação por Membrana Aplicada a Remoção de Ceras de Óleos Vegetais**

Watanabe & Chayamizu (1991) citados por Nakajima & Snape (1996) reportaram o uso de membrana polimérica tipo fibra oca com tamanho de poro de 0,2µm para remoção de ceras de óleo de girassol, mantendo a temperatura de processo entre 5 e 10°C, através 5 a 20 ciclos de microfiltrado que duraram entre 15 e 60 minutos, tempo definido

em função do aumento da viscosidade. A injeção de gás inerte foi necessária a fim de manter o fluxo de permeado dentro dos limites aceitáveis. Ao final de cada microfiltração um refluxo com óleo quente (80°C) a 3 bar foi aplicado para remover a cera depositada na superfície da membrana cujo fluxo de óleo atingiu valores de até 27 L/m<sup>2</sup>.h. Neste processo, o óleo inicialmente continha 700 mg/L de ceras e ao final o óleo permeado apresentou um teor de ceras inferior a 20 mg/L.

A comparação entre as etapas de degomagem e winterização através de membranas cerâmicas planas e o processo convencional passando pelo branqueamento e refino físico ou químico foi estudado para o óleo de arroz por [De et al. \(1998\)](#). O óleo emulsionado com água em diferentes concentrações (0, 5, 10 e 20%) foi filtrado em membrana polimérica com diâmetro médio de poro entre 3 e 180 nm à temperatura de 30°C e pressão transmembrana variando entre 3,92 e 5,30 bar. As características do óleo refinado obtido pelos métodos foram comparáveis e satisfatórios. O conteúdo de ceras e gomas foi reduzido de 3,5% para 1,2, 0,18, 0,53 e 0,61% quando adicionado 0, 5, 10 e 20% de água, respectivamente. Sendo a recuperação de óleo uma etapa muito importante para a economia das indústrias de refino, o processo com membranas foi considerado superior pois recuperou aproximadamente 3% a mais de óleo que o processo convencional, além de resultar em um óleo com qualidade final aceitável.

#### **4.5 Separação por Membrana Aplicada a Desacidificação de Óleos Vegetais**

A desacidificação é a etapa de maior impacto econômico na produção de óleos vegetais. Segundo [Cheryan \(1998\)](#), em teoria, a tecnologia de membranas poderia revolver este problema. Como os ácidos graxos têm em média um terço da massa molar dos triacilgliceróis, estes poderiam ser separados do óleo.

Um dos principais fatores que influenciam a desacidificação de óleos vegetais utilizando membranas de nanofiltração é a própria membrana escolhida para o processo. Esta seleção deve ser baseada nas seguintes características: estabilidade química e térmica da membrana, disponibilidade comercial das membranas, propriedades do filme sobre a camada de polímero, manuseio das membranas e processo de limpeza ([Ebert & Cuperus, 1999](#)).

[Cheryan \(1998\)](#) ainda sugere o acoplamento da nanofiltração ao processo tradicional alcalino, isto é, antes da neutralização o óleo é nanofiltrado em membrana hidrofóbica,

obtendo-se um retentado pobre em AGL. Esta corrente é neutralizada com soda e nanofiltrada em uma outra membrana, hidrofílica, para a separação dos sabões formados na neutralização, sendo que desta forma não seriam gerados efluentes na lavagem do óleo neutro.

Kumar & Browmickd (1996) estudaram a nanofiltração em planta piloto de uma mistura de ácidos graxos, óleo e álcool através de membranas de acetato de celulose, polissulfona e poliamida. Obtiveram para a membrana de poliamida um fluxo de  $67,36 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ , a pressão de 0,7 MPa e os seguintes resultados: 86,82% de ácidos graxos livres no permeado e 61,71% de ácidos graxos livres no retentado. Segundo os autores, a melhor separação dos triacilgliceróis de ácidos graxos livres e álcool ocorreu com poliamidas, pelo fato de serem membranas menos hidrofílicas e ocorrer menor compactação.

Em diferentes tipos de membranas poliméricas de osmose inversa (OI) e para separação de gases, Koike et al. (2002) verificaram a habilidade de retenção de ácidos graxos livres, a 60 bar e 40°C, para óleo de girassol diluído em hexano e etanol. A membrana de poliamida-silicone apresentou uma retenção de 70% de AGL e de 94% para os triacilgliceróis em mistelas com hexano. Já utilizando-se etanol como solvente, a retenção da membrana de acetato de celulose foi de 98% para os triacilgliceróis e de 50 a 70% para os AGLs. Os dados nos revelam que um poro muito fechado não garante uma boa permeação de AGL, demonstrando que a nanofiltração pode vir a ser mais eficiente para este tipo de separação.

Na desacidificação de óleo de girassol tipo “premium” em membranas poliméricas à temperatura de 40°C, pressão transmembrana de 30 bar, e agitação de 400 rpm, Subramanian et al. (1998b) verificaram que a permeação de AGL foi preferencial quando comparada à permeação dos TGs, resultando em uma retenção negativa entre -9.8 a -26.8%, indicando que não há afinidade dos AGLs com a miscela reversa de fosfolipídios formada no sistema. Em continuidade a este trabalho, Subramanian et al. (2001) verificaram a permeabilidade dos componentes fosfatidilcolina (PC), ácido oléico e clorofila individualmente em misturas homogêneas com óleo de girassol através da membrana polimérica de OR composta por poliimida e silicone (NTGS-2200). Foi observada a permeabilidade preferencial do ácido oléico em relação aos triacilgliceróis, assim o fluxo total aumentou de 90,6 para 151  $\text{g/m}^2\text{.h}$ , quando elevou-se a concentração de ácido oléico de 1,9 para 21,2%. Pressões e temperaturas mais altas aumentaram o fluxo total de permeado e a permeação de ácido oléico aumentou somente com a

pressão. No caso da PC a rejeição permaneceu em torno de 98% e não variou significativamente com a elevação da sua concentração nem com as condições operacionais. A membrana reteve totalmente a clorofila.

Utilizando membranas poliméricas densas de celulose e poliamida- $\beta$ -eter, [Zwijenberg et al. \(1999\)](#) verificou em um sistema modelo composto por 5% de AGL e 5% de TG em acetona a 25°C, a obtenção de traços de TG no permeado, apresentando, desta forma, uma excelente retenção. E utilizando uma miscela real de óleo de amendoim (10%) em acetona a retenção do óleo foi superior a 98%, a 20°C e 1 MPa.

Com o objetivo da desacidificação do óleo de girassol em membrana de OR (NTGS-2200) foi observada a inesperada permeação preferencial de tocoferóis através da membrana hidrofóbica, mesmo sendo menos polares que o ácido oléico. A seletividade da membrana em relação ao tocoferol aumentou com a diluição do óleo de soja em hexano devido a sua maior solubilidade em hexano que os demais constituintes. Adicionalmente, com o aumento da concentração de tocoferóis a viscosidade também se elevou, porém o fluxo total permaneceu constante. Já com a elevação da concentração de ácido oléico e, por conseqüência, a diminuição a viscosidade, o fluxo total aumentou significativamente, assim verificou-se a dependência do fluxo com a viscosidade. O mecanismo que explicou a permeação dos componentes foi a difusão. ([Nagesha et al., 2003](#); [Subramanian et al., 2003](#)).

Associado à desacidificação, as membranas densas podem reduzir efetivamente fosfolipídios, componentes de cor, produtos de oxidação e tocoferóis. Desta forma, verificou-se a retenção de carotenóides em membrana de OR (NTGS-2200) a partir de óleo de soja, revelando que o  $\beta$ -caroteno não tem afinidade com as micelas reversas formadas pelos fosfolipídios. A xantofila, representante majoritária dos carotenóides presente no óleo de soja, foi rejeitada em 60%. Logo, a redução da cor está ligada à composição de xantofilas e sua polaridade ([Subramanian et al., 2001b](#)).

Seletividade de membranas poliméricas hidrofóbicas e hidrofílicas de nanofiltração foram avaliadas para a desacidificação de óleo de girassol refinado, com adição de ácido oléico (5-70%), e com e sem adição de solventes orgânicos, por [Bhosle et al. \(2006\)](#). No sistema não diluído, o ácido oléico permeou preferencialmente em relação aos triacilgliceróis, nas várias concentrações. A diluição com hexano melhorou o fluxo de permeado em 14 vezes (em média 3 kg/hm<sup>2</sup>); no entanto, a seletividade foi completamente perdida, o que demonstra claramente que o solvente desempenha um

papel mais importante do que a membrana. As diferenças no tamanho molecular, solubilidade, difusividade e polaridade entre triacilgliceróis e ácido oléico parecem insuficientes para a realização direta da desacidificação em termos razoáveis de seletividade. A desacidificação direta utilizando membranas ainda permanece como um desafio.

## REFERÊNCIAS

- Abimilho. **Associação Brasileira das Indústrias do Milho**. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br/>>. Acesso em :06 jun.2008.
- Akoh, C.C.; Min, D.B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. Nova York: Marcel Dekker, 1998.
- Aliciero T. V. R.; Mendes E.S.; Pereira N.C.; Lima C.O.M. Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**, v. 148, n. 1-3, pp 99-102, 2002.
- Antoniassi, R.; Esteves, W. **Otimização da metodologia da AOCS (Official Method Ca 12 55) para determinação de conteúdo de fósforo em óleos**. In: Latin America Congress and exhibit on fats oils processing, VI, 1995. Campinas, SP. Brasil. Proceedings, p. 211-215.
- AOCS (American Oil Chemists' Society) **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. 3d., Washington, 1993.
- Bahia, Secretaria da Indústria, **Comércio e Mineração. Série Oleaginosas: Diagnóstico de oleaginosas selecionadas: Amendoim, cítricos, milho, Ouricuri e soja**. Salvador: SICM/SEBRAE, 1995. v. 6.
- Basso, R.C., Viotto, L.A., Gonçalves, L.A.G. (2006). Cleaning process in ceramic membrane used for the ultrafiltration of crude soybean oil, **Desalination**, 200, 85-86.
- Belitz, H.D.; Grosch, W. *Grasas y aceites comestibles*. In: **Química de los alimentos**. Ed. Acribia, Zaragoza, Espanha. Cap.14, p.707-708, 1997.
- Bhanushali, D.; Kloos, S.; Bhattacharyya, D. D. Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute-solvent coupling. **Journal of Membrane Science** 208, 343-359, 2002.
- 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**, 189, 1-21, 2001.
- Bhosle, B.M., Subramanian, R., Ebert, K. Deacidification of model vegetable oils using polymeric membranes. **European Journal Lipid Science Technology**, 107, 746-753, 2005.
- Bottino, A.; Capanellig.; Comite, A; Ferrari, F.; Marotta, F.; Mattei, A.; Turchini, A. Application of membrane processes for the filtration of extra virgin olive oil. **Journal of Food Engineering**, 65, 303-309, 2004.

- Carr, R. A. Refining of Oilseeds crops. In: Robbelen, G.; Downey, R. S. K.; Ashri, A. **Oil crops of the world: Their breeding and utilization**. 1º edição, cap. 11, ed. McGraw-Hill, p. 226-259, 1989.
- Carvalho, C.C., Souza, M.P., Silva, T.D., Gonçalves, L.A.G., Viotto, L.A. Soybeans crude oil miscella degumming utilizing ceramic membranes: transmembrane pressure and velocity effects. **Desalination**, 200, 543-545, 2006.
- Cheryan, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co, 1998. 517p.
- De, B. K.; Das, R.; Dutta, B. K.; Bhattacharyya, D. K. Membrane degumming and dewaxing of rice bran oil and its refining. **Fett/Lipid**, 100, 416-421, 1998.
- Ebert, K.; Cuperus, F. P. Solvent resistant nanofiltration membranes in edible oil processing. **Membrane Technology**, 107, 5-8, 1999.
- Embrapa, **Sistemas de Produção**. Disponível em: <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho\\_3ed/ind ex.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho_3ed/ind ex.htm)>. Acesso em: 06 jun. 2008a.
- Embrapa. **Embrapa Milho e Sorgo**. Disponível em: <<http://www.cnpms.embrapa.br/>>. Acesso em: 06 jun.2008b.
- Erickson, D.R. Bleaching/ Adsorption Treatment. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. Erickson, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists'Society, Champaign, Illinois, p.203-217, 1995c.
- Erickson, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. Erickson, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists'Society, Champaign, Illinois, p.174-183, 1995a.
- Erickson, D.R. Neutralization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. Erickson, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists'Society, Champaign, Illinois, p.184-202, 1995b.
- Field, R. W., Wu, D., Howel, J. A., Gupta, B. B., Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, 100, 250-272, 1995.
- García, A., Álvarez, S., Riera, F., Álvarez, R., Coca J. Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes: Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. **Journal of Food Engineering**, 74, 516-522, 2006.
- Gekas, V.; Baralla, G.; Flores, V. Applications of membrane technology in the food industry. **Food Science Technology International**, 5, n. 5, 311-328, 1998.
- Gunstone, F. D.; Harwood, J. L.; Padley, F. B. **The lipid handbook**. 2º ed, London: Chapman & Hall, 1994.
- Habert, A.C., Borges, C.P., Nobrega, R. **Processos de separação por Membranas**. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.
- Hanhui, Z.; Jingjing, Z.; Dingti, L.; Xiaobin, L. Reducing concentration polarization in hollow fibre membranes. **Membrane Technology**. Setembro, 5-9, 2004.
- Hasegawa, F. **Microfiltração e ultrafiltração aplicadas ao processamento de óleo de milho**. Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas/SP, 2000.

- Hatje, G. World importance of oils crops and their products. **Oils crops of the world. Their breeding and utilization.** Mc Graw Hill, p.6-8, 1989.
- Hoffman, G. **The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products.** Academic Press, San Diego, CA, 1989.
- Hui, Y.H. Bailey's Industrial oil and fat products. 5<sup>o</sup> ed, Wiley-Interscience Publication, New York, 1996.
- Hwang, S.T.; Kammermeyer, K. Membranes in Separations. New York: Wiley-Interscience, 1975. Apud: **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**, Lancaster, 1998.
- Kim, I. C.; Kim, J. H.; Lee, K. H.; Tak, T. M. Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 205, n. 1-2, p 113-123, 2002.
- Koike, S.; Subramanian, R.; Nabetani, H.; Nakajima, M. Separation of oil constituents in organics solvents using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists' Society**. 79, n. 9, 937-942, 2002.
- Koris A; Vatai G. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. **Desalination**, 148, p. 149-153, 2002.
- Koseoglu, S.S.; Engelgau, D.E. Membrane applications and research in the edible oil industry. **Journal of American Oil Chemists' Society**. 67, 239-249, 1990.
- Kumar, K. N. S. & Bhowmick, N. Separation of fatty acids/triacylglycerols by membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**, 73, 399-401, 1996.
- Leibovitz, Z; Ruckenstein, C. Our experiences in processing maize (corn) germ oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, 60, 395-399, 1983.
- Lin, L.; Rhee, K. C.; Koseoglu, S. S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. **Journal of Membrane Science**, 134, 101-108, 1997.
- List, G.; Evan, L. P.; Black, L. T.; Mounts, T. L. Removal of phosphorous and iron by commercial degumming of soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, 55, 275-276, 1978.
- Marshall, A. D; Daufin, G. (1995). Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes. International Dairy Federation, 8-29.
- Ministério Da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº482 de 23 de setembro de 1999. Brasília, nº 3029, republicada em 20 de junho de 2000.
- Moura, J.M.L.N., Gonçalves, L.A.G., Petrus, J.C.C., Viotto, L.A. (2005). Degumming of vegetable oil by microporous membrane. **Journal of Food Engineering**, 70, 473-478.
- Nagesha, G. K.; Subramanian, R.; Sankar, K. U. Processing of tocopherol and FA Systems using a nonporous denser polymeric membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**. 80, 397-402, 2003.
- Nakajima, M.; Snape, J. B. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal Food of Engineering**, 30, 1-41, 1996.
- O'Brien, R. D. **Fats and oils : formulating and processing for applications.** Boca Raton: CRC PRESS, 2004.

- Ochoa, N.; Pagliero, C.; Marchese, J.; Mattea, M. Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, 23, 417–422, 2001.
- Pagliero C., Mattea M., Ochoa N., Marchese J. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil, **Journal of Food Engineering**, 78, pp. 194–197, 2007.
- Pagliero, C.; Ochoa, N.; Marchese, J.; Mattea, M. Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 78, 793-796, 2001.
- Parmentier, M.; Fanni, J.; Linder, M. Revisiting crossflow filtration in oils and fats. **Processing**, 2, 411-418, 2001.
- Porter, M.C. **Handbook of industrial membrane technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- Raman, L.P.; Cheryan, M.; Rajagopalan, N. Solvnte recovery and parcial deacidification of vegetables oils by membrane technology. **Fets/Lipid**, 98, 10-14, 1996.
- Reddy, K. K.; Subramanian, R.; Kawakatsu, T.; Nakajima, M. Decolorization of vegetable oils by membrane processing. **European Food Research and Technology**, 213, 212-218, 2001.
- Ribeiro A.P.B., Moura J.M.L.N., Gonçalves L.A.G., Petrus J.C.C., Viotto L.A. Solvent recovery from soybean oil/hexano miscella by polymeric membranes, **Journal of Membrane Science**, 282, 328-336, 2006.
- Ribeiro, A.P.B., Bei, N, Gonçalves, L.A.G., Petrus, J.C.C., Viotto, L.A. The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, 87, 514-521, 2008.
- Robinson, J.P.; Tarleton, E.S.; Millington, C.R.; Nijmeijer, A. Solvent flux through dense polymeric nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, 230, 29-37, 2004.
- Rohr, R. Refinação de óleos vegetais. In: **Óleos e gorduras vegetais: Seus produtos protéicos**. Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia. 5ª edição. Campinas, São Paulo, p. 32-48, 1981.
- Sablani, S.S., Goosen, M.F.A., Al-Belushi, R., Wilf, M. (2001). Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, **Desalination**, 141, 269-289.
- Safras. **Safras & Mercados**. Disponível em:  
<<http://www.safras.com.br/destaques.asp?idDestaque=1150>>. Acesso em: 06 jun.2008.
- Scott, K. **Handbook of Industrial Membranes**. Oxford: Elsevier, 1995.
- Snape, J.B. & Nakajima, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**. 30, 1-41, 1996.
- Souza, M.P., Petrus, J.C.C., Gonçalves, L.A.G., Viotto, L.A. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, 86, 557-564, 2008.
- Stafie, N.; Stamatialis, D.F.; Wessling, M. Insight into the transport of hexane-solute systems though tailor-made composite membranes. **Journal of Membrane Science**, 228, 103-116, 2004.

Subramanian R., Raghavarao, K.S.M.S., Nakajima M., Nabetani H., Yamaguchi T., Kimura, T. Application of dense membrane theory for differential permeation of vegetable oil constituents, **Journal of Food Engineering**, 60, 249–256, 2003.

Subramanian, R.; Ichikawa, S.; Nakajima, M.; Kimura, T. Maekawa, T. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetables oils. **European Journal Lipid Science Technology**, 103, 93-97, 2001a.

Subramanian, R.; Nakajima, M.; Kawakatsu, T. Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes. **Journal of Food Engineering**. 38, 41-56, 1998a.

Subramanian, R.; Nakajima, M.; Kimura, T.; Maekawa, T. Membrane process for premium quality expeller-pressed vegetables oils. **Food Research International**, 31, 587-593, 1998b.

Subramanian, R.; Raghavarao, K.S.M.S., Nabetani, H.; Nakajima, M.; Kimura, T.; Maekawa, T. Differential permeation of oil constituents in nonporous denser polymeric membranes. **Journal of Membrane Science** 187, 57-69, 2001b.

Van der Bruggen, B.; Genes, J.; Vandecasteele, C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane. **Chemical Engineering Science** 57, 2511-2518, 2002.

Weber, E. J. Corn Lipids. **Cereal Chemistry**, 55, 572-584, 1978.

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

Wu, J.C.S.; Lee, E.H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of membrane Science**, 154, 251-259, 1999.

Zwijnenberg, H. J.; Krosse, A.M.; Ebert, K.; Peinemann, K.V.; Cuperus, F.P. Acetone-stable nanofiltration membrane in deacidifying vegetable oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**. 76, 83-87, 1999.

## **CAPÍTULO 2**

### **PERMEABILIDADE DE SOLVENTES EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE ULTRAFILTRAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E QUÍMICA AO HEXANO**

Artigo que será enviado para revista Desalination.

## **Permeabilidade de solventes em membranas poliméricas de ultrafiltração e avaliação da estabilidade e resistência ao hexano**

### **Resumo**

A aplicação da tecnologia de membranas na área de óleos vegetais está associada à recuperação de hexano da miscela proveniente do processo de extração, degomagem e etapas posteriores de refino, onde a presença do hexano reflete-se em maiores fluxos de permeado. No entanto, o desenvolvimento desta alternativa tecnológica está vinculado à estabilidade química das membranas utilizadas. O objetivo deste trabalho foi avaliar seis membranas planas poliméricas quanto à permeabilidade e fluxo de água, etanol e hexano, com a finalidade de verificar o perfil hidrofóbico ou hidrofílico e a resistência ao hexano. Foram utilizadas as seguintes membranas planas comerciais: PVDF (poli(fluoreto de vinilideno)) de 30 e 50 kDa; PES (polietersulfona) de 10 kDa; PC (policarbonato) com 0,05  $\mu\text{m}$ ; CME (ésteres mistos de celulose) com 0,05 e 0,025  $\mu\text{m}$ . A permeabilidade das membranas com água, etanol e hexano foi avaliada a 4bar, 200 rpm e 40 °C. Quanto aos fluxos com solventes, a PVDF 50 kDa revelou maior permeabilidade à água, duas delas apresentaram-se menos hidrofílicas (PC e PES) e para as demais membranas observou-se perfil mais hidrofóbico. A estabilidade estrutural das membranas ao hexano foi verificada através da observação visual, variação da área filtrante (encurtamento ou intumescimento) e medida do fluxo permeado. Foi realizada a permeação com o hexano por 12 horas, a 1,5bar, 200rpm e 40°C, sendo que todas as membranas apresentaram fluxo constante durante o experimento. Verificou-se, também, possíveis alterações microscópicas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em membranas sem tratamento (intactas), submetidas a permeação de hexano por 12 horas e submersas previamente em hexano por 48 horas. Todas as membranas estudadas mostraram-se resistentes ao hexano, revelando seu possível uso com este solvente.

*Palavras-chave:* membrana polimérica, permeabilidade, solventes, hexano, resistência.

## 1 INTRODUÇÃO

A aplicação da tecnologia de membranas na área de óleos vegetais está associada à recuperação de hexano da miscela proveniente do processo de extração, degomagem do óleo bruto e a etapas posteriores de refino, como a desacidificação e clarificação, que podem ser realizadas por ultrafiltração e nanofiltração (Ribeiro et al., 2006).

Em todos estes processos, a presença do hexano reflete-se em maiores fluxos de permeado e, portanto, no aumento da viabilidade destas operações. No entanto, o desenvolvimento desta alternativa tecnológica está vinculado à estabilidade química e resistência mecânica das membranas utilizadas, que em sua maioria estão representadas pelas poliméricas, que atendem aos inúmeros requisitos de separação. A aplicação destas membranas em meio não aquoso ainda é limitada, devido aos baixos fluxos com solventes, à baixa resistência química e à elevada hidrofobicidade das membranas disponíveis (Partimentier et al., 2001).

Membranas poliméricas resistentes a solventes existem, mas não cobrem todo o potencial de aplicações. Observações experimentais, bem como modelos semi-empíricos, têm mostrado que a permeação de solventes orgânicos através de membranas poliméricas não se baseia apenas na viscosidade ou difusão molecular, mas dependem de parâmetros adicionais decorrentes de fenômenos de interação entre o solvente e membrana (tensão superficial, sorção, hidrofobicidade ou hidrofobicidade de interfaces) (Guizard et al., 2002).

Membranas poliméricas típicas são fabricadas em polímeros como poliamidas aromáticas, polissulfona, acetato de celulose, entre outros. Estes materiais apresentam tanto sítios hidrofílicos como sítios hidrofóbicos em suas estruturas. Em membranas densas (não porosas), o processo de permeação da água é, tipicamente, uma difusão ativada através de numerosos sítios hidrofílicos. Grupos residuais carregados presentes nas cadeias poliméricas (exemplo: carbonilas) facilitam o transporte da água pelo aumento da capacidade de sorção desse soluto. Entretanto, na maioria dos sistemas não aquosos, o fluxo de permeado através de tais membranas contendo sítios hidrofílicos seria consideravelmente menor que o da água, devido às ligações tipo ponte de hidrogênio, as quais são limitadas em álcoois e ausentes nos hidrocarbonetos (Bhanushali et al., 2001).

Membranas hidrofílicas apresentam maior diferença de fluxos de solventes puros

devido à polaridade, quando comparadas às membranas hidrofóbicas. Segundo [Bhanushali et al. \(2001\)](#), fluxos de solventes puros em membranas hidrofílicas (compostas por poliamidas aromáticas) mostram que solventes polares (metanol, etanol, isopropanol) têm fluxo significativamente maior (8 a 10 vezes) que o de solventes apolares (pentano, hexano, octano). Contrariamente, o fluxo destes solventes apolares foi duas a quatro vezes maior que os fluxos dos solventes polares, em membranas hidrofóbicas (compostas por dimetil siloxano). Entre os fatores que determinam a permeação de solventes orgânicos estão o volume molar do solvente, energia de superfície e sorção. Por outro lado, [Machado et al. \(1999\)](#) não encontraram correlação entre fluxo e volume molecular de solventes orgânicos, sendo que apenas a viscosidade e a tensão superficial (polaridade) determinaram a permeação do solvente.

Segundo [Yang et al. \(2001\)](#), a massa molar de corte (MMC) nominal determinada pelo fabricante, em membranas poliméricas, é válida apenas para prever a rejeição de solutos em soluções aquosas. A retenção de solutos em solventes orgânicos, para moléculas de mesma massa molar, é imprevisível e dependente de um solvente específico, demonstrando que o mecanismo de transporte de massa depende da interação entre o solvente e a matriz polimérica. De acordo com esses autores, este mecanismo não foi ainda completamente elucidado.

Não apenas o fluxo, mas também a estabilidade dos materiais poliméricos usados em membranas resistentes aos solventes orgânicos, é crítica. Muitas membranas disponíveis comercialmente apresentam baixa estabilidade a hidrocarbonetos apolares como o hexano. Algumas membranas compostas por polifluoreto de vinilideno (PVDF) são também destruídas pelo hexano, provavelmente devido à incompatibilidade do material de suporte das membranas a esse solvente. O entendimento das interações entre materiais de membranas e solventes é, então, essencial ao desenvolvimento dos materiais e otimização dos processos de filtração ([Bhanushali et al., 2001](#)). Segundo [Van Der Bruggen et al. \(2002\)](#), a estrutura da camada superficial de uma membrana pode ser alterada pela exposição a solventes orgânicos. Como resultado, fluxos (e rejeição) modificam-se em função do tempo de exposição aos solventes. Devido a estas mudanças na estrutura das cadeias poliméricas serem dependentes da interação entre solvente e tempo de exposição, o conceito de estabilidade a solventes orgânicos torna-se ambíguo.

A estabilidade química de membranas em solventes orgânicos depende das características físico-químicas dos solventes e das membranas. As características e

propriedades das membranas poliméricas dependem fortemente dos parâmetros do processo de fabricação e estão intimamente ligadas às propriedades dos polímeros que as compõem (Tomaszewha, 1996). Interações dos solventes com as membranas podem resultar em dilatação (intumescimento), plastificação ou dissolução do material da membrana e subsequente alteração de estrutura da membrana, levando a mudanças nas propriedades de separação e diminuição da resistência mecânica à pressão. Características dos solventes como volume molar, solubilidade, viscosidade, tensão superficial e constante dielétrica; e propriedades das membranas como hidrofobicidade / hidrofobicidade e solubilidade desempenham importante papel na determinação da estabilidade das membranas (Tsui; Cheryan, 2004).

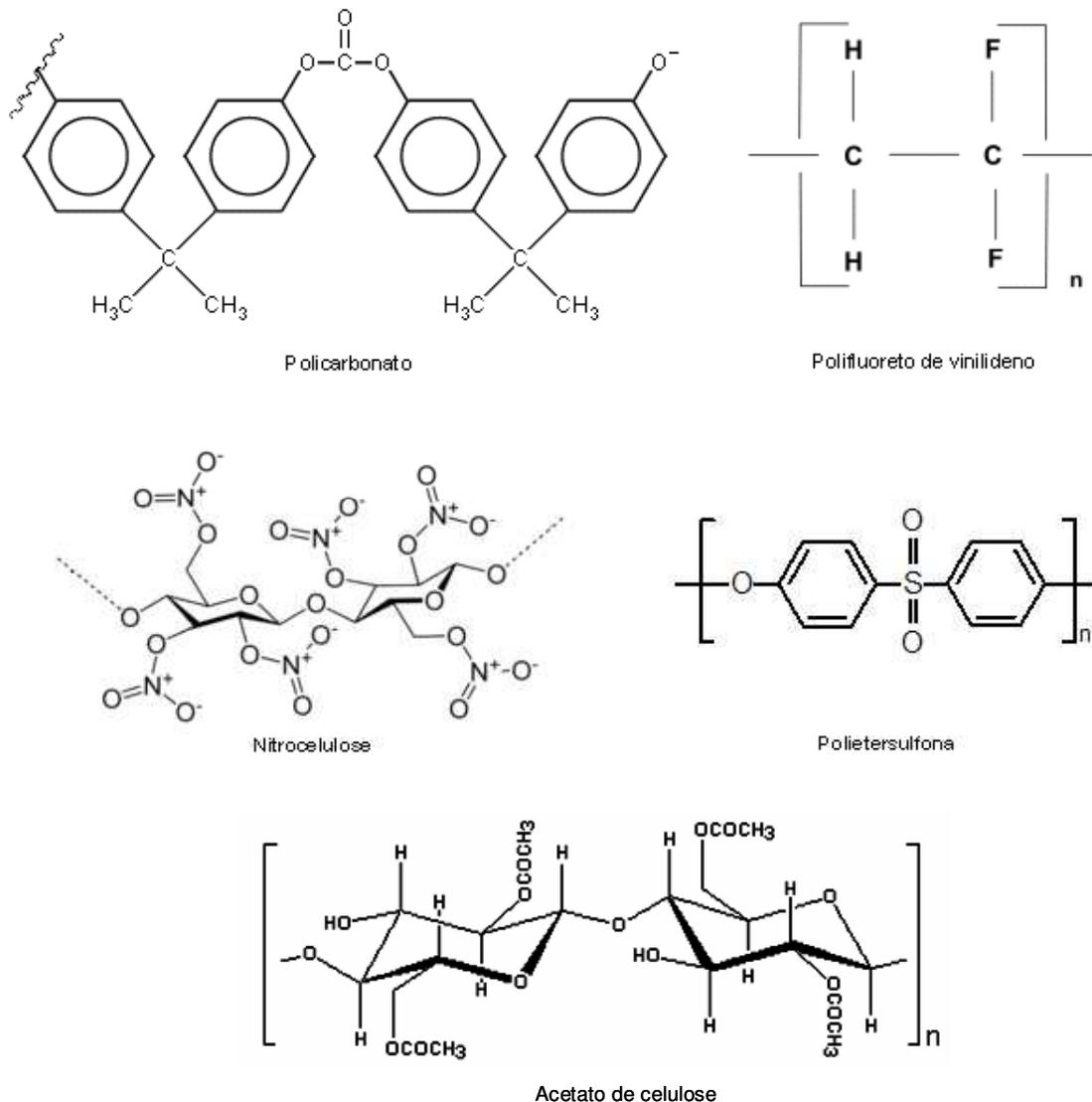
O PVDF é um polímero hidrofóbico, atóxico e de alta resistência térmica e química (Tomaszewha, 1996). Possui excelente estabilidade frente à ação de agentes químicos, normalmente utilizados nas soluções de limpeza e sanitização de membranas. Pode ser utilizado em temperaturas elevadas sem perda da sua estabilidade dimensional devido à presença de regiões cristalinas na sua estrutura. A solubilidade do PVDF é restrita, sendo mais empregados, para sua dissolução, solventes fortemente polares com o dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO) e tetrahidrofurano (THE) (Stenggaard, 1988). A unidade básica deste polímero está apresentada na Figura 1, bem como as unidades do polietersulfona, nitrocelulose, policarbonato aromático e acetato de celulose.

O polietersulfona (PES) é um dos polímeros mais utilizados no preparo de membranas de ultrafiltração, apresentando altas resistências térmica, mecânica e química. É um polímero essencialmente amorfo, apresentando geralmente 95% ou mais de regiões não cristalinas. Por ser amorfo, o PES pode sofrer ruptura por tensão provocada por alguns solventes orgânicos como cetonas e ésteres (Hamza et al., 1997).

Os ésteres de celulose (CE) podem ser orgânicos ou inorgânicos, dentre os inorgânicos a nitrocelulose é o de maior importância comercial e se apresenta como um polímero hidrofílico. Membranas que são compostas por este polímero suportam temperaturas até 75°C e não são estáveis na presença de ácidos (por dar início a sua decomposição), acetonas, misturas de ésteres e álcoois, pois podem solubilizar-se nestes solventes (Kroschwitz, 1990; Alger, 1989).

O policarbonato aromático (PC) funde-se entre 150 e 200 °C e é insolúvel em água, álcoois, ácidos orgânicos, e hidrocarbonetos cicloalifáticos. Hidrocarbonetos aromáticos e

alifáticos promovem desestruturação em amostras moldadas, pois sua estrutura depende do grupo fenólico. Entretanto possuem alta resistência mecânica (Kroschwitz, 1990).



**Figura 1.** Unidades básicas dos polímeros compostos por polycarbonato, polifluoreto de vinilideno, nitrocelulose, polietersulfona e acetato de celulose.

Um parâmetro muito importante para avaliar o caráter hidrofóbico/hidrofílico de uma membrana com baixo ponto de corte, consiste na exploração de sua permeabilidade em relação a determinados solventes orgânicos. A permeabilidade é um método de caracterização de membranas e está baseada no fato de que as propriedades do material

influenciam significativamente no fluxo de permeado (Jonsson, Jonsson, 1995; Cheryan, 1998).

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

Segundo Shukla e Cheryan (2002), em muitos casos, ocorrem rupturas da matriz polimérica de membranas de ultrafiltração que não foram adequadamente condicionadas. O condicionamento das membranas promove uma mudança gradual na membrana, minimizando a degradação dos poros.

O objetivo deste trabalho foi avaliar seis membranas planas poliméricas comerciais de PVDF 30 e 50 kDa, CME 0,025 e 0,05  $\mu\text{m}$ , PC 0,05  $\mu\text{m}$  e PES 10 kDa quanto ao fluxo e permeabilidade à água, etanol e hexano, observando o seu perfil hidrofóbico ou hidrofílico e à sua resistência estrutural e química ao hexano.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Matéria-Prima**

Para a caracterização das membranas foram utilizados água deionizada, etanol anidro (99%) (Synth, Diadema, Brasil) e hexano P.A. (Synth, Diadema, Brasil). Algumas propriedades físico-químicas destes solventes estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades físicas da água, etanol e hexano.

Propriedade	Água (H <sub>2</sub> O)	Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	Hexano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )
Massa molar	18,02	46,07	86,18
Volume molar (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	18,00	58,50	131,60
Massa específica (g.mL <sup>-1</sup> ) a 25°C	0,997	0,789	0,659
Viscosidade (cP) a 25°C	0,89	1,08	0,32
Polaridade	23,40	12,70	7,30

Fonte: Adaptado de Snyder (1974)

## 2.2 Membranas de UF em escala laboratorial

Foram utilizados cortes intactos com diâmetro de 0,036m, compreendendo 1,02.10<sup>-3</sup>m<sup>2</sup> de área de permeação, das membranas poliméricas comerciais planas, cujas especificações constam na Tabela 2. As membranas foram apresentadas em diversos formatos e áreas, secas ou umedecidas em solução. A face opaca das membranas corresponde ao material de suporte, que deve estar voltada para baixo, sem contato direto com a alimentação.

**Tabela 2.** Membranas utilizadas nos experimentos de filtração.

Identificação	Polímero	Diâmetro médio de poro ou MMC	Fabricante
CME 0,025	Ésteres mistos de celulose	0,025 µm	Millipore
CME 0,05	Ésteres mistos de celulose	0,05 µm	Millipore
PC 0,05	Policarbonato aromático	0,05 µm	Millipore
PVDF 30	Polifluoreto de vinilideno	30k Da	Osmonic
PVDF 50	Polifluoreto de vinilideno	50k Da	DBD Filtros
PES 10	Polietersulfona	10k Da	DBD Filtros

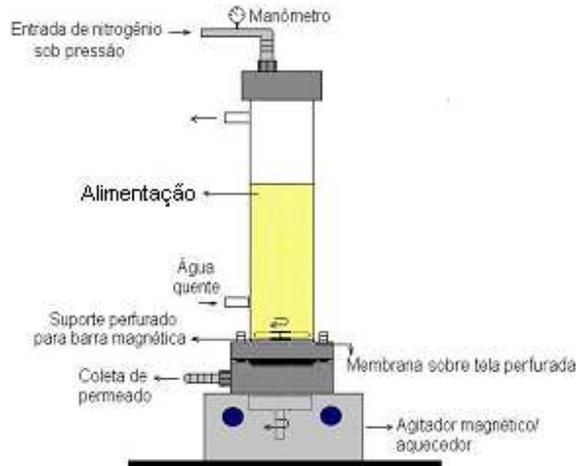
As membranas CME 0,025 e 0,05 µm e PC 0,05 µm foram disponibilizadas comercialmente em caixas de acrílico, em discos de 4 cm de diâmetro. A membrana PC 0,05 µm foi fabricada pelo método de bombardeamento. As membranas de CME são compostas por nitrocelulose (>80%) e acetado de celulose (<20%). As membranas PES

10 e PVDF 50 kDa foram fornecidas em folha de 1m<sup>2</sup> embaladas em plástico flexível embebidas em solução conservante composta por 2% metabisulfito sódio (MBS) e 20% Glicerina (pH 4.0-5.0). A membrana PVDF 30 kDa foi apresentada em 5 folhas (14 cm x 19 cm) secas e acondicionadas em embalagens cilíndricas de plástico rígido. A Figura 1 apresenta a estrutura das unidades básicas dos polímeros de cada membrana.

As membranas foram condicionadas pela imersão durante 30 minutos em hexano, com exceção das membranas PES 10 e PVDF 50 kDa, nas quais testes prévios indicaram ser o melhor método de condicionamento a imersão durante 24 horas em solvente com alta polaridade até um solvente apolar, utilizando-se água, etanol e hexano. Adotou-se tal procedimento devido ao fato de tais membranas serem apresentadas embebidas em um líquido de características polares, de forma que uma mudança abrupta na polaridade não influenciasse no resultado dos experimentos.

### **2.3 Equipamentos**

A filtração dos solventes foi realizada em uma unidade de filtração em escala laboratorial de fluxo perpendicular. Esta é composta por uma unidade de filtração com capacidade de 200 mL, acoplada a manômetro (1 - 40 bar) e cilindro de nitrogênio com válvulas para regulagem da pressão. A célula foi disposta sobre um agitador magnético e uma barra magnética foi colocada no seu interior para realizar a agitação de 200 rpm durante todo o experimento, com o objetivo de simular filtração tangencial. A temperatura do sistema foi mantida constante através de um banho termostaticado com recirculação de água pela camisa da unidade. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio e a pressão foi aplicada através do regulador de pressão do cilindro de nitrogênio. O permeado foi coletado em proveta graduada. O desenho esquemático da unidade de filtração é apresentado na Figura 2.



**Figura 2.** Esquema da unidade de filtração em escala laboratorial.

#### 2.4 Desempenho das membranas na ultrafiltração de solventes

Os fluxos de água, etanol e hexano em cada uma das membranas foram determinados conforme o seguinte procedimento: a unidade foi carregada com 200 mL de solvente e inicialmente realizou-se filtração durante 1 hora a 1 bar para estabilização do sistema; procedeu-se o aumento progressivo da pressão, mantendo-se as pressões de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 10 bar durante o intervalo de 30 minutos a cada valor de pressão. Para cada solvente foram realizados experimentos a 20, 30 e 40°C, em duplicata, com agitação de 200 rpm. Utilizaram-se cortes de membranas intactos para cada experimento e não ocorreu a reutilização dos mesmos.

Os fluxos foram calculados a cada 3 minutos a uma dada pressão. Assim, o fluxo de permeado em cada uma das pressões foi considerado a partir da média de dez medidas realizadas. Para o cálculo do fluxo de permeado considerou-se a quantidade de permeado obtido em litros, por m<sup>2</sup> de membrana, por hora (Cheryan, 1998).

A permeabilidade com água, etanol e hexano foi avaliada a 2 bar, 200rpm e 40°C. Para o cálculo da permeabilidade foi utilizada a pressão de 2 bar e a mesma foi calculada através da equação 1, onde “L” é a permeabilidade (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>), “J” é o fluxo de permeado e PTM é a pressão de trabalho (Cheryan, 1998).

$$L = J/PTM \quad (\text{Eq. 1})$$

## 2.5 Resistências das membranas ao hexano

### 2.5.1 Teste de permeação com hexano

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

A célula de filtração foi carregada com 200 mL de hexano puro e após a estabilização do sistema em 40°C, esta foi mantida por 1 hora. Em seguida aplicou-se a pressão de 1,5 bar, sendo o fluxo de permeado monitorado durante 12 horas. Devido à baixa capacidade volumétrica da unidade de filtração e longo período, para estes ensaios foram necessárias breves interrupções para recarregamento da unidade.

### 2.5.2 Teste de variação de área

Visando detectar possível alteração na área das membranas, pela ação do hexano, estas foram testadas quanto à variação de área superficial das membranas, em duplicata.

Amostras de membranas intactas, de área conhecida, foram recortadas com aproximadamente 0,01 m x 0,01m. Estas amostras foram imersas em hexano e mantidas em recipientes de vidro devidamente selados, à temperatura ambiente (em torno de 25°C), durante 48 horas. Decorrido este tempo, as membranas foram secas em dessecador à temperatura ambiente por 12 horas e em seguida procedeu-se às medições de suas dimensões utilizando-se paquímetro (precisão de 0,1mm). As análises dimensionais foram realizadas em triplicata.

A variação de área em porcentagem foi calculada através da relação  $V_A = ((A_I - A_T)/A_I).100$ , onde  $A_I$  é a área da membrana intacta e  $A_T$  corresponde à área da membrana após o tratamento de imersão.

### 2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram analisados cortes de membranas: intactas e dos testes de permeação de hexano por 12 horas e imersas em hexano por 48 horas (teste de variação de área).

A preparação das membranas para MEV requer a secagem das amostras em dessecador por 24 horas, pois a presença de solvente pode interferir no resultado da análise. As amostras de superfície foram recortadas nas dimensões de aproximadamente

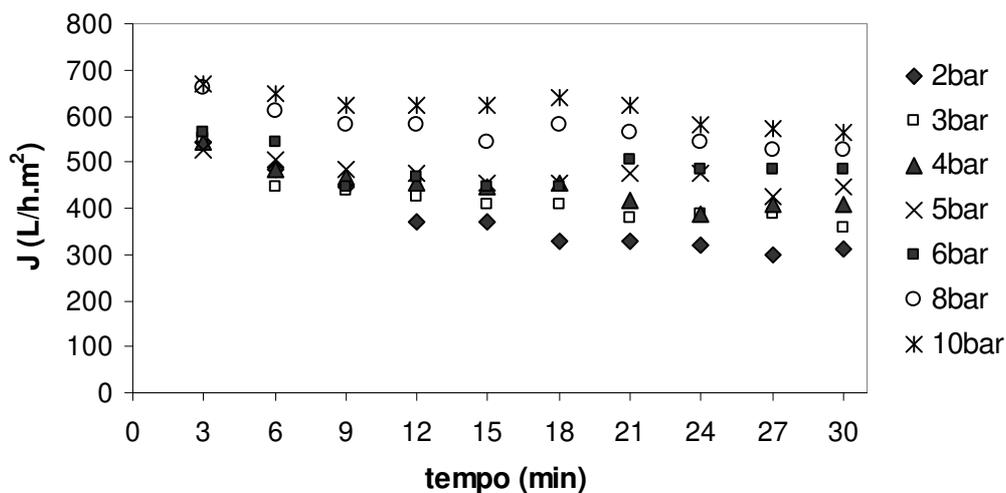
0,007 x 0,007 m, e as amostras de fratura foram colocadas em recipiente com nitrogênio líquido, para que ocorresse uma fratura adequada sem utilizar força de cisalhamento ou ruptura, e em seguida foram fraturadas.

A área a ser analisada é bombardeada por um fino feixe de elétrons de alta voltagem, e como resposta, radiações são emitidas e captadas, as quais fornecem informações sobre a natureza da amostra (Habert et al., 2006). Como as membranas são materiais poliméricos e, portanto, maus condutores de elétrons, foi necessário fazer uma metalização das amostras. Para isso, as amostras foram colocadas em metalizador (Metalizador Polaron SC 7620 – taxa de recobrimento de ouro de 0,5 angstroms/segundo) onde foi aplicado vácuo de  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa. Em seguida foi realizado o recobrimento da superfície com uma fina camada de liga de ouro e paládio (espessura média de 92 angstroms). As amostras preparadas foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 440i com detector Oxford Modelo 7060, sendo selecionada a melhor imagem dentre as duplicatas. Este equipamento também permite que se faça medidas de ponto a outro, sendo possível medir diâmetro de poros ou espessura da membrana.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Desempenho das membranas na filtração de solventes**

A verificação do desempenho das membranas é de fundamental importância, uma vez que a interação entre solvente e polímero da membrana, assim como o efeito da variação de pressão, temperatura, velocidade, e o tempo podem interferir no fluxo de permeado. Desta forma, torna-se mais fácil escolher os valores destes parâmetros para resultar em melhor eficiência do processo (Habert et al., 2006). A Figura 3 relaciona o fluxo de solvente com o tempo, em função da pressão, quando hexano foi ultrafiltrado a 40 °C e 200 rpm, na membrana CME 0,05 $\mu$ m.

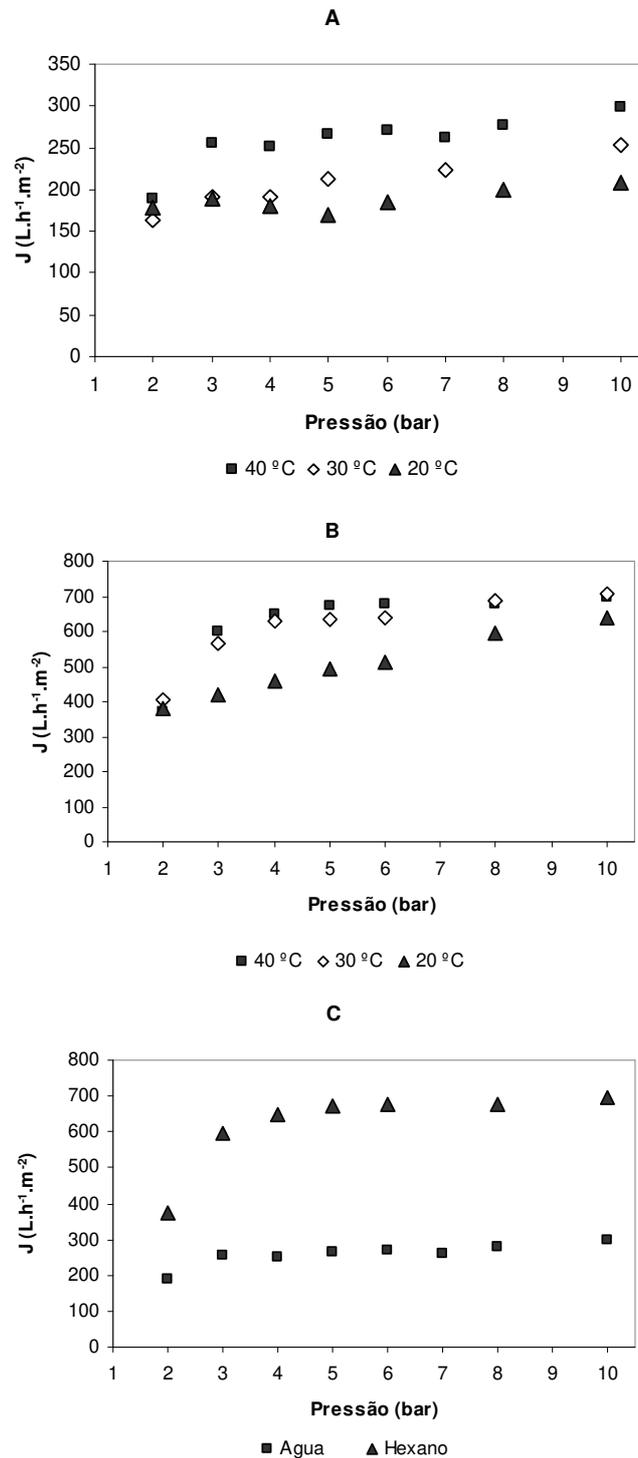


**Figura 3.** Fluxo de hexano da membrana CME 0,05 µm a 40 °C e 200 rpm.

Observando a Figura 3, o fluxo de permeado inicialmente tendeu à diminuição, em função do tempo, independente da pressão utilizada, porém deve-se observar que as curvas seguiram uma tendência de estabilização. Este comportamento é considerado normal, uma vez que denota que a membrana entrou em regime de permeação de solvente, sob fluxo constante. Para as demais membranas, solvente e temperaturas estudadas, também observou-se esta tendência.

As Figuras de 4 a 9 apresentam o desempenho de cada membrana, relacionando fluxo de permeado e pressão para os três solventes utilizados, a 20, 30 e 40 °C.

Para a membrana CME 0,025 µm, o fluxo de etanol medido à pressão de 2 bar foi de 50 L/hm<sup>2</sup>, entretanto a 3 bar foi de 91 L/hm<sup>2</sup>. Acima desta pressão a membrana encolheu e rompeu-se, mostrando que este solvente degradou as membranas de CME. Por este motivo considerou-se estas membranas não resistentes quimicamente ao etanol.



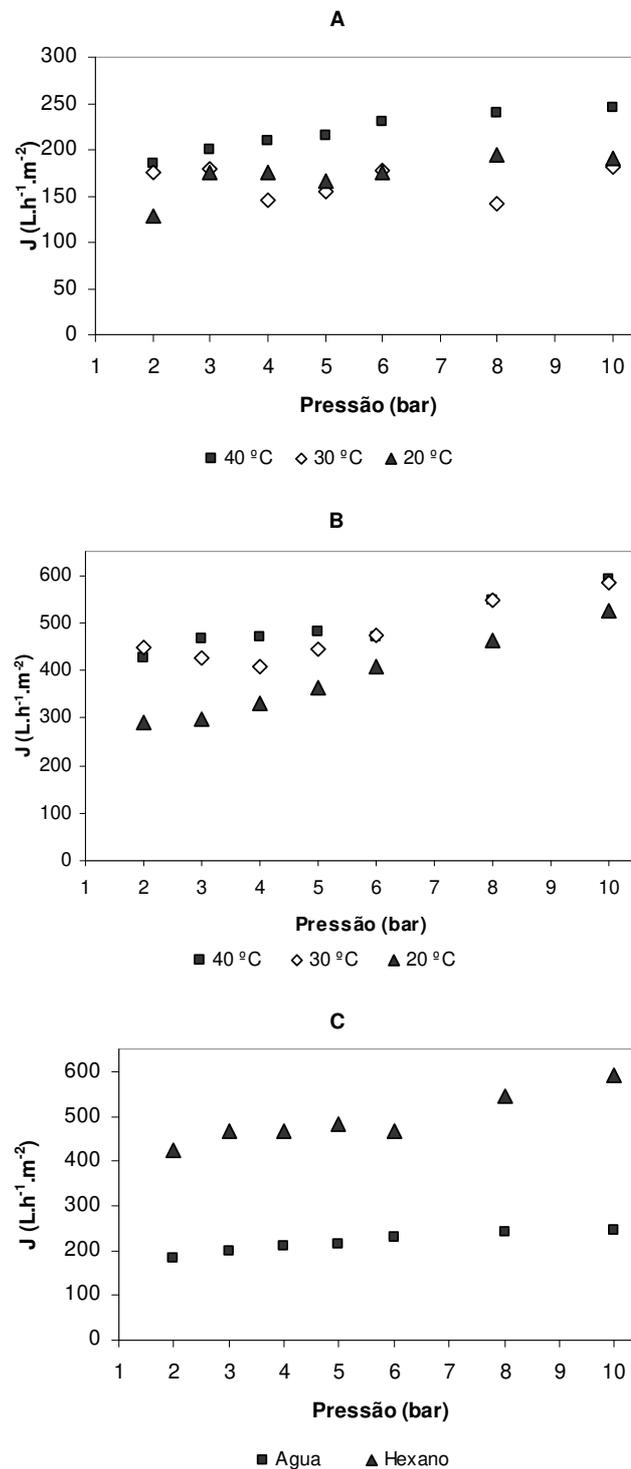
**Figura 4.** Fluxo de água e hexano para a membrana CME 0,025  $\mu\text{m}$ .  
(A) Fluxo de água a 20, 30 e 40°C,  
(B) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40°C,  
(C) Fluxo de água e hexano a 40°C.

A Figura 4 (A) mostra que o fluxo de água através da membrana CME 0,025  $\mu\text{m}$  manteve-se praticamente constante, flutuando em torno de 250 L/hm<sup>2</sup> para a temperatura de 40°C. Um aumento de aproximadamente 20% no fluxo foi observado em pressões mais elevadas, alcançando 300 L/hm<sup>2</sup>, a pressão de 10 bar. Para todas as temperaturas foi observado o mesmo comportamento. Para esse solvente, a membrana não apresentou aumento significativo com a elevação da pressão, mantendo uma média de 200 L/hm<sup>2</sup>. Isso evidenciou a tendência de compactação, pois, segundo [Habert et al. \(2006\)](#), a membrana pode ser deformar pela ação da pressão quando o solvente interage com o polímero da membrana, o que é confirmado pela relação não linear do fluxo de solvente com a pressão. A membrana intumescce e com a força que a pressão exerce sobre sua superfície esta acaba por compactar-se. Este fenômeno de compactação é função da pressão aplicada e das características estruturais da membrana, incluindo o tipo de polímero utilizado.

Estudando as curvas de hexano (Figura 4 B), o aumento da pressão elevou consideravelmente o fluxo de hexano, ultrapassando os valores de fluxo de água, alcançando o valor de 700 L/hm<sup>2</sup>. Solventes apolares, como é o caso do hexano, causam menor tensão superficial em membranas hidrofóbicas, fato que conduz a altos fluxos ([Machado et al., 1999](#)). Porém a partir de 4 bar a membrana apresentou novamente a tendência de compactação, para temperatura de 40 °C.

A temperatura apresentou efeito positivo sobre o fluxo para ambos solventes, devido ao fato da viscosidade dos solventes ser inversamente proporcional ao aumento da temperatura.

Os resultados de fluxo para a membrana de CME com diâmetro médio de poro de 0,05 $\mu\text{m}$  são apresentados na Figura 5. Foram utilizados os solventes água e hexano com a pressão variando de 2 a 10 bar e à temperatura entre 20, 30 e 40 °C.



**Figura 5.** Fluxo de água e hexano para a membrana CME 0,05  $\mu\text{m}$ .

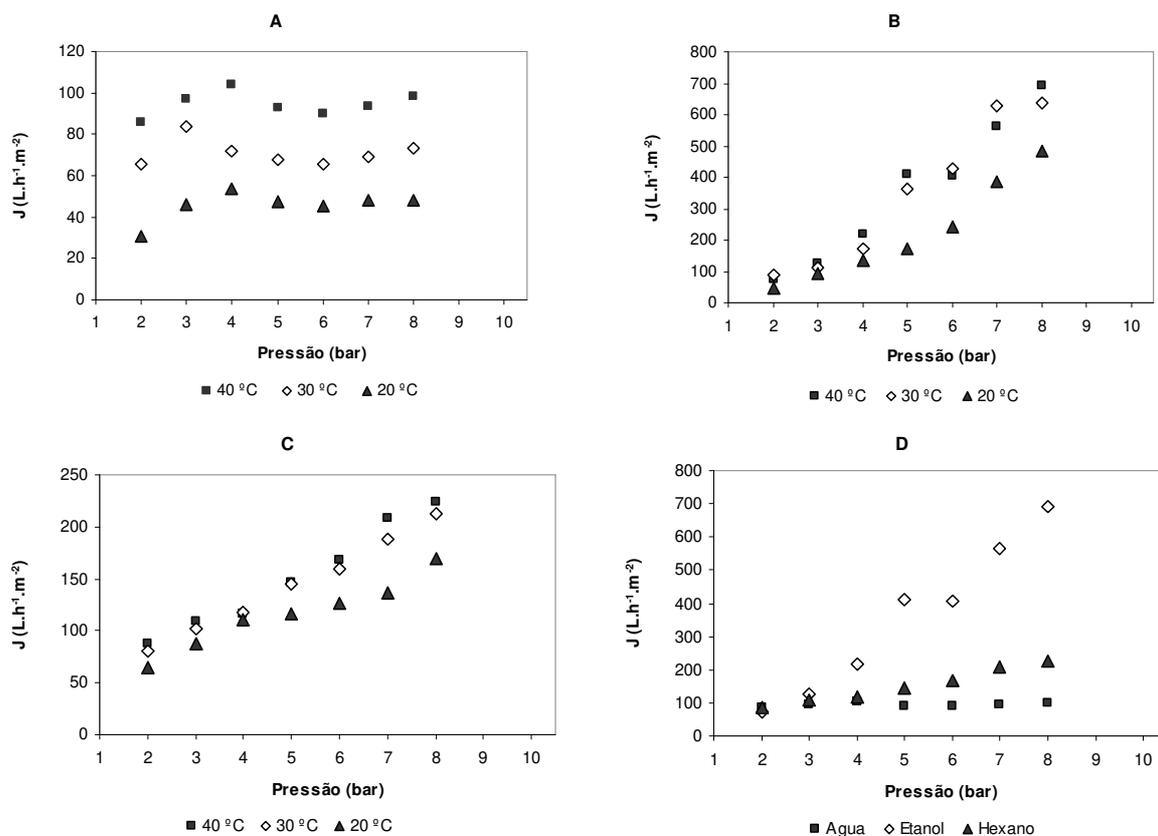
- (A) Fluxo de água a 20, 30 e 40°C,
- (B) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40°C,
- (C) Fluxo de água e hexano a 40°C.

Pela Figura 5 (A), observa-se que o fluxo de água manteve-se entre 200 e 250 L/hm<sup>2</sup>, repetindo o desempenho da membrana CME 0,025 µm. Apesar do dobro de tamanho dos poros os fluxos foram praticamente os mesmos. De acordo com [Paul e Lima \(1970\)](#), se a interação solvente-polímero é intensa, pode ocorrer imobilização do solvente na matriz polimérica, provocando uma contração nos poros da membrana, o que resulta na diminuição do fluxo permeado, verificada também quando ocorre compactação.

Analisando-se as curvas de hexano na Figura 5 (B), nota-se a tendência de aumento do fluxo com o aumento de pressão, variando de 300 a 600 L/hm<sup>2</sup>, repetindo o comportamento observado na Figura 4. Comparando tal solvente à água, tem-se um maior fluxo, quando analisados às mesmas pressões. A temperatura apresentou efeito positivo sobre o fluxo para ambos solventes.

As membranas CME 0,05 µm e 0,025 µm apresentaram comportamentos semelhantes, como se pôde observar pelas curvas que seguiram a mesma tendência. Este comportamento já era esperado, uma vez que as membranas têm a mesma composição, sendo diferenciadas apenas pelo tamanho de poro. O fluxo de água em ambas não apresentou grandes variações, mantendo-se acima de 200 L/h.m<sup>2</sup>. Já o fluxo de hexano, apesar de também ter seguido a mesma tendência nas duas membranas, foi maior na membrana CME 0,025 µm, o que pode ser explicado pelo fenômeno de contração de poros, observado por [Paul e Lima \(1970\)](#).

Na Figura 6 são apresentados os fluxos de água, etanol e hexano relacionados à pressão, para a membrana de policarbonato (PC) de diâmetro médio de poro de 0,05µm, com 200 rpm, com a pressão variando de 2 a 8 bar e à temperatura de 20, 30 e 40 °C.



**Figura 6.** Fluxo de água, etanol e hexano para a membrana PC 0,05  $\mu m$ .

- (A) Fluxo de água a 20, 30 e 40°C,
- (B) Fluxo de etanol a 20, 30 e 40°C,
- (C) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40°C,
- (D) Fluxo de água, etanol e hexano a 40°C.

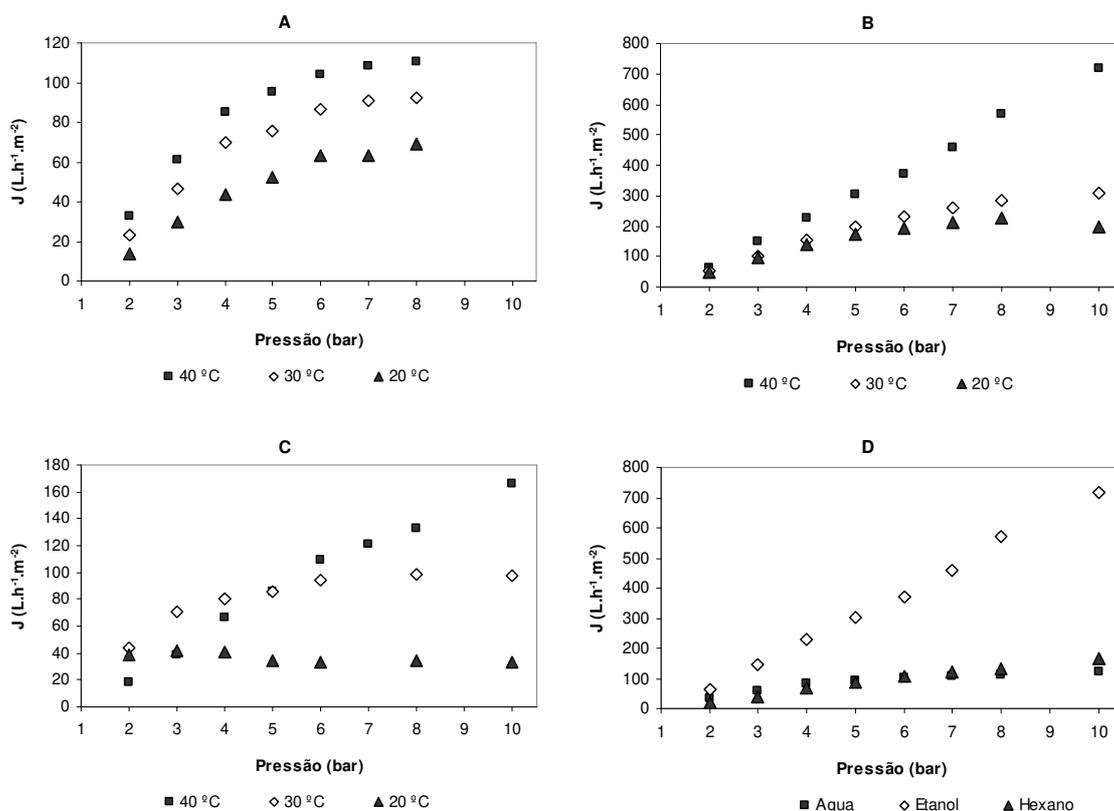
A partir da análise do gráfico apresentado pela Figura 6 (A), tem-se que o fluxo de água manteve-se praticamente constante nas três temperaturas estudadas. Até a pressão de 4 bar, o fluxo apresentou um aumento, seguido pela tendência de estabilização em um valor mais baixo, indicando o fenômeno de compactação.

O fluxo de etanol Figura 6 (B) aumentou com o aumento de pressão, atingindo, a partir de 4 bar, valores muito mais elevados do que o fluxo de hexano. As curvas que representam a filtração do etanol mostram o aumento do fluxo com a pressão, variando de 50 a 700  $L/hm^2$ .

O hexano (Figura 6 C) apresentou valores de fluxo crescentes em função da pressão com tendência linear, na faixa de 65 a 225  $L/hm^2$ , sendo estes mais elevados do que aqueles encontrados para a água. Estes resultados demonstram que a membrana não

apresentou o fenômeno de compactação, devido a sua estrutura rígida (grupos aromáticos). O aumento da temperatura apresentou efeito positivo no fluxo em virtude do seu efeito sobre a diminuição da viscosidade dos fluidos.

Na Figura 7 estão apresentados os fluxos de água, etanol e hexano, para a membrana de polietersulfona (PES) com massa molar de corte de 10 KDa, com agitação de 200 rpm, em função da pressão e à temperatura de 20, 30 e 40°C.



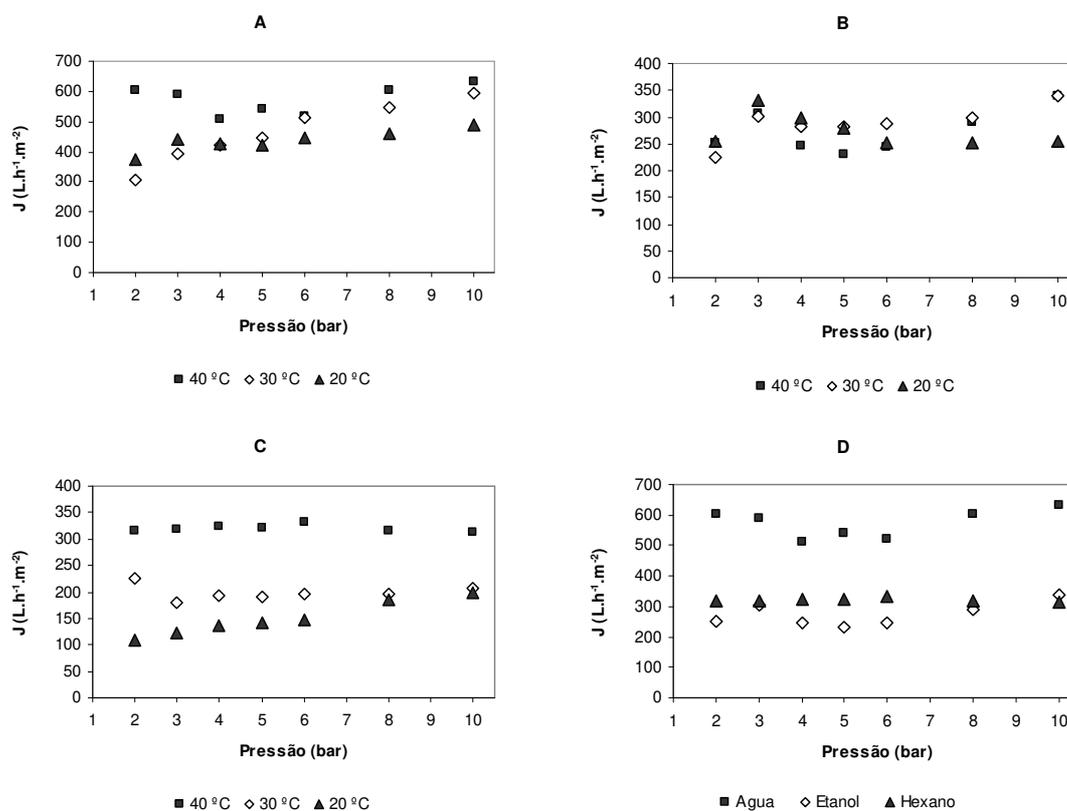
**Figura 7.** Fluxo de água, etanol e hexano para a membrana PES 10 kDa.

- (A) Fluxo de água a 20, 30 e 40°C,
- (B) Fluxo de etanol a 20, 30 e 40°C,
- (C) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40°C,
- (D) Fluxo de água, etanol e hexano a 40°C.

Observa-se na Figura 7 (A) que o fluxo de água manteve a relação de linearidade até a pressão de 4 bar. Acima desta pressão, o fluxo de água apresentou tendência de transição a fluxo constante com o aumento de pressão, indicando que a membrana

apresentou alguma compactação, fenômeno explicado por Habert et al. (2006). O fluxo de etanol e hexano a 40 °C manteve relação próxima da linearidade com a pressão, atingindo o fluxo de 700 L/hm<sup>2</sup> e 170 L/hm<sup>2</sup>, respectivamente. Para as temperaturas de 20 e 30 °C, as membranas apresentaram tendência de compactação (Figuras 7 B e C).

Na Figura 8 estão apresentados os fluxos de água, etanol e hexano, para a membrana de Polifluoreto de vinilideno (PVDF) com massa molar de corte de 50 KDa, com agitação de 200 rpm, em função da pressão e à temperatura de 20, 30 e 40°C.



**Figura 8.** Fluxo de água, etanol e hexano para a membrana PVDF 50 kDa.

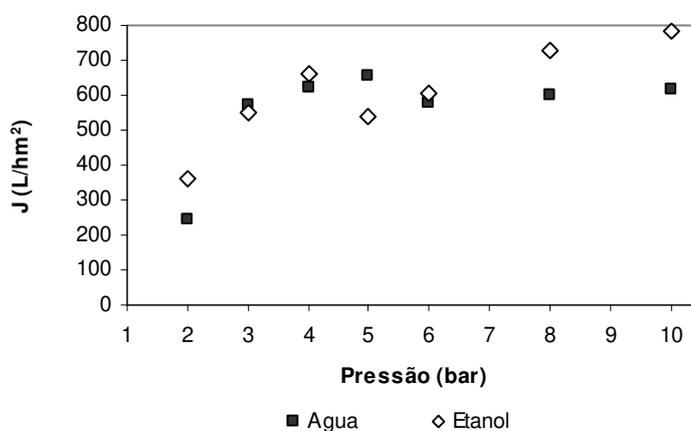
- (A) Fluxo de água a 20, 30 e 40°C,
- (B) Fluxo de etanol a 20, 30 e 40°C,
- (C) Fluxo de hexano a 20, 30 e 40°C,
- (D) Fluxo de água, etanol e hexano a 40°C.

Na figura 8 (A) observa-se que, a água apresentou fluxo oscilando entre as pressões utilizadas, e com valores mais altos (300 – 700 L/hm<sup>2</sup>) do que para os demais solventes. Este fluxo apresentou queda a partir da pressão de 3 bar, possivelmente devido à compactação da membrana, voltando a aumentar a partir de 6 bar de pressão.

Na Figura 8 B observa-se que, o fluxo de etanol aumentou até a pressão de 3 bar, decaindo até a pressão de 5 bar, e após este ponto estabilizou-se. A queda de fluxo a partir de 3 bar até 5 bar, poder ser explicado pelo fenômeno de compactação da membrana, que torna a membrana mais densa aumentando a resistência à permeação (Moura et al., 2005). Após 6 bar visualizou-se um leve aumento do fluxo com a pressão, provavelmente, porque o efeito da compactação é superado pela influência da pressão sobre o fluxo de solvente.

Verificou-se, na Figura 8 (C), que o fluxo de hexano permaneceu praticamente constante nas pressões utilizadas durante a filtração na membrana PVDF com massa molar de 50 kDa, variando em torno de 300 L/hm<sup>2</sup>. Esta estabilidade de fluxo pode estar relacionada à compactação da membrana.

Foi testada também a membrana de polifluoreto de vinilideno, com massa molar de corte de 30kDa utilizando os solventes água e etanol, à temperatura e agitação fixas em 40°C e 200 rpm respectivamente, variando-se a pressão de 2 a 10 bar. A Figura 9 apresenta as curvas que relacionam, para cada solvente, o fluxo do permeado em função da pressão.



**Figura 9.** Fluxo de água e etanol para a membrana PVDF 30 kDa, a 40°C.

Na Figura 9 observa-se que as curvas que relacionam o fluxo de solvente com a pressão para o etanol e para a água apresentaram comportamentos semelhantes. Para ambas, o fluxo aumentou consideravelmente até a pressão de 3 bar, variando de 200 a 550 L/hm<sup>2</sup>. Acima da pressão de 3 bar, os fluxos demonstraram uma tendência de estabilização em uma faixa de 600 a 700 L/hm<sup>2</sup>. A membrana PVDF de massa molar de

corde de 30 kDa apresentou um fluxo de hexano com 2 bar de pressão de 1150 L/h.m<sup>2</sup> e, com 3 bar, 5100 L/h.m<sup>2</sup>.

Apesar dos fabricantes de ambas membranas (PVDF 30 kDa: Osmonics e PVDF 50 kDa: DBD Filtros) afirmarem que as membranas são compostas somente por este polímero, foi observada uma discrepância entre os valores de fluxo de hexano na mesma condição, apresentando-se fora da escala de grandeza o fluxo da membrana PVDF 30 kDa. Também não foi informada a forma de fabricação, que pode modificar completamente a estrutura morfológica das membranas.

A influência positiva da pressão sobre o fluxo de permeado foi evidenciada principalmente para as membranas PC 0,05 µm e PES 10 kDa. Isto mostra que não houve compactação na faixa de pressão estudada, uma vez que estes polímeros possuem grupos aromáticos, que proporcionam estrutura rígida.

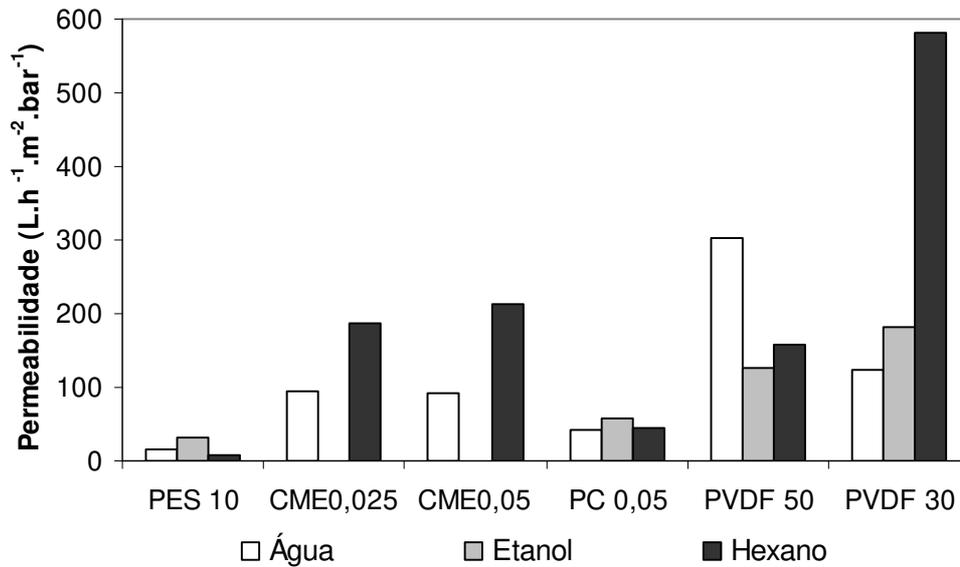
Se a interação solvente – polímero for intensa, pode ocorrer imobilização do permeante na matriz polimérica (intumescimento) provocando a contração dos poros da membrana, o que resulta na diminuição do fluxo de permeado, também verificada no processo de compactação (Paul e Lima, 1970). Este fenômeno foi observado principalmente na membrana PVDF 50 kDa em toda a faixa de pressão estudada e na PVDF 30 kDa após 4 bar, para água e etanol. As membranas CME 0,025 e 0,05 µm, apresentaram algum grau de compactação.

Observou-se, ainda, que cada membrana apresentou um comportamento diferente frente aos solventes. Para um melhor entendimento deste fenômeno devem-se analisar as propriedades dos solventes (Tabela 1) e a composição química da superfície ativa e da estrutura da rede polimérica, uma vez que estas estão relacionadas com as interações membrana-solvente. O fluxo mais elevado de hexano em relação à água se deveu, provavelmente, às propriedades físico-químicas do hexano (tensão superficial e viscosidade).

Essas peculiaridades podem ser evidenciadas pela verificação das propriedades físico-químicas atribuídas aos polímeros constituintes das membranas (Figura 1). As suas propriedades químicas são dependentes do número de grupos aromáticos presentes na estrutura das membranas PC e PES, que podem causar repulsão à água justificando o seu uso com solventes orgânicos (Kroschwitz, 1990).

O desempenho das membranas em relação à permeação de cada um dos solventes

pode ser mais facilmente verificado quando se utiliza o conceito de permeabilidade, que contempla o transporte de massa sob uma condição específica de pressão. A Figura 10 apresenta os valores de permeabilidade de cada membrana à água, etanol e hexano, a 2 bar.



**Figura 10.** Permeabilidade das membranas à água, etanol e hexano, a 40 °C e 2bar.

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

A membrana PES 10 kDa, que apresenta o menor diâmetro médio de poro, apresentou a menor permeabilidade para todos os solventes. As membranas de CME apresentaram permeabilidades semelhantes, sendo possível observar que a permeabilidade da membrana com diâmetro médio de poro maior (CME 0,05  $\mu\text{m}$ ), foi um pouco mais elevada. As membranas de PVDF também apresentaram permeabilidades de mesma escala, com exceção da permeabilidade do hexano, que foi superior para a membrana PVDF 30 kDa. A membrana PC 0,05  $\mu\text{m}$  apresentou a menor permeabilidade, para todos os solventes, com relação às membranas com diâmetros médios de poros similares ao dela.

Em membranas de ultra e microfiltração, é possível presumir com relativa segurança que o tamanho dos poros da membrana é significativamente maior que o tamanho da molécula de solventes normalmente aplicado, tais como água, etanol, metanol, hexano e acetona. Neste caso, o fator de controle de transporte de solventes seria basicamente sua viscosidade (Bhanushali et al., 2001). Assim, os valores de permeabilidade são compatíveis com as características de resistência ao transporte de massa apresentadas pelas membranas, relacionados com a sua massa molar de corte (Habert et al., 2006).

A permeação preferencial da água em detrimento dos demais solventes evidencia propriedades hidrofílicas. A membrana que apresentou esta característica foi a PVDF 50 kDa, entretanto a permeabilidade ao hexano foi maior que ao etanol. Estes resultados podem, provavelmente, ser explicados em função do ponto de corte e da reduzida área de permeação das amostras de membranas utilizadas nos experimentos e não apenas devido à natureza deste polímero, uma vez que o PVDF é um polímero hidrofóbico.

As membranas PES 10 kDa e PC 0,05  $\mu\text{m}$  apresentaram comportamento menos hidrofílico, pois a permeabilidade ao etanol foi a maior, seguida pela da água. Apesar das membranas CME 0,05 e 0,025  $\mu\text{m}$  serem tipicamente hidrofílicas, estas evidenciaram comportamento mais hidrofóbico, pois houve permeação preferencial do hexano. A membrana PVDF 30 kDa também apresentou o mesmo comportamento.

Entre outros parâmetros a serem explorados na análise de permeabilidade seletiva de uma membrana, é extremamente importante considerar os aspectos relacionados ao solvente utilizado. De acordo com Machado et al. (2000), a permeabilidade específica de um solvente depende em grande parte de suas propriedades físico-químicas. A água, com volume molar de 18  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , poderia penetrar mais facilmente no polímero do que o etanol, com 58,5  $\text{cm}^3/\text{mol}$  e da mesma forma, o etanol teria preferência sobre hexano, com 131  $\text{cm}^3/\text{mol}$  (Tabela 1). Ainda deve-se considerar que a permeação de água é favorecida por grupos hidrofílicos e sítios carregados presentes nos polímeros, auxiliando no fluxo convectivo, determinante neste caso. Assim, os fluxos em sistemas não-aquosos seriam consideravelmente menores, devido ao limitado poder de formação de pontes de hidrogênio apresentado pelos álcoois e da impossibilidade desta formação pelos solventes orgânicos.

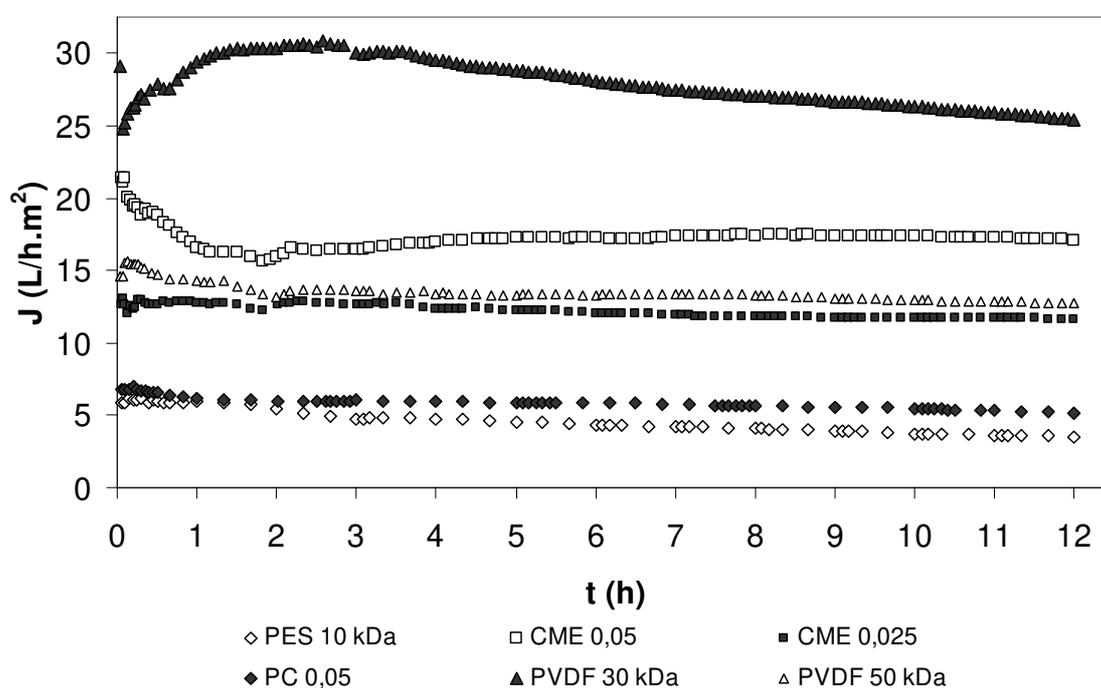
A aplicação de membranas poliméricas em meio orgânico, portanto, deve considerar o desenvolvimento de novos materiais ou aditivos que, uma vez resistentes a solventes orgânicos, também possam propiciar características de hidrofobicidade tais que permitam

maiores fluxos de permeado.

### 3.2 Resistências das membranas ao hexano

#### 3.2.1 Teste de permeação com hexano

A Figura 11 refere-se ao monitoramento dos fluxos de hexano por 12 horas consecutivas a 1,5 bar e 40 °C, para as seis membranas analisadas. Na Tabela 3 estão apresentados os fluxos médios de hexano para cada membrana ao longo das 12 horas.



**Figura 11.** Fluxo de hexano para todas as membranas testadas, a 40°C, 1,5 bar e 200rpm.

Os fluxos de hexano em relação ao tempo de filtração mostraram-se estáveis desde o início dos experimentos para as membranas PC 0,05  $\mu\text{m}$  e CME 0,025  $\mu\text{m}$ . O comportamento do fluxo de hexano, para as membranas PVDF 50 kDa e CME 0,05  $\mu\text{m}$ , apresentou inicialmente leve queda e depois uma forte tendência de estabilização. Comportamento contrário foi observado para a membrana PVDF 30 kDa, onde se observou aumento do fluxo e a tendência à estabilização não ficou definida. É possível que o tempo estipulado para a filtração com hexano (12 horas) pode ter sido insuficiente

para o processo degenerativo da membrana ser estabelecido. Corroborando com esta afirmação, [Van der Bruggen et al. \(2002\)](#), afirmam que a estrutura dos sítios ativos da superfície de uma membrana pode ser alterada pela exposição a solventes orgânicos. Como resultado, os fluxos são alterados em função do tempo de exposição ao solvente. Dado que estas alterações na estrutura das cadeias poliméricas são dependentes da interação entre solvente e tempo de exposição, o conceito de estabilidade para solventes orgânicos torna-se muitas vezes impreciso.

A membrana de PES 10 kDa apresentou diminuição do fluxo em aproximadamente 40% desde o início até o final do experimento, mostrando que esta membrana apresentou certo grau de compactação, pelo efeito do tempo e do contato do solvente com o material da membrana, a qual torna-se mais densa e resistente à transferência de massa, resultando em menor fluxo de permeado ao longo do tempo.

Para todas as membranas, verificou-se que a permeação com hexano, solvente com baixa capacidade de formação de pontes de hidrogênio, não alterou a estrutura das membranas. Se tivesse ocorrido, este fato seria verificado pela observação de uma acentuada diminuição na resistência ao fluxo de permeado ([Lencki e Williams, 1995](#)).

**Tabela 3.** Fluxo médio de hexano durante 12 horas de permeação, a 40°C, 1,5 bar e 200rpm.

Membrana	Fluxo Médio (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Desvio Padrão
PES 10	4,6 <sup>a</sup>	0,86
PVDF 50	13,6 <sup>b</sup>	0,72
PVDF 30	28,0 <sup>c</sup>	1,63
PC 0,05	5,9 <sup>a</sup>	0,44
CME 0,05	17,4 <sup>d</sup>	1,07
CME 0,025	12,2 <sup>e</sup>	0,43

\* Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 1% de probabilidade, pelo teste t de student.

Comparando as membranas com diâmetro médio de poro similar (PVDF 50 kDa, PC 0,05 µm e CME 0,05 µm), observa-se o maior fluxo para a membrana CME 0,05 µm seguida pela membrana PVDF 50 kDa e PC 0,05 µm. Esta última apresentou fluxo semelhante ao da membrana PES 10 kDa, que tem diâmetro médio de poro em torno de

5 vezes menor. As diferenças nos fluxos de solvente entre as membranas podem ser explicadas pela composição de cada membrana polimérica; pois, a permeação de um solvente é também uma função da composição química da superfície ativa e da estrutura da rede polimérica, portanto, é possível se explicar a maior ou menor seletividade em relação a um determinado solvente para cada membrana.

O fato da membrana de CME 0,025  $\mu\text{m}$  apresentar fluxo médio menor quando comparado com ao da membrana CME 0,05  $\mu\text{m}$ , deve-se, provavelmente, à diferença nos tamanhos de poros das membranas. Já a diferença significativa nos fluxos apresentada nas membranas de PVDF, onde a membrana de menor diâmetro médio de poro tem o maior fluxo de permeado, deve-se ao fato da membrana PVDF 50 kDa não ter poros aparentes enquanto que a PVDF 30 kDa os tem, fato que será verificado na análise de microscopia eletrônica de varredura.

A permanência do fluxo de solvente com o tempo é clara indicação da estabilidade mecânica, da pureza do solvente e da sua baixa interação com o material da membrana. Quando uma ou mais dessas condições não são observadas, o fluxo diminui com o tempo, numa indicação evidente de que alguma interação está ocorrendo com a membrana (Habert et al., 2006). Assim foi possível observar, para todas as membranas, que o fluxo do solvente praticamente não sofreu alterações durante o tempo estipulado para a filtração, o que evidencia boa estabilidade das membranas ao hexano. Na literatura existem poucos relatos sobre a permeabilidade de membranas poliméricas ao hexano, principalmente para membranas com características de massa molar de corte similares às membranas utilizadas neste trabalho.

### *3.2.2 Teste de variação de área*

A variação de área após o contato com hexano pode demonstrar a instabilidade química em relação ao solvente. Quando um solvente entra em contato com a membrana, uma das principais alterações é ocasionada pela deformação mecânica (Habert et al., 2006). A Tabela 4 apresenta a média das triplicatas dos resultados do teste de variação de área de todas as membranas após o contato com hexano por 48 horas.

**Tabela 4.** Resultados do teste de área\*.

Membrana	Área membrana intacta (mm <sup>2</sup> )	Área após o tratamento (mm <sup>2</sup> )	Varição de Área (%)
PES 10	96,95 <sup>a</sup>	96,71 <sup>a</sup>	0,24
PVDF 50	94,68 <sup>b</sup>	94,45 <sup>b</sup>	0,27
PVDF 30	92,90 <sup>c</sup>	92,90 <sup>c</sup>	0,25
PC 0,050	91,38 <sup>d</sup>	90,69 <sup>d</sup>	-0,02
CME 0,050	91,62 <sup>e</sup>	90,91 <sup>e</sup>	0,00
CME 0,025	96,92 <sup>f</sup>	96,92 <sup>f</sup>	0,25

\* Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, a 1% de probabilidade, pelo teste de significância para comparações pareadas (teste t – student).

Os resultados, apresentados na Tabela 4, mostram que as membranas não apresentam variação na medida de sua área após permanecerem em contato com hexano por 48 horas, sendo isto confirmado pela análise estatística aplicada ao nível de significância de 1%. A variação de área permaneceu na faixa de -0,02 a 0,27%, permanecendo dentro do erro padrão da medição das amostras (EP = 0,5%).

O formato original das amostras das membranas também não sofreu modificações; as membranas após imersão em hexano não ficaram côncavas ou convexas; isto foi realizado através de comparação por fotografias. Assim, através deste teste, pode-se verificar que as membranas apresentaram-se resistentes ao hexano.

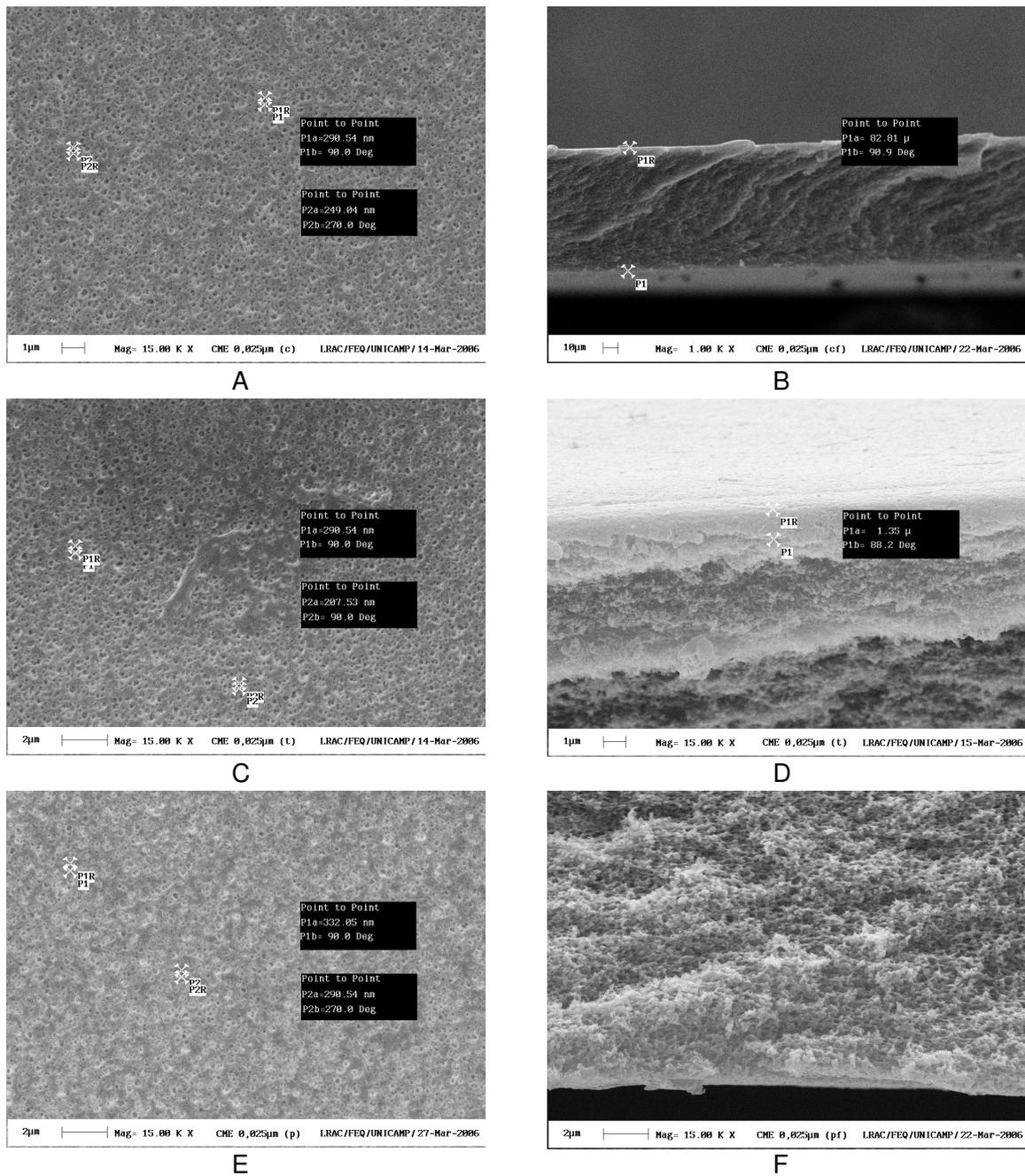
### 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise microscópica através do MEV é uma técnica muito utilizada no estudo da morfologia de membranas, pois, permite a visualização estrutural das membranas e indicação de possíveis alterações na sua integridade de forma rápida e precisa, verificando a estabilidade de cada membrana ao hexano. As Figuras 12 - 16 mostra a microestrutura das membranas controle (intactas), após imersão por 48 horas em hexano e após o teste de permeação por 12 horas.

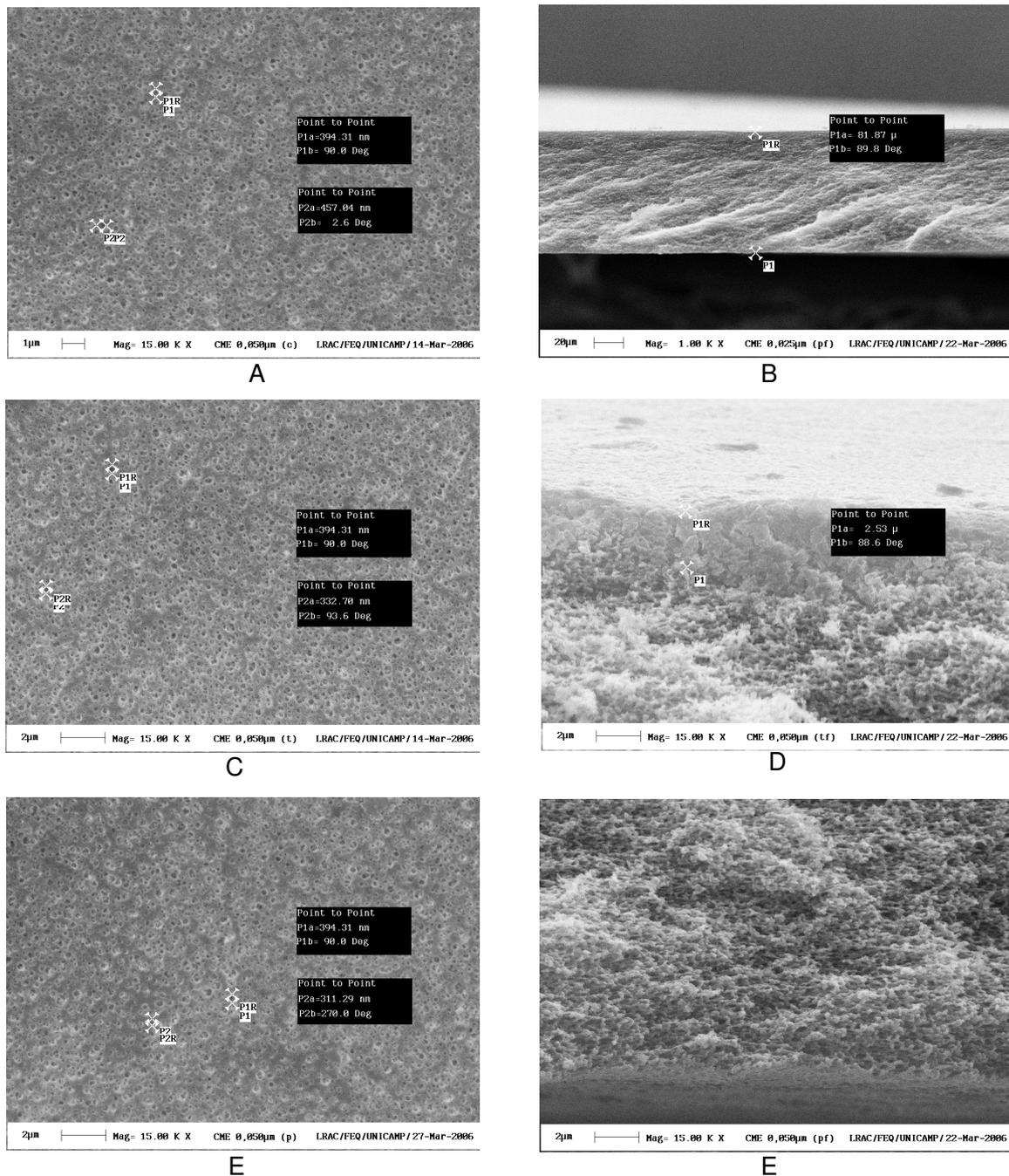
Analizou-se possíveis alterações na superfície das membranas após a imersão em hexano, e após os experimentos de filtração, pois a interação dos fatores tempo de permeação, temperatura, pressão e interação química pelo contato do solvente com o polímero de composição das membranas, poderia levar à determinada intensidade de

degradação ou decomposição da “pele” filtrante (polímero) destas.

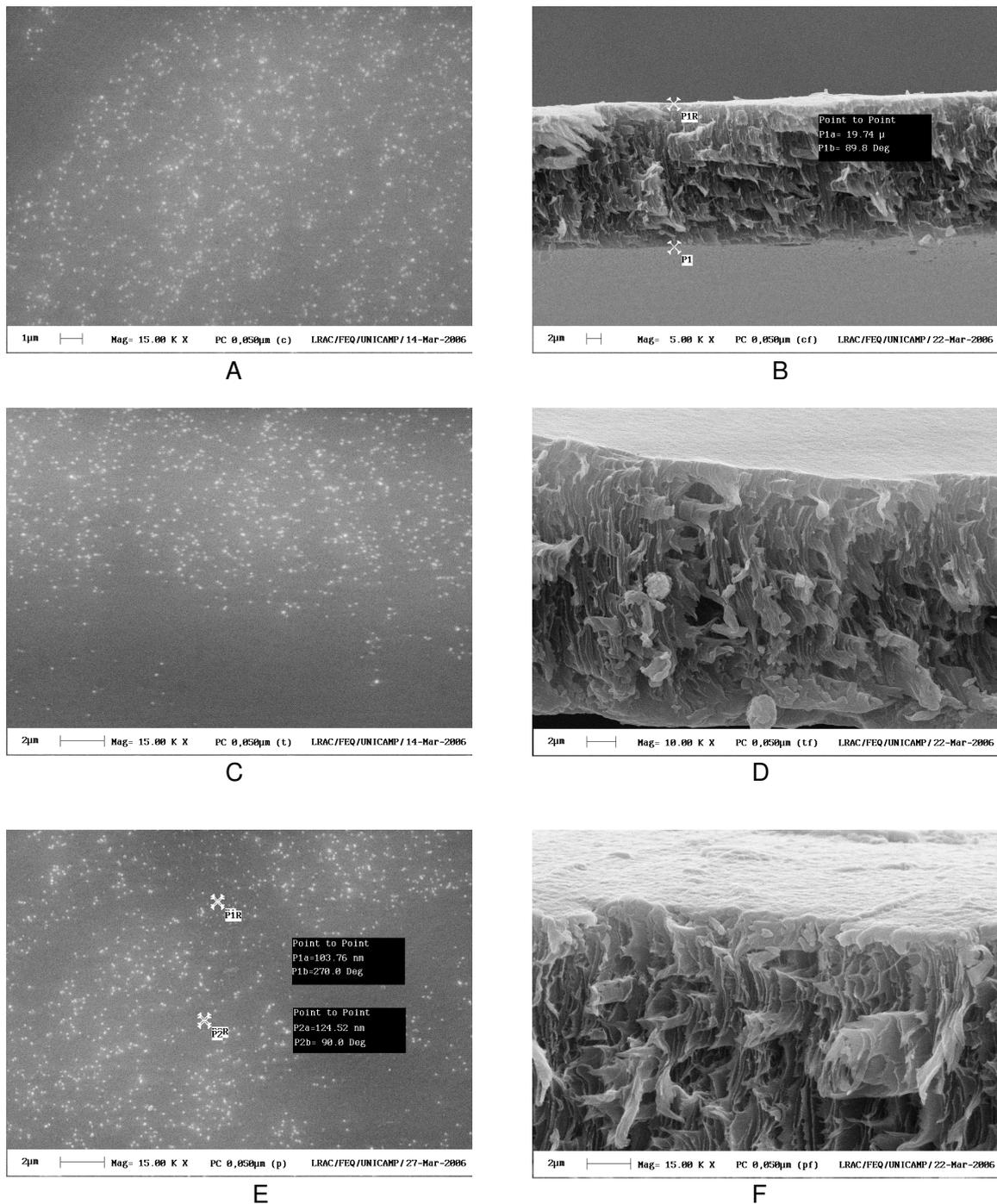
O MEV tem o recurso de fazer medidas nos poros visíveis na superfície, e com a membrana fraturada pode-se medir a sua espessura. As amostras congeladas, por imersão em nitrogênio líquido, das membranas CME 0,025 e 0,05  $\mu\text{m}$  e PC 0,05  $\mu\text{m}$ , puderam ser fraturadas manualmente, o que permitiu a observação de suas partes internas através da MEV.



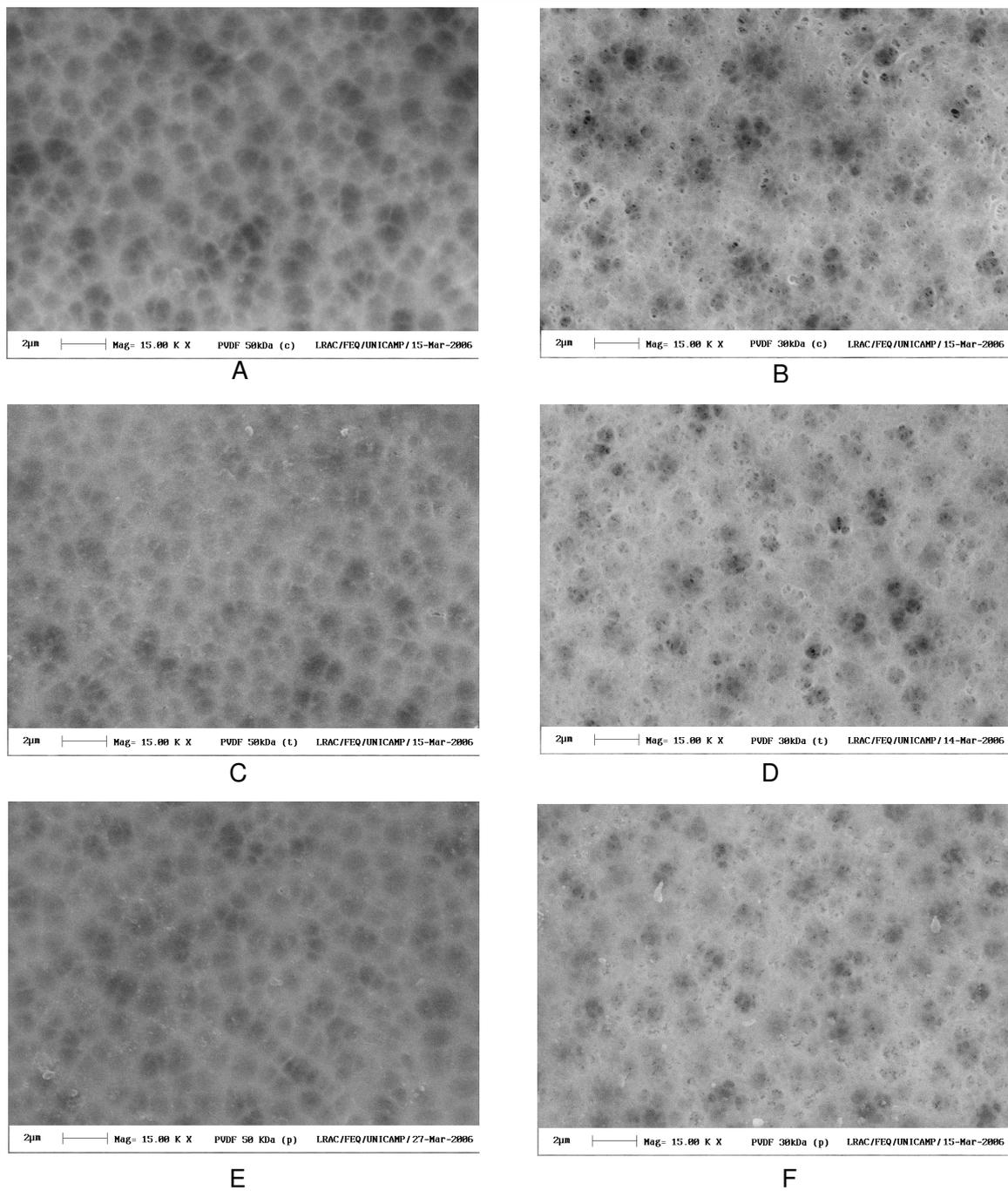
**Figura 12.** Fotomicrografias da membrana CME 0,025 µm. (A) superfície da membrana intacta (B) fratura da membrana intacta (C) superfície da membrana imersa em hexano (D) fratura da membrana imersa em hexano, em detalhe a parte superior (E) superfície da membrana do teste de permeação em hexano (F) fratura da membrana do teste de permeação em hexano, em detalhe a parte inferior. Aumento: 1000x (B) e 15000x (A, C, D, E, F).



**Figura 13.** Fotomicrografias da membrana CME 0,05 µm. (A) superfície da membrana intacta (B) fratura da membrana intacta (C) superfície da membrana imersa em hexano (D) fratura da membrana imersa em hexano, em detalhe a parte superior (E) superfície da membrana do teste de permeação em hexano (F) fratura da membrana do teste de permeação em hexano, em detalhe a parte inferior. Aumento: 5000x (B) e 15000x (A, C, D, E, F).

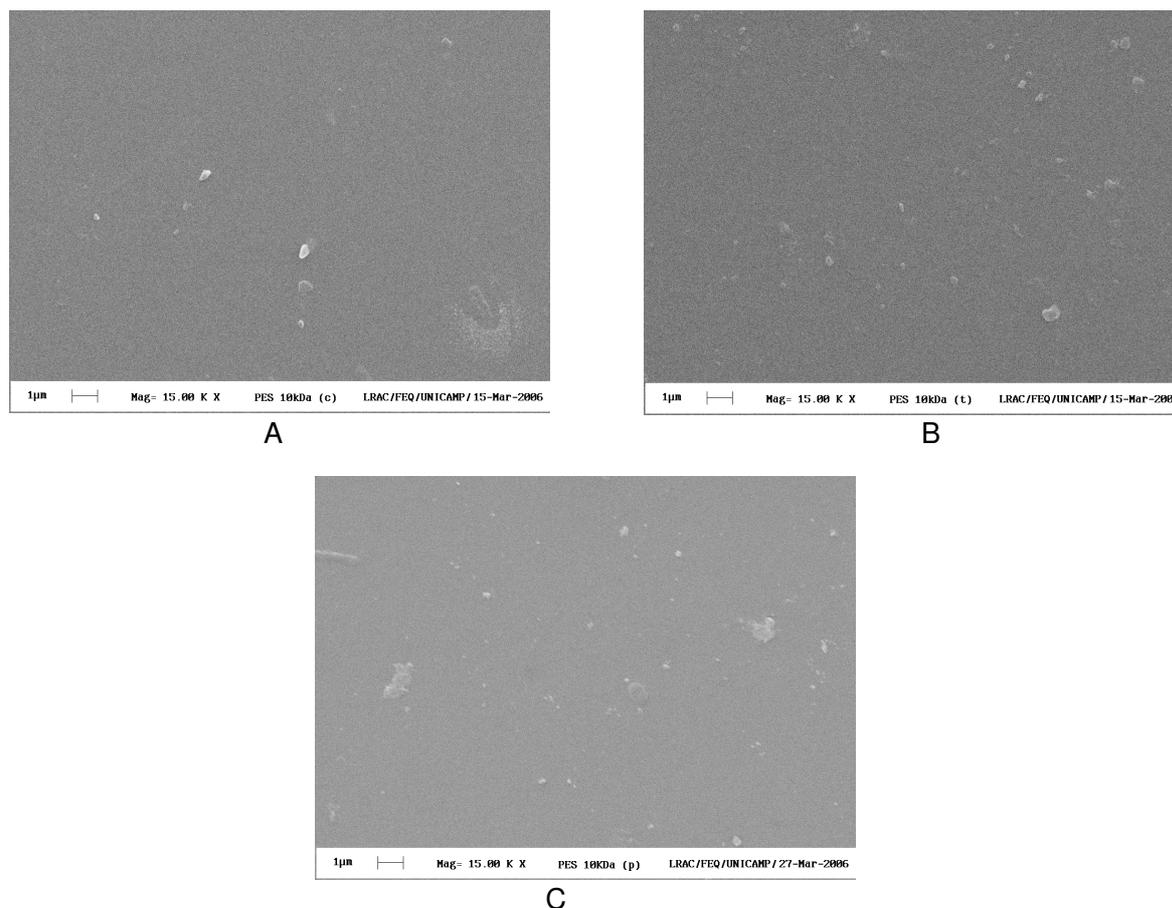


**Figura 14.** Fotomicrografias da membrana PC 0,05 μm. (A) superfície da membrana intacta (B) fratura da membrana intacta (C) superfície da membrana imersa em hexano (D) fratura da membrana imersa em hexano (E) superfície da membrana do teste de permeação em hexano (F) fratura da membrana do teste de permeação em hexano, em detalhe a parte superior. Aumento: 5000x (B), 10000x (D) e 15000x (A, C, E, F).



**Figura 15.** Fotomicrografias das membrana de PVDF. (A) superfície da membrana PVDF 50 kDa intacta (B) superfície da membrana PVDF 30 kDa intacta (C) superfície da membrana PVDF 50 kDa imersa em hexano (D) superfície da membrana PVDF 30 kDa imersa em hexano (E) superfície da membrana PVDF 50 kDa do teste de permeação em hexano (F) superfície da membrana PVDF 30 kDa do teste de permeação em hexano.

Aumento: 15000x.



**Figura 16.** Fotomicrografias das membrana de PES 10 kDa. (A) superfície da membrana intacta (B) superfície da membrana imersa em hexano (C) superfície da membrana do teste de permeação em hexano. Aumento: 15000x.

A observação das Figuras 12-16 destaca que o tipo de polímero que compõe a membrana e o método de preparo da mesma são fatores importantes na estrutura característica de cada membrana. Isto demonstra a peculiaridade de cada polímero em relação às suas propriedades intrínsecas de fluxo.

Comparando as fotomicrografias de todas as membranas, antes e depois do contato com hexano (Figuras 12 a 16), verificou-se que, aparentemente, não ocorreram alterações visuais na morfologia das superfícies destas membranas por ação do solvente. Estas observações concordam com o resultado do teste de área (Tabela 4) e com a manutenção do fluxo de hexano destas membranas por 12 horas (Figura 11).

De acordo com as fotomicrografias das membranas de CME (Figuras 12 e 13),

observa-se que há poros aparentes e o diâmetro de poro medido pelo MEV variou entre 0,025 a 0,030  $\mu\text{m}$  para a membrana CME com diâmetro nominal de 0,025  $\mu\text{m}$  e em média 0,040  $\mu\text{m}$  para a CME com diâmetro nominal de 0,050  $\mu\text{m}$ . Este fato corrobora com os valores de fluxos encontrados para ambas membranas quando utilizou-se solventes (item 3,1). A espessura total, para ambas membranas de CME, foi aproximadamente 85  $\mu\text{m}$ , já a espessura da camada ativa permaneceu entre 1,5 e 2,5  $\mu\text{m}$ .

Pela fotomicrografia de superfície da membrana PC 0,05  $\mu\text{m}$  não se pode afirmar o que são os pontos mais claros nesta membrana. Porém, analisando todas as fotomicrografias apresentadas na Figura 14, verifica-se que não se trata de sujidades tampouco descolamento da membrana. Como sabe-se que esta membrana foi fabricada através de bombardeamento, suspeita-se que tais pontos possam ser os poros da membrana. A espessura total da membrana PC 0,05  $\mu\text{m}$ , segundo a MEV, é de 20  $\mu\text{m}$ . Não foi possível diferenciar a camada ativa desta membrana.

A membrana de PVDF 50 KDa não apresentou poros aparentes, conforme mostra a Figura 15 (A, C, E). Já no caso da membrana PVDF 30 kDa estes poros foram visíveis e passíveis de medição (em média 0,03  $\mu\text{m}$ ), que equivale à massa molar de corte nominal desta membrana (30 kDa). Devido a esta diferença morfológica nestas membranas de mesmo material, pode ser explicada a diferença nos fluxos e permeabilidades. Esta diferença poderia ser explicada através da forma como estas membranas foram fabricadas, solventes e aditivos envolvidos e composição de cada membrana polimérica estudada, porém estas não são informadas pelos fabricantes, o que seria extremamente importante para a investigação de sua aplicabilidade.

Através da fotomicrografia da membrana PES 10 kDa (Figura 16), não verificou-se poros aparentes. Porém observou-se para os três casos (membrana controle, e membranas após ambos tratamentos com hexano) que há material depositado na superfície destas membranas, possivelmente são sujidades que não caracterizam alteração na morfologia de sua superfície.

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

polifluoreto de vinilideno um polímero estável (resistente) química e fisicamente ao hexano, em temperaturas consideradas elevadas (40 a 60 °C).

#### **4 CONCLUSÕES**

No desempenho das membranas analisadas na ultrafiltração de água, etanol e hexano, as membranas de CME não foram resistentes ao etanol, sendo o maior fluxo registrado para o hexano. Foi verificado comportamento mais hidrofóbico para estas membranas, pois houve permeação preferencial do hexano. A membrana PVDF 30 kDa também apresentou mesmo comportamento, devido a seu polímero apresentar caráter hidrofóbico. A membrana de policarbonato (PC), assim como a membrana de polietersulfona (PES), apresentaram maior fluxo para o etanol, evidenciando comportamento menos hidrofílico. A membrana de PVDF 50 kDa apresentou maiores fluxos para a água, apesar deste polímero ser hidrofóbico, e verificou-se permeação preferencial da água em detrimento dos demais solventes razão pela qual considerou-se esta hidrofílica.

Nos testes de resistência ao hexano, na análise do fluxo de permeado por 12 horas a baixa pressão, todas as membranas apresentaram fluxo constante indicando serem as mesmas resistentes a esse solvente. Em relação à análise de alterações dimensionais, refletidas na modificação na área das membranas pela exposição ao hexano, nenhuma membrana apresentou encurtamento / alongamento quando em contato com este solvente. Na microscopia eletrônica de varredura, todas as membranas submetidas aos dois diferentes tratamentos com hexano (imersão por 48 horas ou permeação por 12 horas), não apresentaram modificações em suas microestruturas, quando comparado às amostras controle.

Os testes físicos de desempenho de filtração dos solventes pelas membranas e os resultados dos testes de resistência das mesmas ao hexano mostraram que as membranas testadas não sofreram alterações significativas em suas propriedades estruturais e funcionais na presença dos solventes empregados e, portanto, pode-se dizer que as membranas são resistentes ao hexano. Desta forma, abrem-se possibilidades para o uso de algumas destas membranas na concentração e/ou fracionamento de solutos em meio não aquoso.

## REFERÊNCIAS

- Alger, M.S.M. **Polymer science dictionary**, Elsevier Science Publishers CO, NY, 1990.
- 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**. 189, 1–21, 2001.
- Bhanushali, D.; Kloss, S., Bhattacharyya, D. Solute transport in solventresistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute-solute coupling. **Journal of Membrane Science**..208, 343-359, 2002.
- Cheryan M.; **Ultrafiltration and microfiltration handbook**, Technomic, Lancaster, Pennsylvania, 1998.
- Guizard, C.; Ayrat, A.; Julbe, A.; Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes. **Desalination**. 147, 275 – 280, 2002.
- Habert, A.C., Borges, C.P., Nobrega, R. **Processos de separação por Membranas**. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.
- Hamza, A, Pham, V.A., Matsuura, T., Santerre, J.P. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Jounal Membrane Science**, 131, 217 – 227, 1997.
- Iwama, A. (1989). New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of process. In: **Proceedings of world conference on edible fats and oils processing**, Champaign, Illinois, USA.
- Jonsson C., Jonsson A.S.; Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes, **Journal of Membrane Science**, 108, 79-87, 1995.
- Kesting, R.E. **Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective**, Wiley-Interscience Publication, New York, 1985.
- Kroschwitz, J.I. **Concise encyclopedia of polymer science and engineering**. John & Sons, Inc, 1990.
- Lencki, R. W., Willians, S. Effect of nonaqueous solvents on the flux behavior of ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 101, 43-51, 1995.
- Machado, D. R.; Hassonand, D.; Semiat, R. Effect of solvent properties on permeate flux through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux. **Journal of Membrane Science**. 163, 93 – 102, 1999.
- Machado, D.R., Hasson R., Semiat, R. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes: Part II. Transport model, **Journal of Membrane Science**, 166, 63-69, 2000.
- Moura, J.M.L.N., Gonçalves, L.A.G., Petrus, J.C.C., Viotto, L.A. Degumming of vegetable oil by microporous membrane. **Journal of Food Engineering**, 70, 473-478, 2005.
- Ochoa, N.; Pagliero, C.; Marchese, J.; Mattea, M. Ultrafiltration of vegetable oils. Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**. 23, 417 – 422, 2001.

Parmentier M., Fanni J., Linder M.; Revisiting crossflow filtration in oils and fats. **Processing**, 12, 411-418, 2001.

Paul, D.R.; Ebra-Lima, O.M. The mechanism of liquid transport through highly swollen polymeric membranes. **Journal of Applied Polymer Science**. 15, 2199-2210, 1970.

Ribeiro A.P.B., Moura J.M.L.N., Gonçalves L.A.G., Petrus J.C.C., Viotto L.A.; Solvent recovery from soybean oil/hexano miscella by polymeric membranes, **Journal of Membrane Science**, 282, 328-336, 2006.

Shukla, R., Cheryan, M. Performance of ultrafiltration membranes in ethanol – water solutions: effect of membrane conditioning. **Journal of Membrane Science**. 198, 75-85, 2002.

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

Stengaard, F.F. Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. **Journal of Membrane Science**, 36, 257-275, 1988.

Tomaszewska M. Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation, **Desalination**, 104, 1-11, 1996.

Tsui, E.M.; Cheryan, M. Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol. **Journal of Membrane Science**. 237, 61 – 69, 2004.

Van der Bruggen, B.; Geens, J.; Vandecasteele, C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane. **Chemical Engineering Science**. 57, 2511 – 2518, 2002.

Yang, X.J.; Livingston, A.G.; Freitas dos Santos, L. Experimental observations of nanofiltration with organic solvents. **Journal of Membrane Science**. 190, 45 – 55, 2001.

## **CAPÍTULO 3**

### **DEGOMAGEM DE MISCELA DE ÓLEO BRUTO DE MILHO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE ULTRAFILTRAÇÃO. PARTE I: ESTUDO EM ESCALA LABORATORIAL.**

Artigo enviado para revista Desalination.

**Degomagem de miscela de óleo bruto de milho em membranas poliméricas de ultrafiltração. Parte I: Estudo em escala laboratorial.**

**Resumo**

O óleo bruto de milho contém fosfolipídios e ceras que afetam sua qualidade e, portanto, devem ser removidos. A tecnologia de membranas tem sido empregada na degomagem de óleos vegetais por permitir a preservação de nutrientes e a retirada de compostos indesejados a baixas temperaturas e sem a adição de reagentes químicos. O objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho de seis membranas na degomagem da miscela de óleo bruto de milho (30%*m/m*) quanto ao fluxo de permeado e retenção de fosfolipídios. Foram utilizadas membranas planas poliméricas comerciais PVDF (polifluoreto de vinilideno) 30 e 50 kDa, PES (polietersulfona) 10 kDa, PC (policarbonato) 0,05  $\mu\text{m}$ , CME (ésteres mistos de celulose) 0,05 e 0,025  $\mu\text{m}$  e óleo bruto de milho contendo 200  $\text{mg.kg}^{-1}$  de fósforo. Após saturação por 24 horas em hexano, as membranas foram permeadas com tal solvente por 30 minutos para, em seguida, ser feita a degomagem; em outro procedimento foi realizada a degomagem sem a prévia permeação de hexano. Todos os testes foram realizados em unidade laboratorial (200 mL) sob as mesmas condições experimentais (2 bar, 300 rpm e 40 °C). Verificou-se que todas as membranas apresentaram retenções de fosfolipídios superiores a 88 %, e os fluxos de permeado variaram entre 6,1 e 21,1  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . A membrana que apresentou o melhor desempenho foi a PVDF 50 kDa, apresentando retenção de 94,1% com 12  $\text{mg.kg}^{-1}$  de fósforo no permeado, quando submetida à prévia permeação de hexano. Foi estudada para a membrana PVDF 50 kDa a influência da temperatura (20 a 40 °C) e da pressão aplicada (2 a 6 bar), verificando-se o efeito negativo da pressão e da temperatura sobre a retenção de fosfolipídios e positivo sobre o fluxo de permeado.

*Palavras-chave:* degomagem, óleo bruto de milho, membranas poliméricas, ultrafiltração, miscela.

## 1 INTRODUÇÃO

As fontes de óleos e de gorduras comerciais incluem polpas de frutas, animais, peixes e grãos, sendo estes últimos a fonte principal. O óleo de milho destaca-se por suas excelentes características sensoriais, nutricionais e de estabilidade. O óleo vegetal é um dos alimentos primários mais utilizados; conseqüentemente, a tecnologia para sua produção é de primordial importância. O refino remove parcialmente as impurezas, aumentando a qualidade e estabilidade do óleo.

O método mais extensamente usado para obter o óleo vegetal é o esmagamento das sementes seguido pela extração sólido-líquido. O solvente utilizado na extração é o hexano comercial, que é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos. Da etapa da extração resulta uma mistura de óleo e solvente (miscela) com aproximadamente 25–30% (m/m) de óleo. O solvente é removido subseqüentemente pela evaporação até que o teor de hexano residual no óleo esteja abaixo de 1% (AOCS Ca 3b-87). Além do óleo, o solvente extrai também determinados compostos às vezes indesejáveis, tais como fosfolipídios, ácidos graxos livres, pigmentos, esteróis e produtos de degradação. Estas são as substâncias que podem dar sabor e cor ao produto e podem diminuir a vida útil do óleo (Lin et al., 1997; Pagliero et al., 2004). Conseqüentemente, os óleos vegetais brutos são submetidos a processos de refino complexos para obtenção da qualidade desejada, envolvendo etapas de degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. Estes processos apresentam numerosos inconvenientes, tais como consumo de energia elevado, perda do óleo neutro, necessidade de grandes quantidades de água e de produtos químicos, perda dos nutrientes e a necessidade de eliminação de efluentes altamente poluentes (Subramanian et al., 2001, 2001a).

A remoção dos fosfolipídios (degomagem) é a primeira etapa no pré-processamento, onde água é adicionada ao óleo a fim de converter fosfolipídios em gomas hidratáveis, que são insolúveis no óleo. Estas gomas são separadas do óleo por centrifugação (Erickson, 1995).

A tecnologia de membranas é apresentada como uma alternativa para o refino tradicional devido ao seu baixo consumo energético, operação em temperaturas amenas e sem adição de água ou produtos químicos. Pesquisadores utilizaram a tecnologia da membrana em várias tentativas para degomagem, desacidificação e neutralização de óleos vegetais com e sem adição de solventes (Subramanian et al., 2004). Neste último caso, os resultados não são interessantes devido à necessidade de condições

operacionais, como pressão, bem mais elevadas em consequência da viscosidade elevada do óleo e da baixa permeabilidade das membranas em relação ao processo com solvente puro. Apesar dos esforços consideráveis de pesquisa nesta área, trabalhos adicionais são necessários para que esta tecnologia seja bem sucedida.

Sen Gupta (1977), em seu trabalho pioneiro demonstrou que as membranas de ultrafiltração poderiam ser usadas para degomagem de misturas do hexano-óleo. O grupo de pesquisa de Iwama (1989) fez um estudo usando uma membrana comercial tubular de poliimida (NTU-4200) com massa molar de corte (MMC) de 20 kDa que apresentou um fluxo do óleo de soja em miscela de até  $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  e com um nível muito baixo de fósforo ( $<2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) no óleo permeado (Iwama, 1989). Muitos outros pesquisadores de vários países aplicaram esta técnica de ultrafiltração de miscela com algum sucesso (Subramanian et al., 2004).

Também são relatadas várias tentativas de desacidificação dos óleos vegetais com e sem solventes, usando membranas porosas e densas (Bhosle & Subramanian, 2005). Apesar destes esforços, não há avanço na aplicação da tecnologia de membranas na desacidificação de óleos vegetais. Koseoglu et al. (1989) avaliaram o desempenho de cinco membranas estáveis ao hexano com MMC de 500-30.000 Da para a remoção de fosfolipídios e compostos responsáveis pela cor. Duas destas membranas mostraram potencialidades excelentes, com alta rejeição de fosfolipídios, ao processar óleos brutos de semente de algodão, amendoim, soja e canola em hexano. Entretanto, a redução na cor Lovibond associada à redução de carotenóides foi observada somente com óleos de semente de algodão e de amendoim. A eficiência da rejeição de compostos da cor não foi consistente e variou entre membranas e óleos.

A degomagem em miscela de óleos vegetais em escala piloto foi estudada por Souza et al. (2008) para óleo de milho, e por Ribeiro et al. (2008) para óleo de soja, utilizando membranas cerâmicas de alumina  $0,05 \mu\text{m}$  e  $0,01 \mu\text{m}$ , respectivamente. Todos os experimentos ocorrem a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , e a pressão transmembrana e velocidade tangencial variaram de 0,5 a 1,5 bar e 1,4 a  $2,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  para a miscela de óleo de milho; 0,5 a 2,0 bar e 2,9 a  $3,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , para a miscela de óleo de soja. Estes autores apresentaram bons resultados em termos de fluxo de permeado e retenção de fosfolipídios. O fluxo de permeado da miscela composta por óleo de milho atingiu  $121,9 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , com retenção de até 93%. Já para a miscela de óleo de soja a retenção foi acima de 99% e o fluxo de permeado foi de no máximo  $40,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Na busca por um solvente alternativo ao hexano, o isopropanol e o etanol foram propostos como tecnologicamente viáveis, mas economicamente inaceitáveis. Houve interesse em usar a acetona como solvente para a extração do óleo, mas ainda deve ser provada sua viabilidade (Wakelyn et al., 2001). A degomagem e neutralização dos óleos brutos de soja, canola, girassol e amendoim foram investigados extensivamente usando membranas poliméricas densas hidrofóbicas sem solvente (Subramanian, Nakajima, 1997; Subramanian et al., 1998a; Subramanian et al., 1998b). As membranas densas foram eficazes para a redução de fosfolipídios, carotenóides, clorofila e produtos de oxidação. Entretanto, a permeação concomitante de ácidos graxos livres e triacilgliceróis com fluxo de permeado próximos de zero necessitam ser revistos para a transferência desta tecnologia para o setor industrial.

Os triacilgliceróis e os fosfolipídios têm massa molar similares (aproximadamente 900 e 700 Da, respectivamente). Isto poderia impedir sua separação pela tecnologia de membrana. Entretanto, em meio apolar, os fosfolipídios tendem a formar micelas reversas (aglomerados) com massa molar média de 20 kDa ou além deste valor (Lin et al., 1997; Ochoa et al., 2001; Pagliero et al., 2001). Assim os fosfolipídios podem ser separados dos triacilgliceróis usando membranas apropriadas de ultrafiltração (Kim et al., 2002). As limitações principais da degomagem do óleo utilizando membranas são a baixa estabilidade de algumas membranas poliméricas em solventes orgânicos e os fluxos reduzidos de permeados (Pagliero et al., 2001). As membranas de nano, ultra e microfiltração, resistentes a solventes, foram testadas por diversos grupos de pesquisa com o objetivo principal de degomar e neutralizar em uma única etapa (Kim et al., 2002; Koike et al., 2002; Ochoa et al., 2001; Pagliero et al., 2001, 2004; Reddy et al., 2001; Subramanian et al., 2001, 2001a; Subramanian et al., 2003).

Pagliero et al. (2001) estudaram a degomagem de miscela com óleo de soja usando as membranas de ultrafiltração poliméricas preparadas com três materiais: PVDF, polisulfona (PS) e PES. Estas membranas foram avaliadas quanto ao fluxo de permeado, retenção de fosfolipídios e estabilidade da membrana durante a degomagem. Os resultados mostraram que PVDF em hexano é mais estável do que PES. Em outro estudo (Pagliero et al., 2004), uma membrana comercial feita de poliimida (PI) foi comparada com a membrana de PVDF sintetizada em laboratório. Os resultados mostraram que a membrana de PVDF foi mais eficaz do que a membrana de PI para executar a separação dos fosfolipídios na miscela de óleo de soja. Também a membrana de PVDF resultou em

fluxos de permeado até três vezes mais altos do que a membrana de PI nas mesmas condições operacionais. A membrana de PVDF forneceu rejeições elevadas (99,3%) de fosfolipídios com fluxos permeado de  $80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , até duas vezes mais altos do que os obtidos com membrana de PI nas mesmas condições operacionais. Esta membrana aparece como promissora para este tipo de aplicação.

O uso de pré-tratamentos em membranas poliméricas foi relatado por diversos autores (Koseoglu et al., 1990; Jirjis, 2000; Jirjis, 2001; Koseoglu, 1991; Ochoa et al., 2001) para impedir o colapso dos poros que ocorre quando algumas membranas entram em contato com solventes apolares. Este pré-tratamento consiste na imersão das membranas em solventes de polaridade decrescente, o que tem demonstrado ser muito eficaz para as membranas de polietersulfona (PES).

A interação alimentação-membrana tem influência sobre o processo e, portanto, a escolha de uma membrana com a melhor desempenho é um fator imperativo para a transferência desta tecnologia para o setor produtivo. Ainda são poucos os trabalhos apontando resultados razoáveis sob o ponto de vista da separação de componentes e de fluxo de permeado nas etapas de degomagem por ultrafiltração (UF) para o óleo de milho (Souza et al., 2008).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência da tecnologia de membrana na degomagem de miscela de óleo bruto de milho usando membranas planas poliméricas com e sem pré-tratamento com hexano. Seis membranas poliméricas de distintos materiais e com MMC diferentes foram comparadas em relação ao fluxo de permeado e retenção de fosfolipídios. Adicionalmente, o desempenho da membrana PVDF 50 kDa foi avaliado em função da pressão aplicada e da temperatura.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Matéria-Prima**

Foi utilizado, no estudo da degomagem por UF, miscela composta de óleo bruto de milho e hexano, na proporção de 30% de óleo em hexano (m/m). O óleo bruto fornecido pela Cargill Agrícola S.A., foi obtido em condições industriais e continha  $200 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$  de teor fósforo; utilizou-se hexano P.A. (Synth, Diadema, Brasil).

## 2.2 Membranas de UF em escala laboratorial

Foram utilizados cortes intactos com diâmetro de 0,036m das membranas poliméricas comerciais planas, cujas especificações constam na Tabela 1. A face opaca das membranas corresponde ao suporte, que deve estar voltada para baixo, sem contato direto com a alimentação.

**Tabela 1.** Membranas utilizadas nos experimentos de degomagem.

Identificação	Polímero	Diâmetro médio de poro ou MMC	Fabricante
CME 0,025	Ésteres mistos de celulose	0,025µm	<i>Millipore</i>
CME 0,05	Ésteres mistos de celulose	0,05µm	<i>Millipore</i>
PC 0,05	Policarbonato aromático	0,05µm	<i>Millipore</i>
PVDF 30	Polifluoreto de vinilideno	30kDa	<i>Osmonic</i>
PVDF 50	Polifluoreto de vinilideno	50kDa	<i>DBD Filtros</i>
PES 10	Polietersulfona	10kDa	<i>DBD Filtros</i>

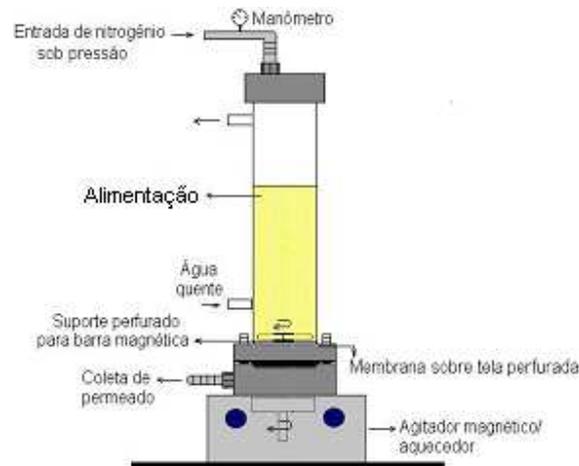
As membranas PES 10 e PVDF 50 kDa foram fornecidas em folha de 1m<sup>2</sup> embaladas em plástico flexível embebidas em solução conservante composta por 2% metabisulfito sódio (MBS) e 20% Glicerina (pH 4.0-5.0). A membrana PVDF 30 kDa foi apresentada em 5 folhas de 14 cm por 19 cm secas e acondicionadas em embalagens cilíndricas de plástico rígido. As membranas CME 0,025 e 0,05 µm e PC 0,05 µm foram disponibilizadas em discos de 4 cm de diâmetro secos em caixas de acrílico.

## 2.3 Equipamentos

### 2.3.1 Equipamento de filtração em escala laboratorial

A ultrafiltração das mistelas foi realizada em uma unidade laboratorial (Figura 1) no Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA/FEA). Esta unidade é composta por uma célula de filtração com capacidade de 200 mL, acoplada a manômetro (1 - 40 bar) e cilindro de nitrogênio com duas válvulas para regulagem da pressão. A área efetiva da membrana corresponde a 1,02.10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>. A célula foi disposta sobre um agitador magnético e uma barra magnética foi colocada no seu interior para realizar a agitação sob rpm constante durante todo o experimento. A

temperatura do sistema foi mantida constante através de um banho termostatzado com recirculação de água, faixa de trabalho de  $-30$  a  $199,9$  °C, precisão de  $\pm 0,1$  °C, marca MGW Lauda, modelo C20. O permeado foi coletado em proveta graduada.



**Figura 1.** Esquema da unidade de filtração em escala laboratorial.

A célula foi carregada com 200 mL de alimentação e foram coletados 40 mL de permeado, mantendo constante o volume inicial e o fator de concentração ( $F_c$ ) em 1,25, para todos os experimentos. O  $F_c$  foi definido como a razão entre o volume da miscela de alimentação e o volume final de retentado.

### 2.3.2 Equipamentos utilizados nas determinações analíticas

Para a determinação do teor de fósforo nas amostras de permeado foram utilizados, além de material comum de laboratório, os seguintes equipamentos:

- Espectrofotômetro UV/Visível, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 20
- Balança Analítica, marca Ohaus, modelo Adventurer, com capacidade para 210 g e precisão de 0,0001 g;
- Mufla, temperatura até 1300°C, marca Heraeus, modelo Eletronic.

## 2.4 Metodologia

### 2.4.1 Pré-Tratamento das membranas

As membranas apresentadas na Tabela 1 foram imersas em hexano por 24 horas, anteriormente às filtrações. Ribeiro et al. (2006) sugere que a permeação com o solvente de trabalho antes do uso das membranas pode aumentar o desempenho global da membrana. Após a imersão, foi testado o efeito da permeação prévia do hexano puro no fluxo de permeado e na retenção de fosfolipídios no processo de degomagem. Esta filtração preliminar foi realizada a 1 bar, 200 rpm e 40 °C, por 30 minutos, medindo-se o fluxo de hexano a cada 5 minutos. Ao fim deste processo a unidade foi drenada e realizou-se a degomagem.

### 2.4.2 Seleção da Membrana

Os experimentos de degomagem em duplicata para as seis membranas descritas na Tabela 1 foram realizados a 2 bar, 300 rpm e 40 °C, levando em consideração a permeação preliminar com hexano ou não. Observando o fluxo de permeado e a retenção de fosfolipídios, foi escolhida a membrana com melhor desempenho para a degomagem.

### 2.4.3 Experimentos de Degomagem em escala Laboratorial

A influência da pressão e da temperatura no fluxo de permeado e retenção de fosfolipídios foi analisada para a membrana de polifluoreto de vinilideno (PVDF), 50 kDa. Foram combinadas pressões de 2 a 6 bar e temperaturas de 20 °C a 40 °C, sempre a 300 rpm.

### 2.4.4 Metodologia Analítica

O óleo bruto de milho e o permeado foram analisados quanto ao teor de fósforo pelo método AOCS Ca 12-55 (2004) modificado por Antoniassi & Esteves (1995) para melhor visualização de teores baixos de fósforo. Absorbâncias a 650 e 830 nm foram utilizadas para elaboração de curva padrão usando solução de dihidrogeno fosfato de potássio como padrão e Cold test (ceras, não-quantitativo), método AOCS Cc 11-53 (2004).

#### 2.4.5 Parâmetros de desempenho do processo de UF

O desempenho da membrana foi expressa em termos de fluxo de permeado e coeficiente de retenção.

O fluxo de permeado (J) é a quantidade de permeado em volume (L), por área de permeação ( $m^2$ ) por hora (h) [ $L \cdot h^{-1} m^{-2}$ ].

O coeficiente de retenção de fosfolipídios em porcentagem foi calculado pela equação 1.

$$CR = (1 - C_p/C_i) \cdot 100 \quad (\text{eq. 1})$$

Onde  $C_p$  e  $C_i$  são, respectivamente, a concentração de fósforo na corrente do permeado e sua concentração na alimentação, a um dado  $F_c$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Pré-tratamento das membranas

O condicionamento de membranas poliméricas, através de sua imersão no solvente de trabalho, remove os conservantes e umectantes da superfície e dos poros, permitindo o aumento do fluxo de permeado (Kesting, 1985). Este condicionamento, segundo Van der Bruggen (2002), pode causar um efeito de agrupamento dos sítios hidrofóbicos e hidrofílicos presentes na camada ativa. Desta forma, membranas hidrofílicas podem ter esta propriedade reduzida. Ribeiro et al. (2006) sugere que a prévia permeação com o solvente de trabalho pode aumentar o desempenho global da membrana. Esta é uma questão que ainda não está totalmente esclarecida pela literatura.

Com o intuito de investigar se a prévia permeação modificaria o desempenho das membranas para assim escolher o condicionamento mais adequado para cada uma delas, foram comparados, na mesma condição de operação, os resultados de fluxo de permeado e coeficiente de retenção para cada membrana submetida ao pré-tratamento separadamente. Foram empregadas: temperatura de 40°C, para se obter maiores fluxos permeados; velocidade de 300 rpm, que é compatível com a viscosidade da miscela; e pressão de 2 bar para reduzir um possível efeito de compactação das membranas. Os resultados desta etapa estão apresentados na Tabela 2. As permeações com todas as membranas apresentaram tempos de filtração que variaram de 1 a 10 horas para alcançar  $F_c$  de 1,25.

**Tabela 2.** Fluxo de permeado a Fc 1,25, teor de fósforo no permeado e retenção para as diversas membranas imersas por 24 horas com ou sem permeação prévia de hexano, a 40°C 300 rpm e 2 bar.

Membrana	Prévia permeação com hexano	J (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ) **	Fósforo (mg.kg <sup>-1</sup> )	% Retenção
PVDF 50	não	7,5	12	94,2
	sim	17,3	14	93,0
PVDF 30	não	7,5	12	94,0
	sim	6,5	13	93,7
CME 0,025	não	6,0	15	92,3
	sim	3,2	Sem amostra*	
CME 0,05	não	13,3	20	90,0
	sim	3,3	Sem amostra*	
PC 0,05	não	1,7	Sem amostra*	
	sim	7,8	22	89,2
PES 10	não	6,5	10	94,9
	sim	4,0	13	93,4

\* O fluxo de permeado foi muito baixo, não havendo amostra para determinar o teor de fósforo.

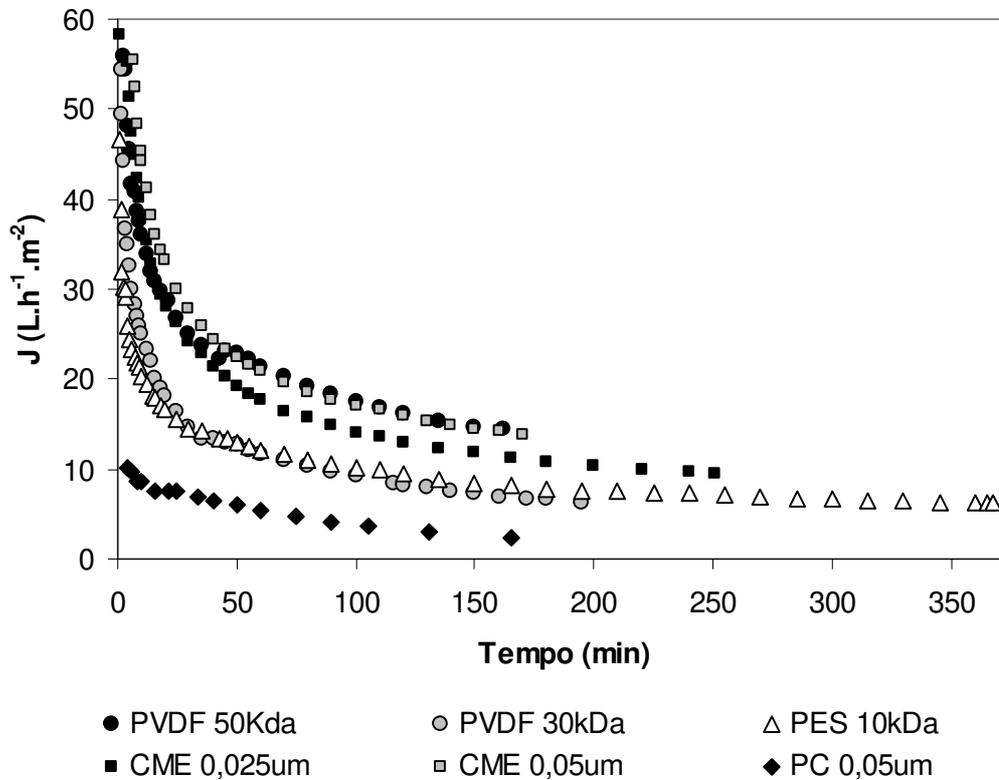
\*\* Resultados de duplicatas.

Analisando os fluxos de permeado e coeficientes de retenção apresentados na Tabela 2, observou-se que, para as membranas de PVDF 50 kDa e PC 0,05 µm, a permeação prévia de hexano melhorou o desempenho na degomagem da miscela. As demais membranas apresentaram melhor fluxo de permeado e na retenção de fosfolípidios quando não houve permeação prévia de hexano. Quando foi feita a permeação prévia de hexano para as membranas CME 0,05 e 0,025 µm, estas forneceram um fluxo tão baixo que não foi obtida amostra suficiente para realização da análise de fósforo, o mesmo ocorrendo para a membrana PC 0,05 µm, sem a pré-filtração com hexano.

### 3.2 Seleção das Membranas

A seleção da membrana com o melhor desempenho na degomagem de miscela de óleo bruto de milho é um fator importante para a transferência desta tecnologia para o setor produtivo. A Figura 2 mostra as curvas de permeação referentes às seis membranas

estudadas, sob condições experimentais constantes para todos os experimentos.



**Figura 2.** Fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de milho ( $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) em função do tempo, para as seis membranas poliméricas planas, nas condições de  $40^\circ\text{C}$ , 300 rpm e 2 bar.

As curvas de fluxo permeado, mostradas na Figura 2, apresentaram praticamente o mesmo comportamento, com três fases distintas: uma queda brusca nos primeiros minutos, uma desaceleração na taxa de redução e uma tendência à estabilização. Este comportamento não se aplica somente à membrana PC  $0,05 \mu\text{m}$ . Resultados semelhantes foram encontrados na filtração de misturas de óleo de milho, utilizando-se membrana cerâmica com diâmetro médio de poro de  $0,05 \mu\text{m}$  (Souza et al., 2008). Estes resultados condizem com os encontrados na filtração de misturas de óleo de soja em membrana de PVDF, nas temperaturas de  $30$ ,  $40$  e  $50^\circ\text{C}$  (Pagliero et al., 2007). Os autores acreditam que este comportamento do fluxo pode ser interpretado pelo “cake filtration model”, considerando o tamanho dos aglomerados de fosfolípidios retidos e os pequenos tamanhos dos poros das membranas. Portanto, acredita-se que a camada

polarizada, neste caso específico, já se estabeleça nos primeiros minutos de filtração. A Tabela 3 apresenta as médias das duplicatas destes experimentos.

**Tabela 3.** Fluxos de permeado de miscela de óleo bruto de milho ( $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a Fc 1,25, teor de fósforo e retenção para a escolha da membrana, a  $40^\circ\text{C}$  300 rpm e 2 bar.

Membrana	Permeação previa	J ( $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )*	Fósforo ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	% Retenção
PVDF 50	sim	15,9	12	94,1
PVDF 30	não	6,9	13	93,6
CME 0,025	não	7,7	18	91,2
CME 0,05	não	13,6	24	88,2
PC 0,05	sim	6,1	21	89,7
PES10	não	6,4	11	94,7

\* Resultados de duplicatas.

Observou-se através da Tabela 3, maior fluxo de permeado e menor coeficiente de retenção para a membrana CME  $0,05\mu\text{m}$  comparando-a com a CME  $0,025 \mu\text{m}$ . Isto ocorreu possivelmente devido à diferença do tamanho médio de seus poros.

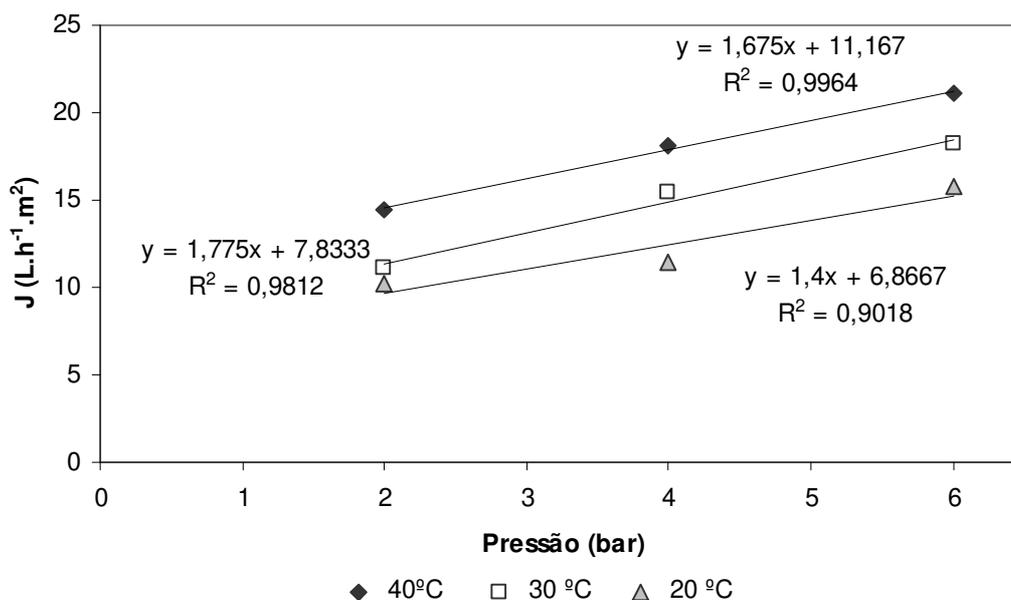
Foram obtidos coeficientes de retenção de fosfolípidios superiores a 88% (teor de fósforo no permeado abaixo de  $24 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Entretanto, observaram-se baixos fluxos de permeados possivelmente devido ao sistema de filtração perpendicular (“dead-end”) utilizado. O melhor desempenho em termos de fluxo de permeado e retenção de fosfolípidios foi alcançado com a membrana PVDF 50 kDa, com permeação prévia de hexano, seguido pela membrana CME  $0,05 \mu\text{m}$  sem permeação prévia.

### 3.3 Experimentos de Degomagem em escala Laboratorial

Na Tabela 4 e na Figura 3 são mostrados o desempenho da membrana PVDF 50 kDa na ultrafiltração da miscela sob condições operacionais distintas, em relação ao fluxo de permeado, bem como a concentração de fósforo no permeado e a sua retenção de fosfolípidios.

**Tabela 4.** Influência dos parâmetros pressão e temperatura, para UF de miscela de óleo bruto de milho ( $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) utilizando membrana PVDF 50 kDa, 300 rpm.

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pressão (bar)	J ( $\text{L.h}^{-1}\text{.m}^{-2}$ )	Fósforo ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	% Retenção
40	2	14,4	9	95,3
40	4	18,1	10	95,0
40	6	21,1	11	94,5
30	2	11,1	8	95,8
30	4	15,5	10	95,1
30	6	18,2	11	94,7
20	2	10,2	7	96,6
20	4	11,4	10	95,2
20	6	15,8	10	95,1



**Figura 3.** Fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de milho ( $200 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) em função da pressão para membrana PVDF 50 kDa, a 300 rpm e em diferentes e temperaturas.

Os fluxos de permeado variaram entre 10,2 e 21,1  $\text{L.h}^{-1}\text{.m}^{-2}$ . O experimento que obteve o maior fluxo foi a 40°C e 6 bar, correspondendo às maiores temperatura e pressão aplicadas. No experimento a 20°C e 2bar (menor temperatura e pressão),

verificou-se o menor fluxo de permeado. Foi possível observar que houve interações entre os parâmetros estudados que resultaram em diferentes desempenhos em relação ao fluxo de permeado e, conseqüentemente em um maior tempo de filtração. Desta forma, foi observado o efeito positivo e linear da pressão e da temperatura sobre o fluxo de permeado (Figura 3) e negativo sobre a retenção de fosfolipídios (Tabela 4).

Os valores de retenção de fosfolipídios foram altos, variando entre 94,5 e 96,6 %, com teores de fósforo no permeado entre 7 e 11 mg.kg<sup>-1</sup>, apontado que todos os óleos obtidos podem passar diretamente para a etapa de desodorização. Verifica-se que as melhores retenções foram nos experimentos a 20 °C, que pode ser justificado pela maior viscosidade da alimentação que gera uma camada polarizada mais densa, o que dificulta a transferência de massa (Habert et al., 2006). Outro fator importante é a presença de ceras em óleo de milho, pois estas cristalizam a temperaturas baixas, o que também dificulta a transferência de massa da região próxima à superfície da membrana. O resultado do Cold Test (ceras, não-quantitativo) foi positivo para todas as amostras de permeado, indicando que todos os permeado apresentaram algum teor de ceras.

Vale ressaltar que para os experimentos que apresentaram os maiores valores de retenção de fosfolipídios não foram observados concomitantemente altos fluxos de permeado, fato que poderia significar desvantagem para o processo.

#### **4 CONCLUSÕES**

As membranas poliméricas planas comerciais utilizadas (PVDF 30 e 50 KDa, CME 0,025 e 0,05 µm, PC 0,05 µm e PES 10 kDa) mostraram-se eficientes quanto à retenção de fosfolipídios em miscela de óleo bruto de milho, atingindo-se valores de retenção de 88,2 a 94,7 %, que resultou em permeados com teores de fósforo entre 11 e 24 mg.kg<sup>-1</sup>. Estes dados foram obtidos a 40 °C, 2 bar com Fc de 1,25.

A membrana de PVDF 50 kDa, apresentou melhor desempenho para o fluxo permeado e retenção de fosfolipídios, obtendo-se permeados com teor de fósforo entre 7 e 11 mg.kg<sup>-1</sup>. O processo de permeação por membrana forneceu valores baixos de fósforo no permeado graças a retenção de fosfolipídios não hidratáveis, que geralmente ficam no óleo processos tradicionais com adição de água.

No estudo utilizando somente a membrana PVDF 50 kDa, verificou-se o efeito negativo da pressão e da temperatura sobre a retenção de fosfolipídios e positivo sobre o

fluxo de permeado. Entretanto, os fluxos permeados obtidos ainda não foram compatíveis com a realidade industrial. Portanto, é necessária a realização de testes em sistemas de filtração tangencial buscando valores mais altos de fluxo permeado sem detrimento da retenção de fosfolipídios.

## REFERÊNCIAS

Antoniassi, R.; Esteves, W. **Otimização da metodologia da AOCS (Official Method Ca 12 55) para determinação de conteúdo de fósforo em óleos**. In: Latin America Congress and exhibit on fats oils processing, VI, 1995. Campinas, SP. Brasil. Proceedings, p. 211-215.

AOCS, **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Champaign: AOCS Press, 2004.

Bhosle, B. M., Subramanian, R. (2005). New approaches in deacidification of edible oils—a review. **Journal of Food Engineering**, 69, 481-494.

Erickson, D.R. (1995). Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. Erickson, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois.

Habert, A.C., Borges, C.P., Nobrega, R. **Processos de separação por Membranas**. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

Iwama, A. (1989). New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of process. In: **Proceedings of world conference on edible fats and oils processing**, Champaign, Illinois, USA.

Jirjis, B. Method and apparatus for processing vegetable oil miscella. International Patent 00/42138, 2000.

Jirjis, B. Method for removing phospholipids from vegetable oil miscellas, method for conditioning a polymeric microfiltration membrane, and membrane. US Patent 6207209, 2001.

Kesting, R.E., **Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective**, Wiley-Interscience Publication, New York, 1985.

Kim, I.C., Kim, J.H., Lee, K.-H., & Tak, T.M. Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, 205, 113–123, 2002.

Koike, S., Subramanian, R., Nabetani, H., & Nakajima, M. Separation of oil constituents in organic solvents using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists Society**, 79, 937–942, 2002.

Koseoglu, S. S., Lawhon, J. T., & Lusas, E. W. Membrane processing of crude vegetable oils: Pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas. **Journal of American Oil Chemists' Society**, 67, 315–322, 1990.

- Koseoglu, S. S., Rhee, K. C., & Lusas, E. W. Membrane processing of crude vegetable oils: Laboratory-scale membrane degumming, refining and bleaching. In: **Proceedings of world conference on edible fats and oils processing: Basic principles and modern practices** (pp. 182–188). Champaign, IL: American Oil Chemists' Society, 1989.
- Köseoglu, S.S. Membrane technology for edible oil refining, **Oils and Fats International**, 5, 16–21, 1991.
- Lin, L., Rhee, K. C., Koseoglu, S. S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimisation. **Journal of Membrane Science**, 134, 101–118, 1997.
- Ochoa, N., Pagliero, C., Marchese, J., & Mattea, M. Ultrafiltration of vegetable oils. Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, 22-23, 417–422, 2001.
- Pagliero C., Mattea M., Ochoa N., Marchese J. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil, **Journal of Food Engineering**, 78, pp. 194–197, 2007.
- Pagliero, C., Ochoa, N., Marchese, J., & Mattea, M. Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists' Society**, 78, 793–796, 2001.
- Pagliero, C., Ochoa, N., Marchese, J., & Mattea, M. Vegetable oil degumming with polyimide and polyvinilidene fluoride ultrafiltration membranes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 79, 148–152, 2004.
- Reddy, K., Subramanian, R., Kawakatsu, T., & Nakajima, M. Decolorization of vegetable oils by membrane processing. **European Journal of Food Research Technology**, 213, 212–218, 2001.
- Ribeiro A.P.B., Moura J.M.L.N., Gonçalves L.A.G., Petrus J.C.C., Viotto L.A. Solvent recovery from soybean oil/hexano miscella by polymeric membranes, **Journal of Membrane Science**, 282, 328-336, 2006.
- Ribeiro, A.P.B., Bei, N, Gonçalves, L.A.G., Petrus, J.C.C., Viotto, L.A. The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, 87, 514-521, 2008.
- Sen Gupta, A. K. Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration. US Patent 4,062,882, 1977.
- Souza, M.P., Petrus, J.C.C., Gonçalves, L.A.G., Viotto, L.A. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, 86, 557-564, 2008.
- Subramanian R., Raghavarao, K.S.M.S., Nakajima M., Nabetani H., Yamaguchi T., Kimura, T. Application of dense membrane theory for differential permeation of vegetable oil constituents, **Journal of Food Engineering**, 60, 249–256, 2003.
- Subramanian, R., Nabetani, H., Nakajima, M., Ichikawa, S., Kimura, T., Maekawa, T. Rejection of carotenoids in oil systems by a nonporous polymeric composite membrane. **Journal of American Oil Chemists Society**, 78, 803–807, 2001.
- Subramanian, R., Nakajima, M. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 74, 971–975, 1997.

Subramanian, R., Nakajima, M., & Kawakatsu, T. Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes. **Journal of Food Engineering**, 38, 41–56, 1998a.

Subramanian, R., Nakajima, M., Kimura, T., & Maekawa, T. Membrane process for premium quality expeller-pressed vegetable oils. **Food Research International**, 31, 587–593, 1998b.

Subramanian, R., Nakajima, M., Raghavarao, K. S. M. S., & Kimura, T. Processing vegetable oils using nonporous denser polymeric composite membranes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 81, 313–322, 2004.

Subramanian, R., Raghavarao, K. S. M. S., Nabetani, H., Nakajima, M., Kimura, T., Maekawa, T. Differential permeation of oil constituents in nonporous denser polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, 187, 57–69, 2001a.

Van der Bruggen, B., Geens, J., Vandecasteele, C., Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane, **Chem. Eng. Sci.** 57, 2511–2518, 2002.

Wakelyn, P. J., Hron, R. J., Flider, F. J., Wan, P. J. Acetone: An environmentally preferable choice for oilseed extraction? **Inform**, 12, 887–893, 2001.

## **CAPÍTULO 4**

### **DEGOMAGEM DE MISCELA DE ÓLEO BRUTO DE MILHO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE ULTRAFILTRAÇÃO. PARTE II: ESTUDO EM ESCALA PILOTO**

Artigo que será enviado para revista Desalination.

## Degomagem de miscela de óleo bruto de milho em membranas poliméricas de ultrafiltração. Parte II: Estudo em escala Piloto

### Resumo

A separação por membrana é uma alternativa tecnológica muito interessante para o processo convencional de degomagem de óleos vegetais brutos. Este processo permite a remoção dos fosfolípidios em um estágio anterior ao processo da extração sem que sejam formados fosfolípidios não hidratáveis. Como a tecnologia de membrana não requer o uso da água ou de soluções ácidas, há uma menor geração de efluentes. Além disto, ocorre uma diminuição na perda de óleo neutro na próxima etapa de refino e uma redução no custo de energia associado ao processo. O óleo de milho se distingue de outros óleos vegetais por ter um índice elevado de ceras que prejudicam a sua qualidade, o que exige a sua remoção. Por outro lado, oferece excelente estabilidade oxidativa devido à presença dos tocoferóis e tocotrienóis, que devem ser conservados, o que ocorre devido à sua permeação através da membrana. O objetivo deste trabalho foi investigar a degomagem de miscela de óleo bruto de milho e hexano em escala piloto, através de uma membrana polimérica previamente selecionada. A membrana utilizada foi a de PVDF, com massa molar de corte (MMC) de 50 kDa e área filtrante de 0,01 m<sup>2</sup>, fornecida pela DBD Filtros. Investigou-se a influência da pressão transmembrana (PTM) e da velocidade tangencial (*v*) em termos do fluxo de permeado e da retenção de fosfolípidios. A membrana demonstrou bom desempenho na filtração de miscela de óleo de milho/hexano. A retenção de fosfolípidios foi maior que 84%, e atingiu 97,1 %, nas condições estudadas (0,5 bar ≤ PTM ≤ 3 bar; 1m/s ≤ *v* ≤ 6m/s). O teor de fósforo no permeado variou entre 5 e 27 mg.kg<sup>-1</sup>. possibilitando o refino físico sem interferir na cor do óleo desodorizado. Os fluxos de permeado foram elevados, alcançando valores de até 129 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Verificou-se efeito positivo da velocidade tangencial e da PTM no fluxo permeado. Na retenção de fosfolípidios foi observado somente o efeito positivo da PTM.

*Palavras-chave:* degomagem, óleo bruto de milho, membranas poliméricas, ultrafiltração, miscela.

## 1 INTRODUÇÃO

Óleos vegetais brutos são constituídos por mais de 95% de triacilgliceróis e por compostos minoritários como fosfolipídios, esteróis, pigmentos, carboidratos, proteínas, ácidos graxos livres, matéria insaponificável, tocoferóis e seus produtos de degradação. Estas substâncias podem conferir sabor e cor indesejáveis, podendo ocasionar uma redução na estabilidade do óleo, tornando-se necessário submeter o óleo bruto a um processo de refino para que o mesmo adquira características desejáveis (Hoffman, 1989; Lin et al., 1997).

Os processos da membrana oferecem algumas vantagens substanciais com respeito a determinadas operações convencionais da separação. Esta tecnologia é bem compreendida para as aplicações onde o solvente é a água, onde a pesquisa tem sido amplamente desenvolvida. Entretanto, há poucos estudos relacionados às separações da membrana em meios não aquosos, embora suas aplicações neste vasto campo poderiam conduzir a economias importantes de energia. Uma das indústrias onde estes processos da separação têm potenciais de aplicações é a indústria de óleo vegetal. Nestas indústrias, o solvente orgânico (hexano) é empregado geralmente para a extração sólido-líquido do óleo contido nas sementes.

A falta de aplicações industriais de tecnologias de membrana em meios deve-se aos problemas da estabilidade das membranas poliméricas no contato com solventes orgânicos: alguns materiais da membrana tendem a encolher enquanto outros tendem a inchar (Raman et al., 1996; Koseoglu et al., 1990; Ebert, Cuperus, 1998). O encolhimento e o inchaço da membrana provoca efeitos sobre o fluxo permeado que dependem do tamanho do poro da membrana. O encolhimento nas membranas densas poderia resultar em permeação muito baixa de solvente; já em membranas porosas poderia causar elevação significativa dos fluxos. O inchaço nas membranas densas é evidenciado por fluxos de permeados elevados já nas membranas porosas poderia causar uma baixa permeação de solvente. Muitas vezes, embora as membranas escolhidas sejam estáveis no solvente orgânico usado, os fluxos permeados são geralmente demasiado baixos para o emprego industrial. Conseqüentemente, a resistência do material da membrana ao solvente, os fluxos razoáveis do solvente e uma separação apropriada são questões chave quando a tecnologia de separação por membrana é aplicada aos meios não aquosos (Bhanushali et al., 2001).

O condicionamento de membranas poliméricas, através de sua imersão no solvente

de trabalho, remove os conservantes e umectantes da superfície e dos poros. Este condicionamento, segundo [Van der Bruggen et al. \(2002\)](#), pode causar um efeito de agrupamento dos sítios hidrofóbicos e hidrofílicos presentes na camada ativa. Assim, é possível aumentar o fluxo de permeado ([Kesting, 1985](#)).

Os principais fenômenos dinâmicos limitantes ao uso da tecnologia de membranas na indústria de óleos, bem como em outras aplicações em alimentos, são representados pela polarização da concentração, formação da camada polarizada e pela incrustação. A polarização da concentração e incrustação são essencialmente dois conceitos diferentes, porém interligados e que influenciam um a o outro. A polarização da concentração eleva a massa específica dos componentes na superfície da membrana e acelera o processo de incrustação, que causa o entupimento dos poros da membrana ([Hanhui et al., 2004](#)).

Os conceitos de polarização da concentração e da camada polarizada são apenas uma parte do complexo processo de separação por membrana, que ainda inclui o pré-tratamento da matéria prima, a incrustação e a seleção da membrana. Porém, sabe-se que todos estes problemas não podem ser resolvidos simultaneamente. A polarização da concentração e a camada polarizada podem ser controladas alterando-se as condições de operação. Por outro lado, o controle da incrustação é mais complicado, pois a diminuição da permeabilidade da membrana é irreversível. A incrustação pode ser reduzida pela seleção correta do material da membrana e pré-tratamentos da alimentação ([Sablani et al., 2001](#)).

Fosfolipídios são surfactante naturais, existindo em sua estrutura grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Os fosfolipídios formam micelas reversas em meios não-aquosos como em miscela de óleo e hexano ([Subramanian et al., 2001](#)). [Lin et al. \(1997\)](#) reportam que o tamanho desta micela formada pelo aglomerado de fosfolipídios é de aproximadamente 20 kDa em miscela de óleo e hexano. Já as micelas reversas formadas em sistemas modelo de óleo sem a adição de solvente foram consideradas pequenas, variando entre 3,56 e 4,80 nm dependendo da concentração de fosfatidilcolina. Em sistemas reais de óleo bruto de soja, onde o conteúdo de fosfolipídios é superior à concentração crítica de micela (1020 mg/kg) o tamanho das micelas formadas são da mesma dimensão ([Subramanian et al., 2001](#)).

Diversos trabalhos investigaram a degomagem de miscela de óleo-hexano usando as membranas poliméricas de ultrafiltração preparadas em laboratório ([Ochoa et al., 2001](#); [Pagliero et al., 2001](#)). Estas membranas são de três polímeros diferentes: Polietersulfona

(PES), polisulfona (PS) e Polifluoreto de vinilideno (PVDF). Foi estudado o fluxo de permeado, retenção de fosfolipídios e a estabilidade durante a degomagem de miscela de óleo bruto de soja. Os resultados mostram que a membrana de PVDF em hexano é mais estável que as preparadas com PS e PES. Uma membrana comercial composta por poliimida (PI) foi comparada com a membrana de PVDF. Os resultados mostraram que a retenção de fosfolipídios foi mais efetiva para a membrana de PVDF e o fluxo de permeado desta membrana foi três vezes maior se comparado com o fluxo da membrana PI, nas mesmas condições operacionais.

Alicio et al. (2002) avaliaram a influência da temperatura e da pressão transmembrana (PTM) no fluxo de permeado de óleo de soja bruto, através de membrana cerâmica tubular (0,01mm) e membrana de polissulfona “hollow fiber” (100 kDa). Os valores de temperatura e pressão foram 50, 60 e 70°C e 3, 4,5 e 6 bar para membrana cerâmica; 50, 60 e 70°C e 0,7 e 1,4 bar, para membrana de polissulfona. Para membrana cerâmica, o fluxo de permeado aumentou com a pressão, mas permaneceu o mesmo com variação de temperatura. Para membrana polissulfona o fluxo aumentou com o aumento da pressão e da temperatura. A membrana cerâmica apresentou maior retenção que a de polissulfona, enquanto o fluxo de permeado foi menor que para primeira membrana. O melhor fluxo para membrana cerâmica foi de 4,16 kg/m<sup>2</sup>h, a 50 °C e 6,0 bar e para membrana polissulfona 11,58 kg/m<sup>2</sup>h, a 70 °C e 1,5 bar.

Koris e Vatai (2002) estudaram a degomagem (retenção de fosfolipídios) dos óleos de soja e girassol em membranas de ultrafiltração. Foram estudadas três membranas, uma tubular de polipropileno com tamanho de poro de 0,2µm e duas membranas planas com massa molar de corte (MMC) de 55kDa e 15kDa. As condições operacionais permaneceram na faixa de 40 e 60°C de temperatura, 0,3 a 0,4m<sup>3</sup>/h de vazão e 2 a 5 bar de pressão transmembrana, sendo observado que para a microfiltração com o óleo de soja na membrana tubular a retenção de fosfolipídios foi baixa, em torno de 20%. Os experimentos com óleo de soja e girassol mostraram que o fluxo de permeado aumentou com o aumento da pressão, alcançando 130 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, porém a retenção de fosfolipídios permaneceu entre 70 e 77% na membrana de 15kDa. Já com a membrana de 55kDa, a retenção foi mais baixa (63%) para o óleo de soja.

A degomagem em miscela de óleos vegetais em escala piloto foi estudada por Souza et al. (2008) para óleo de milho, e por Ribeiro et al. (2008) para óleo de soja, utilizando membranas cerâmicas de alumina com 0,05 µm e 0,01 µm, respectivamente. Todos os

experimentos ocorrem a 40 °C, a pressão transmembrana e velocidade tangencial variaram de 0,5 a 1,5 bar e 1,4 a 2,4 m.s<sup>-1</sup> para a miscela de óleo de milho; 0,5 a 2,0 bar e 2,9 a 3,7 m.s<sup>-1</sup>, para a miscela de óleo de soja. O estudo apresentou bons resultados em termos de fluxo de permeado e retenção de fosfolipídios. O fluxo de permeado da miscela composta por óleo de milho atingiu 121,9 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, com retenção de até 93%. Já para a miscela de óleo de soja a retenção foi acima de 99% e o fluxo de permeado foi de no máximo 40,5 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.

Basso et al. (2006), preconizaram um processo de limpeza eficiente para membrana cerâmica de alumina com diâmetro médio de poro de 0,01 µm e área de permeação de 0,2 m<sup>2</sup>, usada na degomagem miscela de óleo bruto de soja por ultrafiltração, em escala piloto (20 L), com o objetivo de recuperar os níveis de fluxo de permeado. O método de limpeza utilizou apenas hexano. Os melhores resultados foram obtidos pela combinação de alta velocidade tangencial do fluido de alimentação (5 m.s<sup>-1</sup>) com baixa pressão transmembrana (0,45 bar), em dois ciclos de limpeza.

O objetivo deste trabalho foi investigar a degomagem de miscela de óleo bruto de milho e hexano em escala piloto, através de uma membrana polimérica previamente selecionada. A membrana utilizada foi a de PVDF, com MMC de 50 kDa e área filtrante de 0,01 m<sup>2</sup>, fornecida pela DBD Filtros. Investigou-se a influência da pressão do transmembrana (PTM) e da velocidade tangencial (v) em termos do fluxo de permeado e da retenção de fosfolipídios.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Matéria-Prima

Foi utilizada miscela composta de óleo bruto de milho e hexano, na proporção de 30% de óleo em hexano (m/m). O óleo bruto fornecido pela Cargill Agrícola S.A., foi obtido em condições industriais e continha 200 ± 10 mg kg<sup>-1</sup> de teor de fósforo; utilizou-se hexano P.A. (Synth, Diadema, Brasil).

### 2.2 Membrana de UF

Foram utilizados cortes retangulares intactos com área de 0,0102 m<sup>2</sup> (0,0414 x 0,2460 m) da membrana polimérica comercial plana, PVDF (Polifluoreto de vinilideno) com massa

molar de corte de 50 kDa. A face opaca das membranas corresponde ao suporte, que deve estar voltado para baixo, sem contato direto com a alimentação.

A membranas PVDF 50 foi fornecida em folha de 1m<sup>2</sup> embalada em plástico flexível embebida em solução conservante composta por 2% metabisulfito sódio (MBS) e 20% Glicerina (pH 4.0-5.0).

## **2.3 Equipamentos**

### *2.3.1 Equipamento de UF em escala piloto*

O processamento foi efetuado na unidade piloto de ultrafiltração (Ft-018; Netzsch do Brasil, Pomerode, Brasil), apresentada na Figura 1, constituída de um dispositivo feito sob medida para encaixe da membrana; um tanque de alimentação de aço inoxidável AISI 304, encamisado, com capacidade de 40 litros, com tampa para evitar evaporação do solvente; uma bomba de deslocamento positivo, tipo lóbulos, em aço inoxidável AISI 316 com acionamento elétrico do variador de frequência e pressão máxima de 4 bar, marca Netzsch (Pomerode, Brasil), modelo R47 AM 100; um rotâmetro (400 a 5000 L.h<sup>-1</sup>), calibrado para mistura de óleo de soja e hexano a 30°C, 0,8 g.cm<sup>-3</sup> e 2 cP, marca Gemu (São Paulo, Brasil); um termômetro, 0 a 100 °C, marca Zürich (São Paulo, Brasil); dois manômetros, 0 a 10 bar, marca Zürich (São Paulo, Br); um banho térmico, faixa de trabalho de -30 a 199,9 °C, precisão de ± 0,1 °C, marca MGW Lauda, modelo C20 (Postfach, Alemanha); e uma balança digital com capacidade para 20 kg e precisão de 0,001 kg, marca Marte, modelo LC20 (São Paulo, Brasil); e válvulas borboleta, marca Costinox (Florianópolis, Brasil).

O ajuste das condições operacionais ocorreu através do controle das válvulas e do variador de frequência da bomba, simultaneamente. A temperatura foi mantida constante pela circulação de água, proveniente do banho, na camisa do tanque.

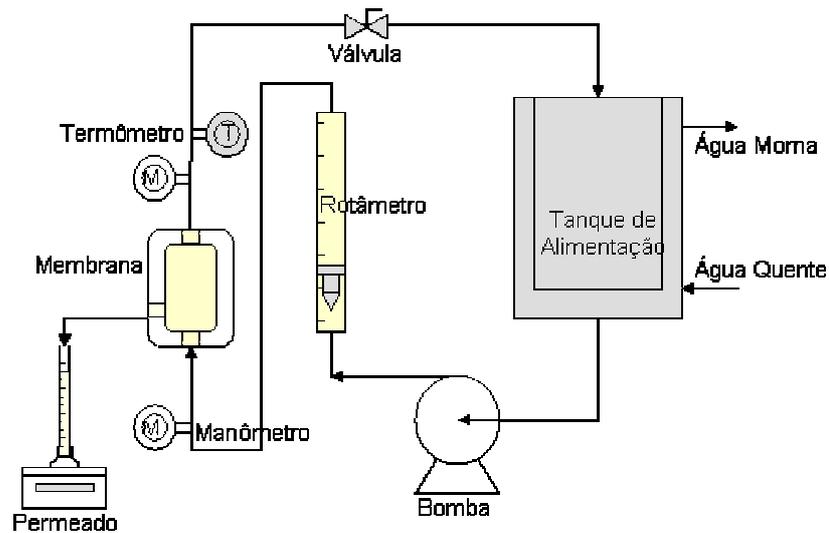


Figura 1. Esquema da unidade piloto de ultrafiltração.

### 2.3.2 Equipamentos utilizados nas determinações analíticas

Para a determinação do teor de fósforo nas amostras de permeado foram utilizados, além de material comum de laboratório, os seguintes equipamentos:

- Balança Analítica, marca Ohaus, modelo Adventurer, com capacidade para 210 g e precisão de 0,0001 g;
- Espectrofotômetro UV/Visível, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 20;
- Mufla, temperatura até 1300°C, marca Heraeus, modelo Eletronic.

## 2.4 Metodologia

### 2.4.1 Pré-Tratamento das membranas

As membranas foram condicionadas a partir de solvente com alta polaridade até um solvente apolar, utilizando-se água, etanol e hexano. As membranas permaneceram imersas em cada um destes solventes por 24 horas, à temperatura ambiente, anteriormente às filtrações (Ribeiro et al., 2006).

### 2.4.2 Experimentos de Degomagem em escala Piloto

A membrana de PVDF com massa molar de corte de 50 KDa foi testada na unidade

de UF em escala piloto (Figura 1). Variou-se a pressão transmembrana (0,5 a 3,0 bar) e a velocidade (1,0 a 6,0 m.s<sup>-1</sup>).

A temperatura foi mantida a 40 °C em todos os experimentos, com o objetivo de reduzir a perda de hexano por evaporação, apesar do sistema permanecer fechado. O permeado foi coletado para determinar o fluxo de permeado e para as análises químicas. A filtração foi interrompida quando o fator de concentração (Fc) atingiu 1,02, definido pela Equação 1.

$$F_c = \frac{M_F}{M_F - M_P} \quad (1)$$

onde  $M_F$  é a massa de alimentação e  $M_P$  é a massa de permeado.

Após cada filtração, realizou-se a limpeza da membrana, para recuperação do fluxo de hexano puro, obtido com a membrana intacta. A limpeza foi realizada inicialmente pela circulação de hexano puro em sistema aberto (sem retorno do hexano,  $\cong$  2 litros). Para a retirada da maior parte do material depositado na membrana em todo o procedimento foi utilizada a maior velocidade possível (8 m.s<sup>-1</sup>), na menor pressão transmembrana, 0,3 bar (Basso et al., 2006). Em seguida, um volume de 10 litros de hexano foi recirculado por 40 minutos à temperatura de 40 °C, em sistema fechado (com retorno do hexano). Encerrada esta etapa foi obtido o fluxo de permeado após o procedimento de limpeza.

#### 2.4.3 Modelo das resistências em série

O modelo das resistências em série é calculado segundo Cheryan (1998) pela equação 2, onde o fluxo de permeado (J) pode ser expresso por:

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot R_T} \quad (2)$$

e PTM é a pressão transmembrana,  $\mu$  é a viscosidade do permeado e R é a resistência total, que pode ser definida por:

$$R = R_M + R_F + R_P \quad (3)$$

onde  $R_M$  é a resistência da membrana,  $R_F$  é a resistência causada pela incrustação e  $R_P$  é a resistência causada pela polarização da concentração e camada polarizada.

A resistência da membrana pode ser calculada pela equação (2), utilizando hexano puro através da membrana limpa, como é apresentado na equação (4):

$$J_h = \frac{PTM}{\mu_h \cdot R_M} \quad (4)$$

onde  $J_h$  é o fluxo de hexano puro através da membrana limpa, e  $\mu_h$  é a viscosidade do hexano.

A resistência da incrustação total ( $RF$ ) foi determinada pelo fluxo do hexano puro através da membrana após o processamento e enxágüe com hexano, este procedimento remove a camada polarizada e a polarização da concentração.

$$J'_h = \frac{PTM}{\mu_h \cdot (R_M + R_F)} \quad (5)$$

onde  $J'_h$  é o fluxo de hexano através da membrana sem a camada polarizada e polarização da concentração.

Após o procedimento de limpeza foi medido o fluxo de hexano puro, que permite o cálculo da resistência da incrustação irreversível ( $RF_{Irrev}$ ), analogamente ao da resistência d incrustação total ( $RF$ ). Assim, através da equação 6 pode ser calculada a resistência da incrustação reversível ( $RF_{Rev}$ ).

$$RF = RF_{Irrev} + RF_{Rev} \quad (6)$$

#### 2.4.4 Metodologia Analítica

O óleo bruto de milho e o permeado foram analisados segundo metodologia da AOCS (2004) quanto ao teor de fósforo (AOCS Ca 12-55), em triplicata, modificado por [Antoniassi e Esteves \(1995\)](#) para melhor visualização de teores baixos de fósforo, as absorbâncias de 650 e 830 nm foram utilizadas para elaboração de curva padrão usando solução de dihidrogeno fosfato de potássio como padrão.

#### 2.4.5 Parâmetros de desempenho do processo de UF

O desempenho da membrana foi expresso em termos de fluxo de permeado e coeficiente de retenção de fosfolipídios.

O fluxo de permeado ( $J$ ) é a quantidade de permeado em massa (Kg), por área de permeação ( $m^2$ ) por hora (h) [ $Kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ].

O coeficiente de retenção de fosfolipídios (CR) em porcentagem foi calculado pela

equação 7.

$$CR = (1 - C_p/C_i) \cdot 100 \quad (\text{eq. 7})$$

onde  $C_p$  e  $C_i$  são respectivamente, a concentração de fósforo na corrente do permeado e sua concentração na alimentação, a  $F_c$  de 1,02.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização da membrana com escoamento tangencial

A permeabilidade a solventes, importante método de caracterização de membranas, evidencia a afinidade química entre o solvente e a membrana, o efeito do tamanho de poro e da compactação sobre as mesmas, quando em contato com solvente e sob pressão. Por ser um teste simples, rápido e não destrutivo, é muito utilizado. O comportamento do fluxo de água e de hexano pode ser visto nas Figuras 2 e 3.

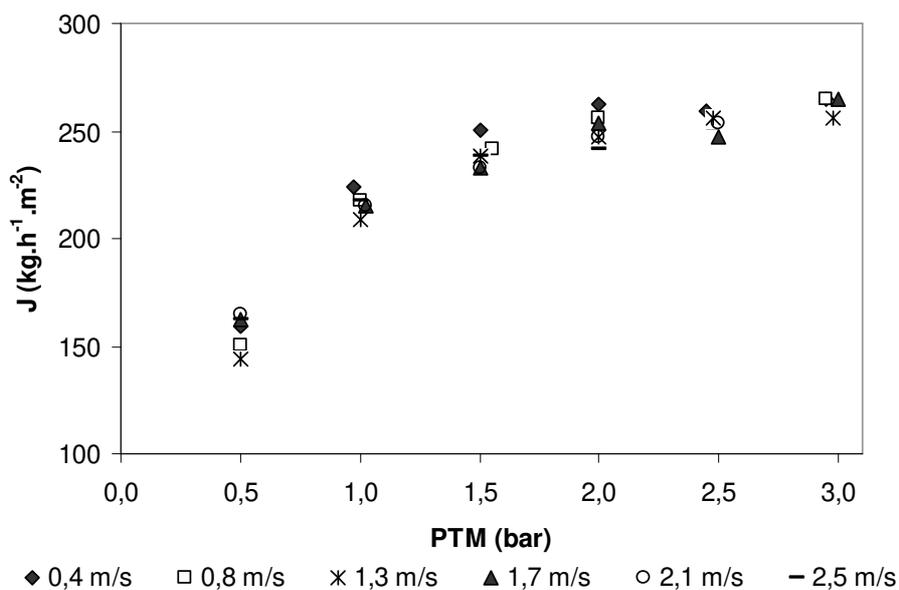
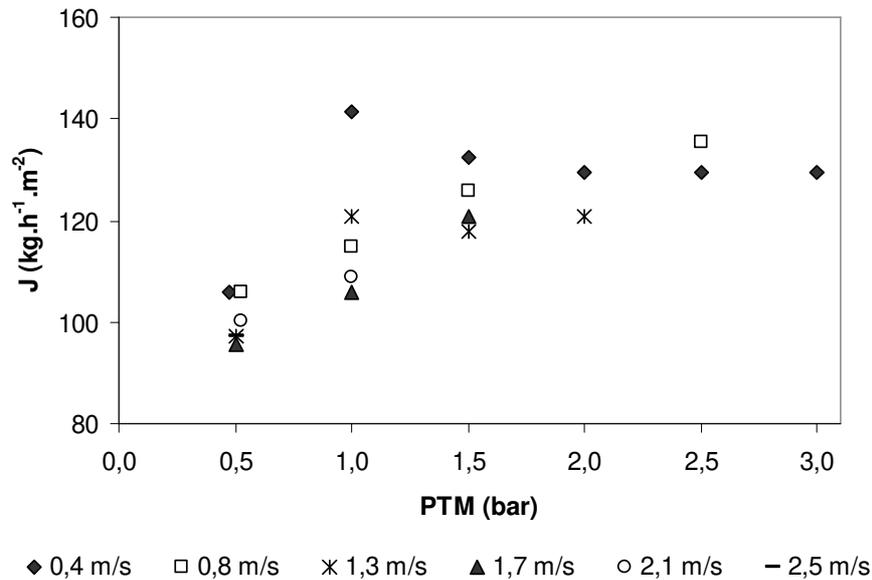


Figura 2. Fluxo de água para a membrana PVDF 50 kDa, a 40°C.



**Figura 3.** Fluxo de hexano para a membrana PVDF 50 kDa, a 40°C.

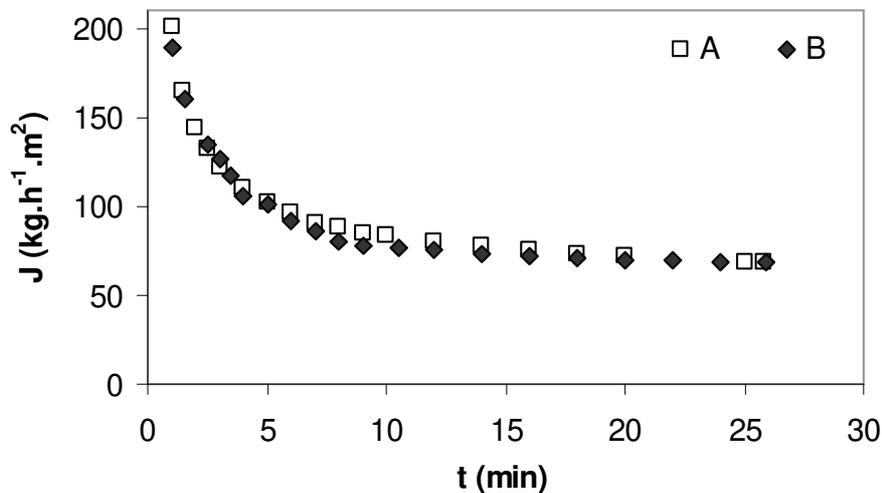
O PVDF é um polímero hidrofóbico, atóxico e de elevada resistência térmica e química (Tomaszewska, 1996). Isto explica o fato da membrana apresentar maiores fluxos com água. Em geral, os solventes puros submetidos ao processo por membranas apresentam a tendência do fluxo de permeado aumentar linearmente com a pressão, porém quando se trata de membranas poliméricas estas podem compactar, sob o efeito de pressão. Este comportamento foi observado para a membrana PVDF 50 kDa com circulação de água e hexano puro (Figuras 2 e 3).

Observou-se que a partir de 1,5 bar a membrana começou a apresentar efeito de compactação, para os dois solventes. Verificou-se, ainda, que este efeito foi mais pronunciado para o hexano puro, onde o fluxo aumentou em torno de 30% quando se variou a pressão de 0,5 a 1,5 bar, contra 40% para a água. Verificou-se também, que o aumento da velocidade não proporcionou alterações significativas de fluxos.

A resistência mecânica destas membranas quando submetidas ao efeito de pressão é influenciada pela sua estrutura morfológica, definida principalmente pela espessura, cavidades da pele e sub-camada e estrutura do suporte (região esponjosa). As características desta estrutura dependem da forma como a membrana foi produzida, e no caso das membranas de PVDF, que apresentam menores cavidades e maior região esponjosa, há maior resistência mecânica (Tomaszewska, 1996).

### 3.2 Experimentos de Degomagem em Escala Piloto

As curvas de fluxo (A e B) apresentadas na Figura 4, a 40°C, 2,5 bar e 2 m.s<sup>-1</sup>, demonstraram boa reprodutibilidade e comportamento característico com três fases distintas segundo Marshall e Daufin (1995), Pagliero et al. (2007) e Souza et al. (2008). Estes autores acreditam que este comportamento do fluxo pode ser interpretado pelo tamanho dos aglomerados de fosfolipídios retidos nos pequenos poros das membranas. Portanto, acredita-se que a camada polarizada, no caso específico deste estudo, também se estabeleceu nos primeiros minutos de filtração.



**Figura 4.** Fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de milho (200 mg.kg<sup>-1</sup>) em função do tempo, em duplicata, a 40°C, 2,5 bar e 2 m.s<sup>-1</sup>.

O fluxo estabilizou-se ao redor de 70 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, o que é bastante atrativo para o aumento de escala e para o processo industrial. Realizou-se outros experimentos em duplicata onde a diferença máxima observada foi de 14% entre os fluxos de permeado.

A Tabela 1 apresenta o desempenho da membrana PVDF 50 kDa durante a filtração de miscela de óleo bruto de milho em diferentes condições operacionais, em relação ao fluxo de permeado, retenção de fosfolipídios e concentração de fósforo no permeado. Como observado na Tabela 1, o fluxo de permeado estável, a Fc 1,02, aumentou 370 - 600%, respectivamente, utilizando as maiores velocidades (comparando os experimentos P1 v1 e P1 v6) ou as maiores pressões (experimentos P0,5 v2 com P3 v2).

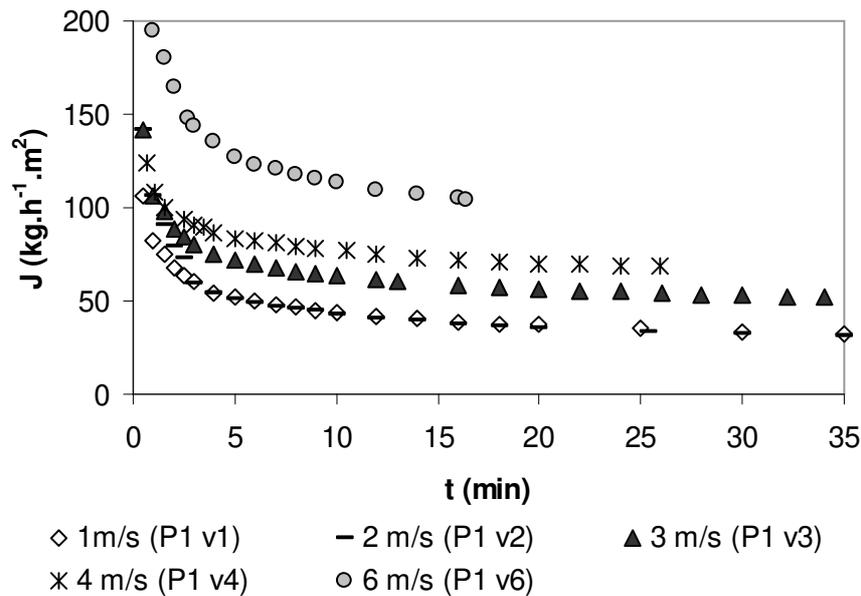
**Tabela 1.** Desempenho da membrana PVDF 50 kDa na filtração de miscela de óleo de milho, a 40 °C e sob diferentes condições operacionais.

Experimento	Pressão (bar)	Velocidade (m.s <sup>-1</sup> )	J (Kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>2</sup> )	Retenção (%)	Teor de fósforo no permeado (mg.kg <sup>-1</sup> )
P1 v1	1	1	28,2	90,6	17
P2 v1	2	1	58,8	88,2	21
P3 v1	3	1	64,2	90,1	17
P0,5 v2	0,5	2	20,4	86,8	23
P1 v2	1	2	27,3	89,5	18
P1,5 v2	1,5	2	85,2	93,0	12
P2 v2	2	2	58,0	86,2	15
P2,5 v2	2,5	2	68,5	95,8	7
P3 v2	3	2	120,9	97,1	5
P1 v3	1	3	52,0	88,0	21
P2 v3	2	3	123,0	87,7	22
P1 v4	1	4	68,2	89,5	18
P2 v4	2	4	128,7	84,7	27
P1 v6	1	6	104,7	89,8	18

A Figura 5 apresenta as curvas de fluxo a 1 bar em diferentes valores de velocidade e a Figura 6, as curvas de fluxo a 2 m.s<sup>-1</sup> a várias PTM. A Figura 5 apresenta as curvas de fluxo a 1 bar para velocidade entre 1 e 6 m.s<sup>-1</sup> e a Figura 6, os fluxos de permeados a Fc 1,02, para todas as condições estudadas. Como observado nestas figuras, o fluxo de permeado estável aumentou utilizando as maiores velocidades e as maiores pressões, e verificou-se que o fluxo de permeado tendeu a estabilizar em níveis considerados altos. Junto com a retenção, o fluxo de permeado é o parâmetro mais importante para confirmar a viabilidade do processo.

O aumento da velocidade tangencial apresentou efeito positivo no fluxo de permeado quando fixada a PTM. Assim pode-se observar que a camada de partículas depositadas na superfície da membrana durante o processamento da miscela de óleo de milho foi reduzida facilmente aumentando-se a velocidade tangencial, como foi confirmado pela determinação do modelo das resistências.

A velocidade tangencial evidencia a força de cisalhamento na superfície da membrana, que evita depósito de partículas e minimiza a camada polarizada. Isto conduz a um coeficiente de transferência de massa mais elevado. Muitos estudos observaram este efeito positivo da velocidade no fluxo (Pioch et al., 1998; Wu, Lee, 1999; Souza et al., 2008; Ribeiro et al., 2008).

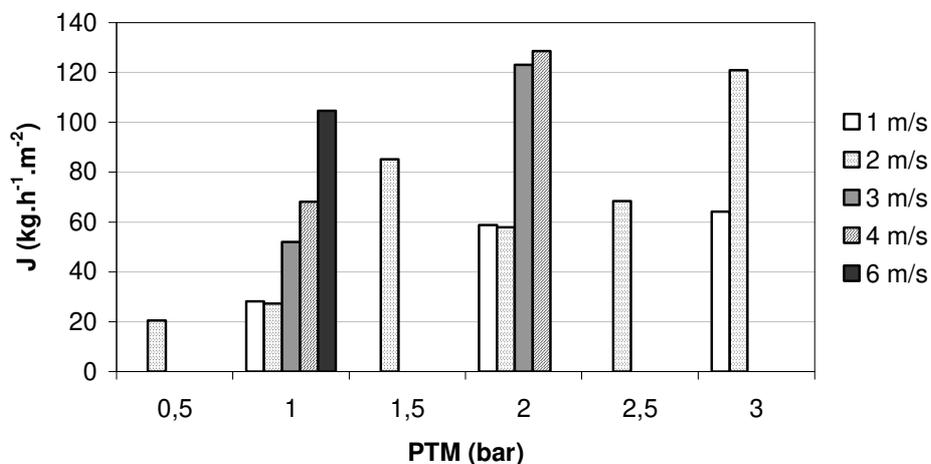


**Figura 5.** Curva de fluxo de miscela de óleo bruto de milho ( $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) para a PTM de 1 bar a  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Dependendo das condições operacionais aplicadas, o fluxo de permeado pode aumentar com a pressão transmembrana, como encontrado na ultrafiltração de miscela de óleo de soja em hexano (Ribeiro et al., 2008, Moura et al., 2005). Como a PTM é a força motriz que dirige o processo, seu aumento conduz a uma taxa de fluxo de permeado maior através dos poros da membrana. Por outro lado, a PTM pode causar compactação das partículas depositadas na superfície da membrana, e conseqüentemente, pode contribuir para a queda do fluxo. O aumento da incrustação em altas PTM foi verificado na análise do modelo das resistências. Habert et al. (2006) reportam que o aumento da PTM deve ocasionar um aumento de fluxo de permeado. No entanto, o aumento de fluxo de permeado provoca uma maior concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana, o que tende a provocar uma queda no fluxo de permeado. Assim, a partir de

um certo valor de pressão, um aumento adicional desta corresponde a um aumento equivalente na resistência ao transporte do solvente, devido à camada polarizada. A consequência é que o fluxo de permeado permanece inalterado com o aumento da PTM. Este valor de fluxo constante com a pressão é chamado de Fluxo Limite. Do ponto de vista prático, qualquer sistema de membrana deve ser operado em pressões inferiores à menor pressão que leve o fluxo de permeado ao seu valor limite.

Neste estudo, como observado na Figura 6 e na Tabela 1, a variação da PTM (0,5 a 3,0 bar) aumentou significativamente o fluxo de permeado, para todas as condições de velocidades estudadas (1,0 a 6,0 m.s<sup>-1</sup>). Isso indica que a faixa de pressão estudada esteve na região controlada pelo efeito da PTM, não atingindo o Fluxo Limite, onde o processo passou a ser comandado pela transferência de massa (Cheryan, 1998). Assim, a compactação da membrana, apresentada nas Figuras 2 e 3, não apresentou efeito significativo sobre o fluxo de permeado, já que foi observado efeito positivo da pressão transmembrana sobre o mesmo.



**Figura 6.** Fluxo de permeado da membrana PVDF 50 kDa a Fc 1,02, sob diferentes condições operacionais.

As Figuras 7 e 8 apresentam o desempenho da membrana PVDF 50 kDa durante a filtração de miscela de óleo de milho em diferentes condições operacionais, em relação à concentração de fósforo no permeado, e retenção de fosfolipídios respectivamente.

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

O teor inicial de fósforo na alimentação era de  $200 \text{ mg.kg}^{-1}$ , sendo que este conteúdo foi reduzido para a faixa de 5 a  $27 \text{ mg.kg}^{-1}$  no permeado a  $F_c 1,02$ . Deve-se mencionar que para o refino físico dos óleos vegetais, os níveis fósforo abaixo de  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  são desejáveis para não provocar o seu escurecimento durante o processo de desodorização (Erickson, 1995).

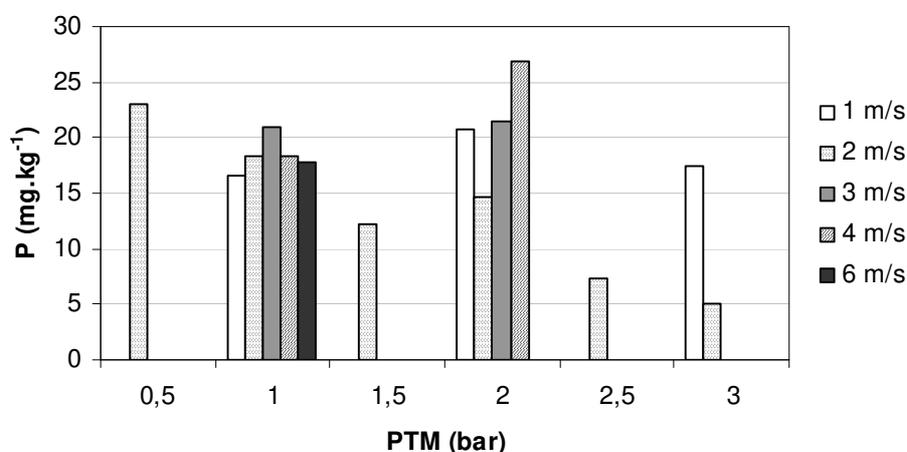


Figura 7. Teor de fósforo da membrana PVDF 50 kDa, sob diferentes condições operacionais.

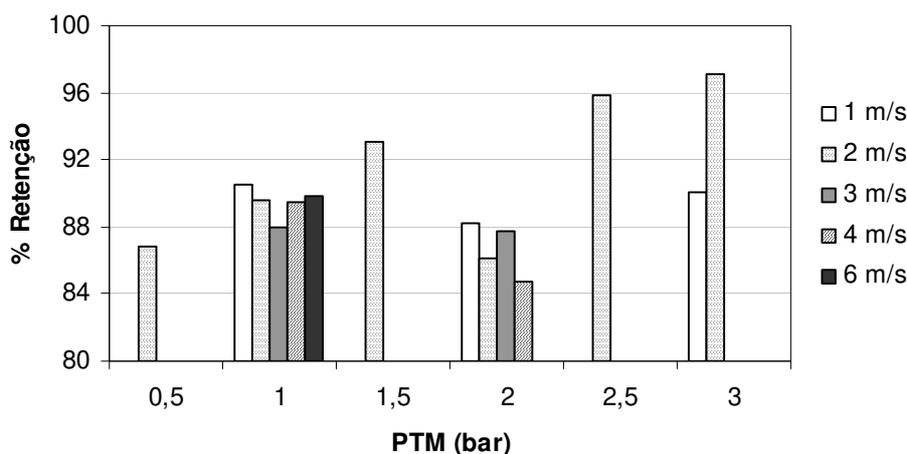


Figura 8. Retenção de fosfolipídios da membrana PVDF 50 kDa, sob diferentes condições operacionais.

As Figuras 7 e 8 mostram que nas maiores PTM houve retenções de fosfolipídios mais elevadas e portanto menores teores de fósforo no permeado, corroborando a teoria de quanto maior a PTM mais compactada apresenta-se a camada polarizada, o que impede a passagem de fosfolipídios.

Para a velocidade de  $2 \text{ m.s}^{-1}$ , a retenção de fosfolipídios aumentou com a pressão. Este fenômeno pode ser explicado pela compactação da camada polarizada a maiores pressões, o que a torna menos porosa e conseqüentemente mais eficiente à retenção (Habert et al., 2006). A exceção é a pressão de 2 bar, onde aparentemente a retenção diminuiu para todas as velocidades, podendo haver certa permeação através da camada polarizada cuja compactação é reduzida.

A velocidade tangencial não apresentou influência significativa sobre a retenção de fosfolipídios e teor de fósforo no permeado. Considerando as PTM de 1 e 2 bar observou-se que a influência da velocidade é restrita, pois para as diferentes velocidades houve pouca variação na retenção de fosfolipídios, a maior variação verificada foi de 4%.

### **3.3 Modelo das resistências em série**

A Tabela 2 apresenta os valores absolutos e as porcentagens da resistência total (RT), intrínseca a membrana (RM), da incrustação (RF) e da camada polarizada (RP). Analisando os valores de porcentagens, a resistência de maior contribuição foi à camada polarizada, em média 66%, o que demonstra seu controle sobre o processo. A resistência intrínseca da membrana e a provocada pela incrustação representaram, respectivamente, 16,4 e 17,5 % em média.

**Tabela 2.** Valores de resistências para ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho, para a membrana PVDF 50 kDa, a 40°C.

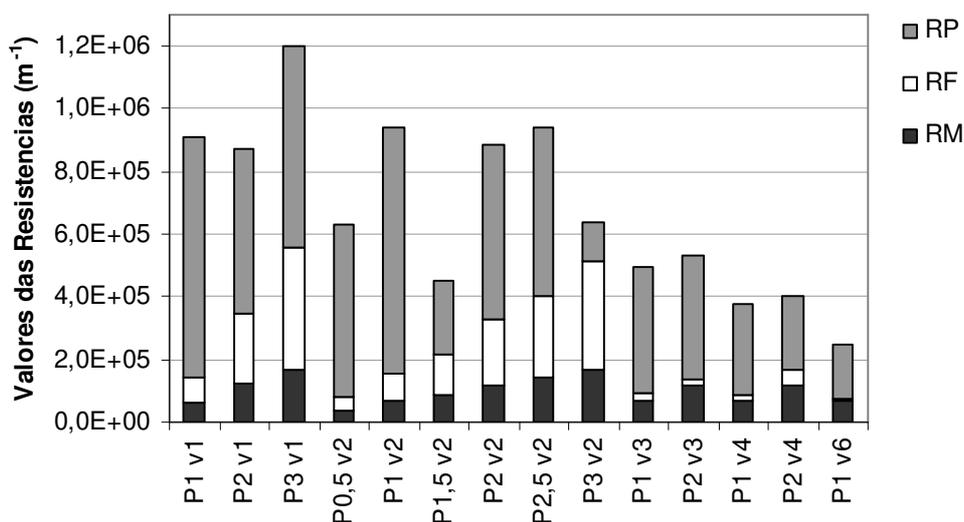
Exp.	RT (10 <sup>5</sup> m <sup>-1</sup> )	RM (10 <sup>4</sup> m <sup>-1</sup> )	RF (10 <sup>4</sup> m <sup>-1</sup> )	RP (10 <sup>5</sup> m <sup>-1</sup> )	%RM	%RF	%RP
P1 v1	9,12	6,18	7,95	7,71	6,8	8,7	84,5
P2 v1	8,75	12,35	22,07	5,31	14,1	25,2	60,7
P3 v1	12,03	16,84	38,60	6,49	14,0	32,1	53,9
P0,5 v2	6,30	3,63	4,12	5,53	5,8	6,5	87,7
P1 v2	9,42	6,86	8,50	7,88	7,3	9,0	83,7
P1,5 v2	4,53	8,82	12,57	2,39	19,5	27,7	52,8
P2 v2	8,87	11,76	20,76	5,62	13,3	23,4	63,3
P2,5 v2	9,39	14,04	26,47	5,34	14,9	28,2	56,9
P3 v2	6,38	16,84	34,55	1,24	26,4	54,1	19,5
P1 v3	4,96	6,50	2,62	4,04	13,1	5,3	81,6
P2 v3	5,34	11,76	2,09	3,95	22,0	3,9	74,1
P1 v4	3,77	6,50	2,09	2,91	17,2	5,5	77,2
P2 v4	4,00	11,76	4,64	2,36	29,4	11,6	59,0
P1 v6	2,46	6,50	0,86	1,72	26,5	3,5	70,1

Verificou-se que, em média, os valores absolutos das resistências total, da incrustação e da camada polarizada diminuíram significativamente com o aumento da velocidade, uma vez que altas velocidades geram maior turbulência, dificultando a agregação de partículas na superfície da membrana, reduzindo a camada polarizada e a incrustação. Este mesmo comportamento foi verificado por [Souza et al. \(2008\)](#), utilizando miscela de óleo de milho e membrana cerâmica de 0,05 µm, e [Ushikubo et al. \(2007\)](#), estudando clarificação de suco de umbu por microfiltração em membrana tubular de polipropileno de 0,2 µm.

A resistência da incrustação total foi causada pela tendência das partículas de fosfolípidios e ceras serem retidas e se depositarem na superfície da membrana, contribuindo ainda para a formação da camada polarizada.

Com o aumento da pressão observou-se um acréscimo nos valores absolutos da resistência proporcionada pela membrana. Isto se deveu provavelmente à compactação da mesma, o que dificultou a passagem de fluido. Esta compactação mostrou-se significativa somente para a resistência da membrana.

Através da Figura 9, verificou-se que todas as resistências, principalmente a causada pela membrana e incrustação, aumentaram com a pressão transmembrana, a qual exerceu influência na compactação da própria membrana (a partir de 1,5 bar) e da camada polarizada, facilitando a formação da incrustação.



**Figura 9.** Valores absolutos das resistências da membrana (RM) , da incrustação total (RF) e da camada polarizada (RP) para ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho utilizando membrana PVDF 50 kDa, a 40°C

A Tabela 3 apresenta os valores absolutos e as porcentagens da resistência da incrustação total (RF), da incrustação irreversível ( $RF_{Irrev}$ ) e da incrustação reversível ( $RF_{Rev}$ ). Analisando os valores absolutos, as resistências da incrustação reversível e irreversível foram influenciadas diretamente pela pressão transmembrana e a velocidade apresentou efeito negativo.

**Tabela 3.** Valores de resistências da incrustação para ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho, para a membrana PVDF 50 kDa, a 40°C.

Experimento	RF ( $10^4\text{m}^{-1}$ )	RF <sub>Rev</sub> ( $10^4\text{m}^{-1}$ )	RF <sub>Irrev</sub> ( $10^4\text{m}^{-1}$ )	% RF <sub>Rev</sub>	%RF <sub>Irrev</sub>	% Recuperação do fluxo
P1 v1	7,95	6,64	1,31	83,5	16,5	82,5
P2 v1	22,07	18,48	3,59	83,8	16,3	77,5
P3 v1	38,60	32,28	6,32	83,6	16,4	72,7
P0,5 v2	4,12	3,63	0,48	88,2	11,8	88,2
P1 v2	8,50	7,39	1,11	87,0	13,0	86,1
P1,5 v2	12,57	10,81	1,76	86,0	14,0	83,3
P2 v2	20,76	17,99	2,77	86,7	13,3	81,0
P2,5 v2	26,47	22,86	3,61	86,4	13,6	79,5
P3 v2	34,55	28,93	5,61	83,8	16,2	75,0
P1 v3	2,62	1,85	0,76	70,8	29,2	89,5
P2 v3	2,09	0,50	1,59	23,8	76,2	88,1
P1 v4	2,09	1,53	0,56	73,4	26,6	92,1
P2 v4	4,64	3,41	1,24	73,3	26,7	90,5
P1 v6	0,86	0,50	0,36	57,9	42,1	94,7

A contribuição da incrustação reversível foi em média 76,3%. Portanto, verificou-se que a incrustação irreversível atingiu valores consideravelmente elevados, uma vez que estes deveriam ser próximos a zero para que o fluxo original de hexano retornasse completamente.

O procedimento de limpeza foi idêntico para todos os experimentos, fazendo-se um ciclo utilizando somente hexano com PTM baixa (0,3 bar) e velocidade alta ( $8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). A recuperação do fluxo original de hexano ao final da limpeza variou entre 72,7 a 94,5 %. Ressalta-se que, para cada experimento, foram utilizadas membranas intactas, não sendo reutilizadas.

Observou-se uma maior recuperação no fluxo original nos experimentos de degomagem com menores pressões e maiores velocidades. As recuperações de fluxo original abaixo de 80 % são consideradas baixas e estas ocorreram quando a velocidade permaneceu entre 1 e  $2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  e as pressões mantiveram-se acima de 2 bar. Recuperações acima de 90 % foram observadas para as velocidades entre 4 e  $6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,

sendo estes resultados considerados bons. Para alcançar a porcentagem de recuperação de 100%, pode-se, por exemplo, aumentar o tempo do ciclo de limpeza, realizar mais um ciclo de limpeza com solvente, aumentar a velocidade aplicada no procedimento, ou ainda utilizar “back-flux”.

Para a tecnologia de membrana ser aplicada industrialmente deve-se conciliar alto fluxo de permeado e retenção e um procedimento de limpeza eficiente. Assim podem ser destacados os experimentos P2 v4 e P1 v6 (2 bar 4 m.s<sup>-1</sup>, e 1 bar 6 m.s<sup>-1</sup>, respectivamente) que apresentaram altos fluxos de permeado, acima de 104 Kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, adequada retenção entre 85 e 90% permitindo o processamento sem o escurecimento, e boa recuperação do fluxo original da membrana, acima de 90 %. Outro experimento com resultado promissor foi o P3 v2 (3 bar 2 m.s<sup>-1</sup>), apresentando alto fluxo de permeado (121 Kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>), excelente retenção de fosfolípidios (97,1 %), e razoável recuperação de fluxo (75 %). Para este experimento deve-se aperfeiçoar o procedimento de limpeza.

Comparando estes resultados com trabalho anterior de Souza et al. (2008) visando a degomagem de miscela de óleo bruto de milho utilizando membrana cerâmica de 0,05 µm, verifica-se que em ambos trabalhos o fluxo de permeado permaneceu na mesma escala de grandeza, variando entre 20 e 130 Kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Em relação à retenção de fosfolípidios, o presente trabalho, utilizando membrana polimérica obteve resultados mais promissores, embora o procedimento de limpeza tenha sido menos eficiente, devido, possivelmente, à não utilização de “back-flux”.

#### 4 CONCLUSÕES

A ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho em hexano, com membrana polimérica (PVDF 50 kDa), apresentou bom desempenho na degomagem. Os fluxos de permeado foram altos, variando entre 20,4 e 128,7 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, com a retenção de fosfolípidios alcançando 97,1%. O conteúdo de fósforo no permeado variou entre 5 e 27 mg.kg<sup>-1</sup>. Até 20 mg.kg<sup>-1</sup> de fósforo no permeado, o óleo permeado pode ser refinado fisicamente (com etapa de clarificação) sem apresentar escurecimento, o que pode ser realizado na maioria dos experimentos.

As variáveis estudadas, velocidade tangencial e PTM, influenciaram positivamente a ultrafiltração de miscela de óleo de milho e na faixa estudada verificou-se que a PTM não atingiu o Fluxo Limite.

A análise das resistências mostrou que a resistência de maior contribuição foi à camada polarizada (66% em média), evidenciando o seu controle sobre o processo. A resistência proporcionada pela incrustação aumentou com a pressão e diminuiu com a velocidade. Em média, 76,3% da incrustação pode ser removida com o procedimento de limpeza. Para a condição de PTM de 1 bar e velocidade de 6 m.s<sup>-1</sup> foi alcançado 94,7 % de recuperação do fluxo original com hexano puro.

## REFERÊNCIAS

- Aliciero T. V. R.; Mendes E.S.; Pereira N.C.; Lima C.O.M. Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**, v. 148, n. 1-3, pp 99-102, 2002.
- Antoniassi, R.; Esteves, W. **Otimização da metodologia da AOCS (Official Method Ca 12 55) para determinação de conteúdo de fósforo em óleos**. In: Latin America Congress and exhibit on fats oils processing, VI, 1995. Campinas, SP. Brasil. Proceedings, p. 211-215.
- AOCS (American Oil Chemists' Society) **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. 3d., Washington, 1993.
- Basso, R.C., Viotto, L.A., Gonçalves, L.A.G. (2006). Cleaning process in ceramic membrane used for the ultrafiltration of crude soybean oil, **Desalination**, 200, 85-86.
- 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**, 189, 1–21, 2001.
- Cheryan, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co, 1998. 517p.
- Ebert, K.; Cuperus, F. P. Solvent resistant nanofiltration membranes in edible oil processing. **Membrane Technology**, 107, 5-8, 1999.
- Erickson, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. Erickson, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.174-183, 1995a.
- Habert, A.C., Borges, C.P., Nobrega, R. **Processos de separação por Membranas**. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.
- Hanhui, Z.; Jingjing, Z.; Dingti, L.; Xiaobin, L. Reducing concentration polarization in hollow fibre membranes. **Membrane Technology**. Setembro, 5-9, 2004.
- Hoffman, G. **The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products**. Academic Press, San Diego, CA, 1989.
- Kesting, R.E. **Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective**, Wiley-Interscience Publication, New York, 1985.
- Koris A; Vatai G. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. **Desalination**, 148, p. 149-153, 2002.

- Koseoglu, S.S.; Engelgau, D.E. Membrane applications and research in the edible oil industry. **Journal of American Oil Chemists' Society**, 67, 239-249, 1990.
- Lima, J.R.; Gonçalves, L.A.G. Avaliação analítica de óleos utilizados em processo de fritura. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 29, 186-192, 1995.
- Lin, L.; Rhee, K. C.; Koseoglu, S. S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. **Journal of Membrane Science**, 134, 101-108, 1997.
- Marshall, A. D; Daufin, G. (1995). Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. Fouling and cleaning in pressure driven membrana processes. Internation Dairy Federation, 8-29.
- Moura, J.M.L.N., Gonçalves, L.A.G., Petrus, J.C.C., Viotto, L.A. Degumming of vegetable oil by microporous membrane. **Journal of Food Engineering**, 70, 473-478, 2005.
- Ochoa, N.; Pagliero, C.; Marchese, J.; Mattea, M. Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, 23, 417-422, 2001.
- Osawa, C. C.; Gonçalves, L. A. G.; Ragazzi, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, 29, 593-599, 2006.
- Pagliero C., Mattea M., Ochoa N., Marchese J. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil, **Journal of Food Engineering**, 78, pp. 194-197, 2007.
- Pagliero, C.; Ochoa, N.; Marchese, J.; Mattea, M. Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 78, 793-796, 2001.
- Pioch, D., Larguèze, C., Graille, J., Ajana, H., Rouviere, J. Towards an efficient membrane based vegetable oils refining, **Industrial Crops and Products**, 7, 83-89, 1998.
- Raman, L.P.; Cheryan, M.; Rajagopalan, N. Solvnte recovery and partial deacidification of vegetables oils by membrane technology. **Fets/Lipid**, 98, 10-14, 1996.
- Ribeiro, A.P.B., Bei, N, Gonçalves, L.A.G., Petrus, J.C.C., Viotto, L.A. The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, 87, 514-521, 2008.
- Sablani, S.S., Goosen, M.F.A., Al-Belushi, R., Wilf, M. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, **Desalination**, 141, 269-289, 2001.
- Souza, M.P., Petrus, J.C.C., Gonçalves, L.A.G., Viotto, L.A. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, 86, 557-564, 2008.
- Subramanian, R.; Ichikawa, S.; Nakajima, M.; Kimura, T. Maekawa, T. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetables oils. **European Journal Lipid Science Technology**, 103, 93-97, 2001.
- Tomaszewska M. Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation, **Desalination**, 104, 1-11, 1996.

Ushikubo, F.Y., Watanabe, A.P., Viotto, L.A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice, **Journal of Membrane Science**, 288, 61-66, 2007.

Van der Bruggen, B., Geens, J., Vandecasteele, C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane, **Chem. Eng. Sci.** 57, 2511–2518, 2002.

Wu, J.C.S.; Lee, E.H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, 154, 251-259, 999.



## **CAPÍTULO 5**

### **ESTUDO DOS MECANISMOS DE INCRUSTAÇÃO E MODELAGEM DO DECLÍNIO DO FLUXO NA DEGOMAGEM DE MISCELA DE ÓLEO BRUTO DE MILHO**

Artigo que será enviado para revista Journal of Membrane Science.

## Estudo dos mecanismos de incrustação e modelagem do declínio do fluxo na degomagem de miscela de óleo bruto de milho

### Resumo

O objetivo do presente trabalho foi validar os mecanismos de declínio de fluxo através de três modelos (Field et al., 1995; Wu et al., 1991 e Koltuniewicz, 1992). Foram realizadas as modelagens do declínio do fluxo em escala laboratorial para seis membranas distintas (PVDF 30 e 50 kDa, CME 0,025 e 0,05  $\mu\text{m}$ , PC 0,05  $\mu\text{m}$  e PES 10 kDa) e em escala piloto para a membrana PVDF 50 kDa. Todos os experimentos foram mantidos a pressão transmembrana constante. O melhor ajuste para os dois conjuntos de dados (escala laboratorial e piloto) foi com o modelo desenvolvido por Field et al. (1995). A equação geral é  $(dJ/dt) = -k_J (J - J^*)^{(2-n)}$ , onde  $n$  depende do mecanismo de incrustação e  $J^*$  é o fluxo no estado de equilíbrio. Esta abordagem para a análise dos dados de fluxo tem a capacidade de identificar o mecanismo dominante, que depende da membrana utilizada e das condições operacionais. O mecanismo dominante encontrado para filtração em escala laboratorial foi o bloqueio incompleto dos poros ( $n=1$ ) para cinco membranas e bloqueio completo dos poros ( $n=2$ ), para a membrana PC 0,05  $\mu\text{m}$ . As tendências dos parâmetros do modelo foram discutidas em relação às condições operacionais (velocidade e pressão transmembrana), em escala piloto para a membrana PVDF 50 kDa. Em baixas velocidades, a torta de filtração ( $n = 0$ ) dominou a ultrafiltração, já para velocidades elevadas o bloqueio incompleto ( $n = 1$ ) e completo ( $n = 2$ ) descreveram melhor as curvas de permeado. O modelo de Wu obteve bom ajuste médio (95,2 e 97,2) e a relação  $k_p/k_f$  apresentou boa relação com o declínio de fluxo ( $J_0/J^*$ ). O modelo de Koltuniewicz obteve menor coeficiente médio de correlação (93,8 e 96,3), pois somente supõe o mecanismo de torta de filtração. O valor médio da eficiência energética, para os experimentos em escala piloto, foi de  $180,2 \cdot 10^3 \text{kJ/m}^3$ , compatível com a literatura.

*Palavras-chave:* ultrafiltração, análise do declínio do fluxo, mecanismos de incrustação, modelagem, degomagem, miscela de óleo bruto de milho.

## 1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais, em sua maioria, devem ser processados para remover os componentes indesejáveis concedendo-lhes, assim, pureza e estabilidade satisfatória. O processamento clássico de óleo bruto inclui processos de degomagem, neutralização, branqueamento, e desodorização. Estas operações visam principalmente remover fosfolipídios, ácidos graxos livres, pigmentos e ceras, que são encontradas abundantemente no óleo de milho. O processamento do óleo pode ser classificado de acordo com a forma como os ácidos graxos livres são removidos. No chamado refino químico ou alcalino, eles são convertidos em sabões e, subseqüentemente, retirados do óleo neutro por centrifugação, enquanto que, no refino físico eles são destilados durante a desodorização. Os dois processos consomem muita energia. Além disso, as operações do refino de óleos são realizadas em temperaturas elevadas e, por conseguinte, mudanças quantitativas e qualitativas ocorrem de maneira inevitável, especialmente nos componentes responsáveis pela qualidade do óleo. A temperatura elevada parece ser o parâmetro mais nocivo, pois é responsável pela oxidação, polimerização e outras alterações (Hafidi et al., 2005).

A separação por membrana é uma tecnologia alternativa muito interessante para o método convencional de degomagem no processamento de óleos vegetais brutos. Esta tecnologia permite a remoção de fosfolipídios na fase inicial do processo de extração. Como a tecnologia de membrana não requer o uso de água ou soluções ácidas, há uma menor geração de efluentes. Além disso, ocorre menor perda de óleo neutro e uma redução no custo da energia associada ao processo. Apesar destas vantagens, a sua aplicação é atualmente reduzida devido principalmente à falta de estabilidade das membranas ao hexano, solvente usado no processo de extração do óleo (Souza et al., 2008, Pagliero et al., 2007).

Os triacilgliceróis e os fosfolipídios têm massa molar similares (aproximadamente 900 e 700 Da, respectivamente). Isto poderia impedir sua separação pela tecnologia de membrana. Entretanto, em meio apolar, os fosfolipídios tendem a formar micelas reversas (aglomerados) com massa molar média de 20 kDa ou maior (Lin et al., 1997; Ochoa et al., 2001; Pagliero et al., 2001). Assim, os fosfolipídios podem ser separados dos triacilgliceróis usando membranas apropriadas de ultrafiltração (Kim et al., 2002). Estas micelas são basicamente compostas por fosfolipídios; entretanto, outros componentes, como as ceras, podem se juntar a elas aumentando sua massa molecular (Subramanian

et al., 2001).

Dentre os inumeros trabalhos de modelagem, Wu et al. (1991) utilizaram soluções modelo de proteína e, Koltuniewicz (1992) e Field et al. (1995) emulsão de óleo em água para testar a validade das diversas considerações feitas na elaboração dos modelos que descrevem o declínio do fluxo de permeado. No caso deste trabalho, estes modelos serão empregados para a modelagem das curvas de permeação da degomagem de miscela de óleo bruto de milho através de UF. A composição química da miscela de óleo bruto de milho afasta-se bastante de uma solução modelo devido à diversidade e quantidade dos componentes presentes na alimentação. Além disto, durante a UF ocorrem mudanças na composição do retentado e na distribuição dos componentes na interface da membrana. Desta forma, este trabalho enfoca a modelagem de declínio de fluxo e os mecanismos de incrustação. Os dados utilizados referem-se a degomagem por UF de miscela de óleo bruto de milho, em escala laboratorial com seis membranas poliméricas, e em escala piloto utilizando a membrana PVDF 50 kDa (Capítulos 3 e 4).

## 1.1 Teoria

Três modelos para o declínio do fluxo serão introduzidos e posteriormente comparados com os dados experimentais.

### 1.1.1 Modelo de Field

A teoria desenvolvida por Hermia (1982) foi aprimorada por Field et al. (1995) para a incorporação, na lei clássica de bloqueio à pressão constante, do conceito da retirada das partículas em filtrações tangenciais. Esta é representada de maneira geral pela Equação 1.

$$\frac{dJ}{dt} = -k_J(J - J^*)J^{(2-n)} \quad (\text{Eq. 1})$$

$J$  é o fluxo de permeado da membrana e  $J^*$  pode ser considerado como o fluxo no estado de equilíbrio ou fluxo final, sendo adequado para tempos de moderados a longo. A constante  $n$  assume valores fixos, dependendo do mecanismo de incrustação,  $n$  pode assumir o valor 2 para bloqueio completo dos poros, 1,5 para bloqueio interno dos poros, 1 para bloqueio incompleto dos poros e 0 para torta de filtração. O parâmetro  $k_J$  é uma constante cujas dimensões variam de acordo com o valor de  $n$ .

Desta forma, dividindo ambos os lados da Eq. (1) por  $J^{(2-n)}$  e integrando em relação ao tempo entre  $t=0$  a  $t=t$ , tem-se uma equação que pode ser usada para produzir a relação linear para cada um dos mecanismos incrustantes (Eq. 2).

$$-\int_{J_0}^J J^{(n-2)} dJ = k_J \left( \frac{V}{A} - J^* t \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

Para cada caso o termo  $J^*$  também pode ser considerado como o fluxo crítico que idealmente não deve ser excedido para evitar-se a incrustação. Porém havendo a incrustação e o conseqüente declínio de fluxo,  $J^* = J_{\text{lim}}$ , que é o fluxo assintótico para grandes períodos de tempo.

Os mecanismos de incrustação explorados por Hermia (1982) e reexaminados por Field et al. (1995) com filtração tangencial, serão abordados a seguir dependendo do valor assumido por  $n$ .

#### 1.1.1.1 Bloqueio completo de poros ( $n = 2$ )

Esta hipótese ocorre quando as partículas são maiores do que o tamanho dos poros da membrana, sendo que as partículas que chegam à superfície obstruem os poros, bloqueando-os completamente. A equação resultante para este caso é a 3, sendo a constante  $k_2$  relacionada à área bloqueada por unidade de volume permeado, porosidade inicial da membrana e  $J_0$ .

$$J = J_{\text{lim}} + (J_0 - J_{\text{lim}}) e^{-k_2 t} \quad (\text{Eq. 3})$$

#### 1.1.1.2 Bloqueio incompleto de poros ( $n = 1$ )

Ocorre quando partículas sólidas ou macromoléculas atingem o poro, selando-o. Neste caso, as partículas podem também se agrupar na forma de ponte na entrada do poro obstruindo-o parcialmente. A equação resultante para este caso é a 4.

$$\sigma t = \frac{1}{J_{\text{lim}}} \left[ \ln \frac{J_0 - J_{\text{lim}}}{J_0} \cdot \frac{J}{J - J_{\text{lim}}} \right] \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo  $\sigma = k_1$ , que representa a área bloqueada por unidade de volume permeado.

#### 1.1.1.3 Torta de filtração ( $n = 0$ )

A incrustação devido à formação de uma torta ocorre quando as partículas ou macromoléculas que não penetram nos poros formam uma torta na superfície da

membrana. A equação resultante para este caso é a 5.

$$G.t = \frac{1}{J_{lim}^2} \left[ \ln \frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J_{lim}}{J - J_{lim}} - J_{lim} \left( \frac{1}{J} \cdot \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde  $G = k_0$ , que está relacionado com a resistência inicial da membrana, resistência da camada polarizada e massa de torta por unidade de área.

#### 1.1.1.4 Bloqueio interno de poros ( $n = 1,5$ )

Ele acontece quando as espécies entram nos poros e são depositadas ou adsorvidas na superfície interna, reduzindo o volume livre no interior dos mesmos. Se o bloqueio interno dos poros ocorre, a incrustação se torna independente da velocidade e não se alcança um valor limite para o fluxo. A equação resultante para este caso é a 6.

$$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + \left( \frac{k_s}{2} \right) A^{0,5} . t \quad (\text{Eq. 6})$$

Sendo,  $k_{1,5} = \left( \frac{k_s}{2} \right) A^{0,5}$ ,  $A$  é a área da membrana e  $k_s$  parâmetro do modelo de Hermia (1982).

#### 1.1.2 Modelo de Wu

A segunda abordagem é semi-empírica. Wu et al. (1991) consideraram que o declínio de fluxo seria proporcional ao fluxo para baixos valores de tempo ( $t$ ), porém modificaram a equação empírica para obrigar o fluxo ( $J$ ) a aproximar-se ao estado de equilíbrio para valores de  $t$  mais elevados. A descrição deste modelo está expressa na Equação 7 e sua forma desenvolvida na Equação 8.

$$\frac{dJ}{dt} = -k_p e^{(-k_f t)} J \quad (\text{Eq. 7})$$

$$J = J_0 - \frac{Kp}{Kf} . \exp(e^{(-k_f t)} - 1) \quad (\text{Eq. 8})$$

onde  $k_p$  e  $k_f$  são constantes, relacionada a taxa de declínio de fluxo inicial, isto é, devido à camada polarizada ( $k_p$ ) e à incrustação ( $k_f$ ).

### 1.1.3 Modelo de Koltuniewicz

O modelo abordado por Koltuniewicz (1992), introduz a aplicação do conceito da renovação do material depositado na superfície filtrante da membrana, pela migração lateral das macromoléculas para o centro da alimentação. Esta migração originada pela influência da velocidade e rugosidade da superfície da membrana é responsável pela instabilidade da camada polarizada e o aumento do fluxo total de permeado. Esta abordagem dá origem à Eq. 9.

$$J = (J_0 - J^*)e^{(-at)} + J^* \quad (\text{Eq. 9})$$

onde  $J_0$  é o fluxo no momento  $t=0$ ,  $J^*$  corresponde ao fluxo estabilizado, e o parâmetro  $a$  corresponde à deposição na superfície da membrana. Apesar de ser mais adequado para sistemas de filtração perpendicular, este modelo pode ser considerado como a aplicação da Eq. (1) para  $n = 2$ , e portanto, também entendido e aceito como do tipo "bloqueio completo" dos poros da membrana.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada miscela composta de óleo bruto de milho e hexano, na proporção de 30% de óleo em hexano (m/m). O óleo bruto fornecido pela Cargill Agrícola S.A. foi obtido em condições industriais e continha  $200 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$  de teor fósforo; utilizou-se hexano P.A. (Synth, Diadema, Brasil).

### 2.1 Experimentos em escala laboratorial

Para os experimentos em escala laboratorial foram utilizados cortes intactos com diâmetro efetivo de contato de 0,036m, compreendendo a  $1,02 \cdot 10^{-3} \text{m}^2$  de área de permeação, para as membranas poliméricas comerciais planas, cujas especificações constam na Tabela 1. As membranas foram apresentadas em diversos formatos e áreas, secas ou umedecidas em solução. A face opaca das membranas corresponde ao tecido do suporte, portanto a face brilhante deve estar voltada para o contato direto com a alimentação.

**Tabela 1.** Membranas utilizadas nos experimentos de filtração em unidade laboratorial.

Identificação	Polímero	Diâmetro do poro ou MMC	Fabricante
CME 0,025	Ésteres mistos de celulose	0,025 $\mu\text{m}$	<i>Millipore</i>
CME 0,05	Ésteres mistos de celulose	0,05 $\mu\text{m}$	<i>Millipore</i>
PC 0,05	Policarbonato aromático	0,05 $\mu\text{m}$	<i>Millipore</i>
PVDF 30	Polifluoreto de vinilideno	30k Da	<i>Osmonic</i>
PVDF 50	Polifluoreto de vinilideno	50k Da	<i>DBD Filtros</i>
PES 10	Polietersulfona	10k Da	<i>DBD Filtros</i>

As membranas CME 0,025 e 0,05  $\mu\text{m}$  e PC 0,05  $\mu\text{m}$  foram disponibilizadas comercialmente em caixas de acrílico, em discos de 4 cm de diâmetro. As membranas de CME são compostas por nitrocelulose (>80%) e acetado de celulose (<20%). As membranas PES 10 e PVDF 50 kDa foram fornecidas em folha de 1m<sup>2</sup> embaladas em plástico flexível embebidas em solução conservante composta por 2% metabisulfito sódio (MBS) e 20% Glicerina (pH 4.0-5.0). A membrana PVDF 30 kDa foi apresentada em folhas (14 cm x 19 cm) secas e acondicionadas em embalagens cilíndricas de plástico rígido.

As membranas foram condicionadas pela imersão durante 30 minutos em hexano, com exceção das membranas PES 10 e PVDF 50 kDa, nas quais testes prévios indicaram ser o melhor método de condicionamento a imersão durante 24 horas em cada solvente (água, etanol e hexano) variando-se da maior polaridade até a menor. Adotou-se tal procedimento devido ao fato destas membranas serem apresentadas embebidas em um líquido de características polares, de forma que uma mudança abrupta na polaridade não influenciasse no resultado dos experimentos.

A ultrafiltração da miscela foi realizada em uma unidade laboratorial composta por uma célula de filtração com capacidade de 200 mL, acoplada a manômetro (1 - 40 bar) e cilindro de nitrogênio com duas válvulas para regulagem da pressão. A célula foi disposta sobre um agitador magnético e uma barra magnética foi colocada no seu interior para realizar a agitação, com o objetivo de simular filtração tangencial. A temperatura do sistema foi mantida constante através de um banho termostatizado com recirculação de água, faixa de trabalho de -30 a 199,9 °C, precisão de  $\pm 0,1$  °C, marca MGW Lauda, modelo C20.

Os experimentos de degomagem em escala laboratorial para as seis membranas

descritas na Tabela 1 foram realizados a 2 bar, 300 rpm e 40 °C, levando em consideração a permeação preliminar com hexano ou não (Capítulo 3). O permeado foi coletado em proveta graduada.

## **2.2 Experimentos em escala piloto**

Para os teste em escala piloto foram utilizados cortes retangulares intactos com área de 0,0102 m<sup>2</sup> (0,0415 x 0,2460 m) da membrana polimérica comercial plana, PVDF (Polifluoreto de vinilideno) com massa molar de corte de 50 kDa, em dispositivo feito sob medida.

O processamento foi efetuado na unidade piloto de ultrafiltração (Ft-018; Netzsch do Brasil, Pomerode, Brasil) constituída de um tanque de alimentação de aço inoxidável AISI 304, encamisado, com capacidade de 40 litros, com tampa para evitar evaporação do solvente; uma bomba de deslocamento positivo, tipo lóbulos, em aço inoxidável AISI 316 com acionamento elétrico do variador de frequência e pressão máxima de 4 bar, marca Netzsch (Pomerode, Brasil), modelo R47 AM 100; um rotâmetro (400 a 5000 L.h<sup>-1</sup>), calibrado para mistura de óleo de soja e hexano a 30°C, 0,8 g.cm<sup>-3</sup> e 2 cP, marca Gemu (São Paulo, Brasil); um termômetro, 0 a 100 °C, marca Zürich (São Paulo, Brasil); dois manômetros, 0 a 10 bar, marca Zürich (São Paulo, Br); um banho térmico, faixa de trabalho de -30 a 199,9 °C, precisão de ± 0,1 °C, marca MGW Lauda, modelo C20 (Postfach, Alemanha); e uma balança digital com capacidade para 20 kg e precisão de 0,001 kg, marca Marte, modelo LC20 (São Paulo, Brasil); e válvulas borboleta, marca Costinox (Florianópolis, Brasil). O ajuste das condições operacionais ocorreu através do controle das válvulas e do variador de frequência da bomba, simultaneamente. A temperatura foi mantida constante pela circulação de água na camisa do tanque proveniente do banho.

Os experimentos de degomagem em escala piloto para a membrana PVDF 50 kDa foram realizados combinando pressões de 0,5 a 3 bar e velocidades de 1 a 6 m/s. A temperatura foi mantida a 40 °C em todos os experimentos. A filtração foi interrompida quando o Fc atingiu o valor de 1,02 (Capítulo 4).

## **2.3 Modelagem**

Os modelos apresentados através das equações 1, 7 e 8 foram aplicados para os

dados dos experimentos da UF de miscela de óleo bruto de milho em unidade laboratorial e piloto.

A modelagem foi realizada utilizando o Statistica (versão 8.0) da StatSoft. Foi empregando o pacote de regressão não-linear para a estimativa dos parâmetros dos modelos. Em todos os casos, o valor inicial do fluxo  $J_0$ , foi autorizado a variar, ou seja, ser estimado pelo pacote, a fim de minimizar o provável impacto dos erros experimentais do fluxo inicial. Esta estratégia foi justificada na medida em que, na maioria dos casos, a estimativa do  $J_0$  flutuou entre o fluxo inicial medido nos experimentos e o fluxo de solvente em condições experimentais equivalentes. O valor de  $J^*$  também foi estimado pelo modelo.

Para o modelo de Field (Eq 1) os dados de fluxo, tempo e volume foram utilizados para estimar o parâmetro  $k_J$ , para cada valor fixo de  $n$ . Isto pressupõe que há um único mecanismo dominante de incrustação para cada um dos experimentos de filtração. Conseqüentemente, foi atribuído a  $n$  os valores 0 (torta de filtração), 1 (bloqueio incompleto dos poros), 1,5 (bloqueio interno dos poros) ou 2 (bloqueio completo dos poros). O valor de  $n$  que apresentou o melhor ajuste total foi escolhido para determinar qual o mecanismo dominante, para cada experimento. Para o modelo de Wu foram utilizados os dados de fluxo versus tempo para estimar os valores de  $k_p$  e  $k_f$  na Eq. (8). Para o modelo de Koltuniewicz o parâmetro  $a$  foi estimado, utilizando a equação 9.

Para todos os modelos, o melhor ajuste foi avaliado através do cálculo dos parâmetros que resultaram no valor mais elevado para o coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

## 2.4 Desempenho energética do processo

O custo energético para a degomagem de miscela de óleo bruto de milho não deve ser negligenciado. Segundo Cheryan (1998), o requerimento de energia total é constituído pela energia térmica ( $E_T$ ) necessária para manter a temperatura constante, energia de recirculação ( $E_Q$ ) utilizada gerar turbulência e energia de pressão ( $E_F$ ) que promove a pressão transmembrana. Quando uma única bomba é utilizada para prover a recirculação e a pressão o valor de  $E_F$  pode ser negligenciado, portanto o valor de  $E_Q$  por unidades de volume permeado é expressa pela Equação 10.

$$E_Q = \frac{\Delta P \cdot Q}{J \cdot A_m \cdot \eta} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde  $\Delta P$  é pressão de descarga da bomba,  $Q$  é a vazão,  $J$  é o fluxo de permeado,  $A_m$  é a área de permeação da membrana e  $\eta$  é a eficiência da bomba que foi considerada como 0,85 neste trabalho, para bomba de deslocamento positivo, operando sob as diversas condições operacionais, na unidade piloto.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos resultados e a sua discussão abordarão a modelagem para os experimentos realizados em unidade laboratorial (seção 3.1) e em seguida para escala piloto (seção 3.2). Neste último caso será apresentada complementarmente uma abordagem do ponto de vista energético, conforme descrito no item 2.4.

#### 3.1 Modelagem dos experimentos em escala laboratorial

Esta seção irá abordar a modelagem para os experimentos realizados em escala laboratorial a 2 bar, 40 °C e 300 rpm com as seis membranas descritas na Tabela 1.

A Tabela 2 apresenta as estimativas obtidas para os parâmetros do modelo de Wu (Eq. 8) e o coeficiente de correlação. Já a Tabela 3 fornece os parâmetros e coeficientes de correlação do modelo de Koltuniewicz (Eq. 9) enquanto que a Tabela 4 para o modelo de Field (Eq. 1).

**Tabela 2.** Parâmetros e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do modelo de Wu (Eq. 8) para as diferentes membranas em escala laboratorial.

Membrana	Permeação previa	Modelo de Wu				$R^2$
		$J_0$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$J^*$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$k_p$	$k_f$	
PVDF 50	sim	68,1	20,5	5,32	4,44	93,4
PVDF 30	não	55,9	10,1	3,61	2,11	98,1
CME 0,025	não	76,5	10,2	7,35	3,65	93,6
CME 0,05	não	91,2	18,1	8,08	4,99	94,2
PC 0,05	sim	10,1	1,8	0,78	0,34	98,5
PES 10	não	49,1	9,7	7,41	4,56	93,3
						Média = 95,2

Primeiramente nota-se que, através da média do coeficiente de correlação ( $R^2$ ), o modelo de Field (Eq. 1) apresentou melhor performance em relação aos modelos de Wu e Koltuniewicz. Os valores destes coeficientes de correlação médios foram 97,5, 95,2, 93,8, respectivamente (ver Tabelas 4, 2, e 3). Isto se deveu ao fato do modelo de Field considerar quatro diferentes mecanismos de incrustação, os quais dependem da membrana utilizada (configuração, material e diâmetro de poro), das condições experimentais (pressão, velocidade, temperatura) e das características da concentração da alimentação. Este modelo se apresenta sob quatro equações diferentes, as quais lhe conferem maior flexibilidade.

Através da Tabela 2 verificou-se, de um modo geral, que o modelo de Wu se ajustou bem aos dados experimentais, explicando de 93,4% a 98,5% da ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho. Arnot et al. (2000), utilizou este mesmo modelo na microfiltração de uma emulsão modelo de óleo em água e obtiveram valores de  $k_p$  e  $k_f$  na mesma ordem de grandeza, e com um ajuste menor, em média 91%, que deste trabalho. Wu et al. (1991) obtiveram um melhor ajuste, entretanto estes autores idealizaram este modelo para uma solução modelo de proteína com massa molar conhecida. Verificou-se, ainda, que para todas as membranas estudadas, os valores de  $k_p$  foram maiores que os valores de  $k_f$ , assim a camada polarizada seria o fenômeno de maior impacto no declínio do fluxo de permeado.

O modelo Koltuniewicz pode ser considerado como a aplicação do modelo de Field para  $n = 2$ , portanto considera o mecanismo de bloqueio dos poros da membrana como sendo do tipo completo, que é a forma mais grave de incrustação. Associando o valor de  $a$  apresentado na Tabela 3, observa-se que ele está relacionado com o fluxo inicial. Na maioria dos casos, há uma tendência de que, quanto mais elevado o valor do fluxo inicial, maior é o valor de  $a$ .

**Tabela 3.** Parâmetros e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do modelo de Koltuniewicz (Eq. 9) para as diferentes membranas em escala laboratorial.

Membrana	Permeação previa	Modelo de Koltuniewicz			
		$J_0$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$J^*$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$a$	$R^2$
PVDF 50	sim	66,0	21,1	6,47	92,0
PVDF 30	não	54,0	10,5	3,60	97,1
CME 0,025	não	71,4	10,7	6,50	91,6
CME 0,05	não	85,3	18,5	7,72	92,3
PC 0,05	sim	10,0	1,8	0,88	98,4
PES 10	não	46,4	9,8	7,24	91,6
					Média = 93,8

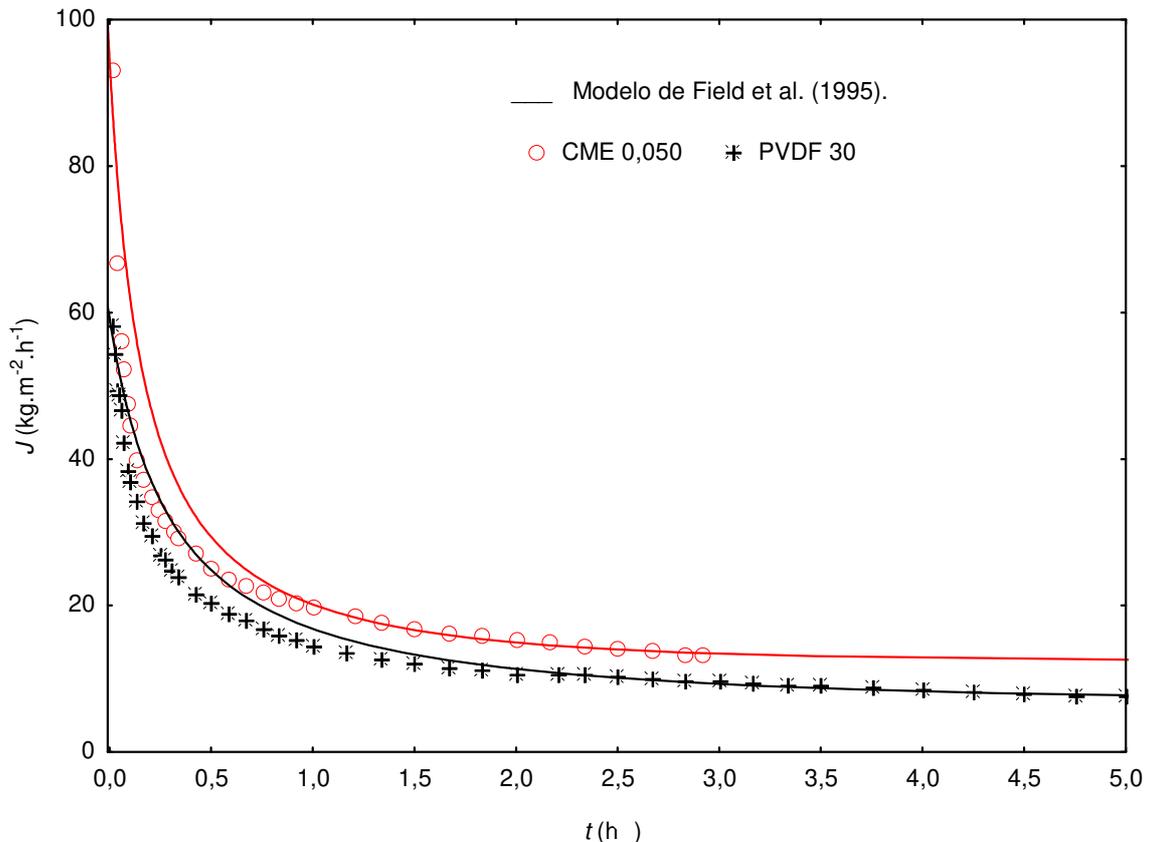
Segundo a abordagem de [Field et al. \(1995\)](#), onde os resultados estão apresentados na Tabela 4, o mecanismo dominante encontrado para filtração em escala laboratorial foi o bloqueio incompleto dos poros ( $n=1$ ) para todas as membranas, com exceção da membrana PC 0,05 onde o bloqueio completo dos poros ( $n=2$ ) controlou o processo. O que foi confirmado pelo baixo fluxo de permeado apesar do elevado diâmetro de poro.

Como  $k_J$  é uma constante cuja unidade de medida varia de acordo com o valor de  $n$  e quanto menor o seu valor mais suave o declínio do fluxo, pode-se inferir que, para o mecanismo de bloqueio incompleto dos poros ( $n=1$ ), a membrana PVDF 30 apresentou menor declínio de fluxo e as membranas CME 0,05 e PES 10 kDa apresentaram tendência a maiores declínio de fluxo, confirmado pelo valor de  $k_J$  (0,066 e 0,070, respectivamente). Isto pode ser observado através das curvas de fluxo apresentadas na Figura 1. Comparando-se mesmo material verifica-se que as membranas com diâmetro de poro menor apresentaram valores de  $k_J$  menor, uma vez que as partículas incrustantes (micelas) entram com maior facilidade em poros maiores, favorecendo a uma queda mais abrupta do fluxo de permeado.

**Tabela 4.** Parâmetros e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do modelo de Field (Eq. 1) para as diferentes membranas em escala laboratorial.

Membrana	Permeação previa	Modelo de Field				$R^2$
		$n$	$J_0$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$J^*$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$k_J$	
PVDF 50	sim	1	66,9	13,0	0,047	95,4
PVDF 30	não	1	45,0	11,7	0,035	97,8
CME 0,025	não	1	75,1	5,4	0,059	98,7
CME 0,05	não	1	94,6	12,4	0,066	97,9
PC 0,05	sim	2	10,0	1,8	0,880	98,4
PES 10	não	1	52,6	6,2	0,070	97,1
Média = 97,5						

Na Figura 1 observa-se que apesar do modelo de Field descrever bem as curvas de permeação ( $R^2 = 97,55\%$ ), verificou-se que para o segundo estágio da curva, conforme descrito por [Marshall e Daufin \(1995\)](#), ocorreu uma maior variação entre os valores experimentais e preditos pelo modelo. Para o primeiro e terceiro estágios houve uma boa concordância entre eles.



**Figura 1.** Dados de fluxo para a membrana CME 0,05 e PVDF 30, a 40°C, 2bar e 300rpm. As linhas representam o modelo de Field, com os parâmetros e correlação da Tabela 4.

### 3.2 Modelagem dos experimentos em escala piloto.

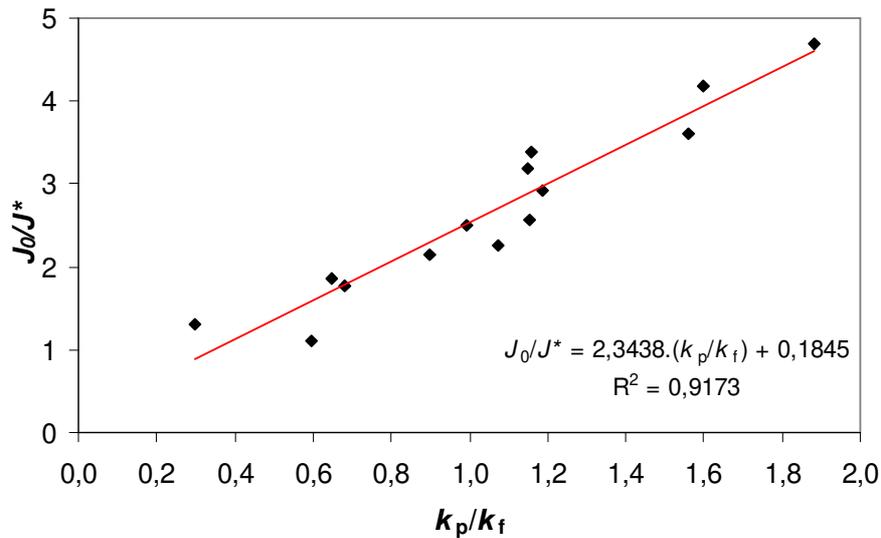
Este item abordará a modelagem dos experimentos realizados com a membrana PVDF 50 kDa em escala piloto, onde variou-se a pressão transmembrana (0,5 a 3 bar) e velocidade tangencial (1 a 6 m/s), a descrição das condições experimentais estão apresentadas na Tabela 1 do Capítulo 4. Dentre todas as membranas testadas esta apresentou o melhor desempenho em relação aos parâmetros fluxo de permeado e retenção de fosfolipídios. A Tabela 5 apresenta as estimativas dos parâmetros do modelo de Wu (Eq. 8) e o coeficiente de correlação, a Tabela 6 e 7 fornece estas informações para os modelos de Koltuniewicz (Eq. 9) e Field (Eq. 1), respectivamente.

Para o conjunto de experimentos em escala piloto, o modelo de Field (Eq. 1) novamente apresentou melhor ajuste, pelas mesmas razões discutidas no item anterior. Os coeficientes de correlação médios apresentaram os valores de 98,3 para Field, 97,2 para o modelo de Wu e 96,3 para Koltuniewicz (ver Tabelas 5, 6, e 7).

Em baixas velocidades ( $v \leq 2\text{m/s}$ )  $k_p$  teve maior influência sobre o declínio do fluxo de permeado, tendo seu valor maior que  $k_f$ . Com exceção dos experimentos P1,5v2 e P3v2, verificou-se que, quando a relação  $k_p/k_f$  é maior que 1, ocorreu uma tendência que resultou em menores fluxos finais e com maiores relação de declínio ( $J_0/J^*$ ), conforme pode ser verificado na Tabela 5 e na Figura 2. Quando a relação  $k_p/k_f$  foi menor que 1, houve uma tendência inversa, ocorrendo menores relações de declínio além de resultar em melhores fluxos, exceto para o experimento P2v4. Através da equação apresentada na Figura2, verifica-se que a relação  $k_p/k_f$  apresentou boa relação com o declínio de fluxo ( $J_0/J^*$ ).

**Tabela 5.** Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e parâmetros do modelo de Wu (Eq. 8) para a membrana PVDF 50 kDa em filtração tangencial.

Experimento	Modelo de Wu				$R^2$
	$J_0$ ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	$J^*$ ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	$k_p$	$k_f$	
P1 v1	105,1	33,3	13,05	11,36	95,0
P2 v1	461,7	70,3	49,26	26,18	98,0
P3 v1	217,9	68,9	24,72	21,47	98,5
P0,5 v2	79,3	24,8	13,41	11,56	93,1
P1 v2	168,1	34,0	28,66	17,92	97,0
P1,5 v2	170,8	89,2	9,71	14,96	98,0
P2 v2	213,0	64,9	22,83	19,21	97,7
P2,5 v2	372,9	78,4	41,88	26,86	98,2
P3 v2	165,5	122,9	5,36	18,03	97,5
P1 v3	154,5	57,2	21,03	21,16	95,5
P2 v3	250,4	126,9	17,42	25,63	98,8
P1 v4	269,9	109,8	21,14	23,48	99,0
P2 v4	398,5	136,1	39,22	36,50	98,5
P1 v6	129,3	112,3	0,16	0,27	96,4
					Média = 97,2



**Figura 2.** Valores da relação  $J_0/J^*$  calculada versus  $k_p/k_f$  estimados pelo modelo de Wu et al. (1991).

A aplicação do modelo de Koltuniewicz aos dados da da degomagem por UF permitiu observar que a taxa de declínio, representado pelo parâmetro,  $a$ , diminui para a condição de baixa velocidade ( $v \leq 2\text{m/s}$ ), conforme pode ser visto na Tabela 6, exeto para os experimentos P2v1e P2,5v2. Nestas condições, o fluxo inicial apresentou tendência de estabilização, porque a força de cisalhamento, sob efeito de uma turbulência insuficiente para promover alta remoção das partículas, provavelmente, aumentou a concentração de micela (aglomerados de fosfolipídios) na superfície da membrana e rapidamente ocorreu a formação da camada polarizada. Com o aumento da pressão transmembrana, para uma velocidade fixa, tem-se a tendência de formação da camada polarizada mais compacta (Cheryan, 1998), de forma que o valor de  $a$  tende a aumentar. Tendências semelhantes foram encontradas por Arnot et al. (2000), que utilizaram este modelo para prever o declínio de fluxo de emulsão modelo de óleo em água (1000 ppm), utilizando membranas de microfiltração.

**Tabela 6.** Parâmetros e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do modelo de Koltuniewicz (Eq. 9) para a membrana PVDF 50 kDa em filtração tangencial.

Experimento	Modelo de Koltuniewicz			
	$J_0$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$J^*$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$a$	$R^2$
P1 v1	100,8	33,9	15,55	93,6
P2 v1	417,6	72,8	42,84	96,6
P3 v1	204,7	69,4	28,62	97,7
P0,5 v2	75,5	25,2	15,58	91,5
P1 v2	158,7	35,0	28,58	95,8
P1,5 v2	167,8	89,7	17,80	97,4
P2 v2	203,1	66,1	26,55	96,7
P2,5 v2	344,1	80,4	40,38	97,0
P3 v2	245,0	127,6	30,60	98,4
P1 v3	148,3	57,7	27,44	94,3
P2 v3	245,0	127,6	30,60	98,4
P1 v4	261,5	111,0	29,95	98,5
P2 v4	375,9	137,2	47,06	97,9
P1 v6	124,0	68,0	0,25	93,8
				Média = 96,3

Observando a Tabela 7, que apresenta os resultados do modelo de Field, verificou-se que o mecanismo de incrustação dominante para velocidades abaixo de 2m/s foi o da torta de filtração ( $n=0$ ), uma vez que a turbulência foi insuficiente para remover as partículas da superfície da membrana, assim o efeito da pressão é edivenciado, e pode ser intensificado em pressões mais elevadas. Para este mecanismo a menor taxa de declínio ( $k_j$ ) foi verificada para os experimentos operados com velocidade igual a 1m/s (Figura 3).

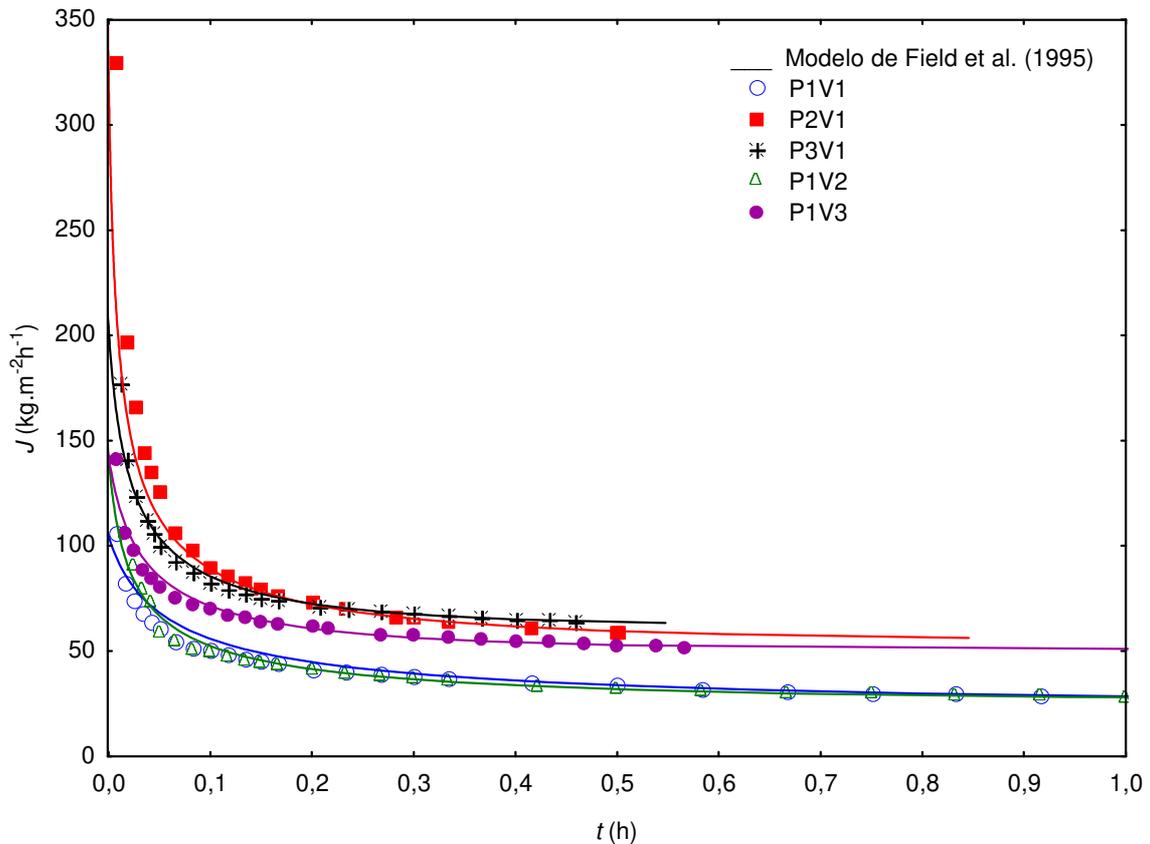
Em condições onde as velocidades foram maiores que 2 m/s, os mecanismos de incrustação dominantes foram o de bloqueio incompleto ( $n = 1$ ) e o bloqueio completo ( $n = 2$ ). À medida que o aumento da velocidade ocasiona maior turbulência, a camada polarizada se torna mais fina e as partículas incrustantes podem entrar no interior da membrana. O aumento da pressão transmembrana empurra as partículas contra a membrana e compacta a camada polarizada, facilitando o bloqueio os poros da

membrana. Estes resultados corroboram os resultados encontrados para o modelo de Wu, demonstrando que as constantes  $k_p$  e  $K_f$  demonstram ter significado físico.

Na Figura 3 observa-se que o modelo de Field descreve muito bem as curvas de permeação como um todo, em particular no segundo estágio, conforme Marshall e Daufin (1995), quando os modelos, em geral, apresentam consideráveis desvios entre os valores experimentais e os estimados.

**Tabela 7.** Coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e parâmetros do modelo de Field (Eq. 1) para a membrana PVDF 50 kDa em filtração tangencial.

Experimento	$n$	Modelo de Field			
		$J_0$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$J^*$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$k_J$	$R^2$
P1 v1	0	104,7	24,2	0,0018	99,2
P2 v1	0	326,0	55,0	0,0011	98,9
P3 v1	0	204,9	61,4	0,0013	99,2
P0,5 v2	0	84,0	19,7	0,0040	98,6
P1 v2	0	142,5	25,9	0,0025	99,1
P1,5 v2	1	165,4	84,0	0,0865	98,2
P2 v2	1	190,4	56,8	0,1182	98,7
P2,5 v2	1	284,1	67,0	0,1191	98,6
P3 v2	2	245,0	127,6	30,60	98,4
P1 v3	0	143,0	50,8	0,0017	98,3
P2 v3	2	245,0	127,6	30,60	98,4
P1 v4	2	261,5	111,0	29,95	98,5
P2 v4	1	308,5	127,0	0,1200	98,1
P1 v6	1	125,1	67,3	0,0019	94,6
					Média =98,3



**Figura 3.** Dados de fluxo para a membrana PVDF 30, a 40°C e velocidade de 1m/s. As linhas representam o modelo de Field, com os parâmetros e correlação da Tabela 7.

### 3.2.1 Desempenho energética do processo

A energia consumida durante a UF de miscela de óleo de milho na configuração do tipo superfície plana utilizada nestes experimentos em diferentes condições experimentais estão apresentadas na Tabela 8. Para o seu cálculo foi utilizada a Equação 10.

**Tabela 8.** Comparação da energia consumida para as várias condições experimentais.

Experimento	$\Delta P$ (bar)	Vazão (L h <sup>-1</sup> )	$J_{Lim}$ (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$E_Q$ (10 <sup>3</sup> kJ/m <sup>3</sup> )
P1 v1	1,05	500	28,20	113,3
P2 v1	2,10	500	58,82	108,6
P3 v1	2,03	500	64,15	96,3
P0,5 v2	0,60	1050	20,41	187,8
P1 v2	1,10	1050	27,31	257,3
P1,5 v2	1,56	1050	85,18	117,0
P2 v2	2,05	1050	58,01	225,8
P2,5 v2	2,50	1050	68,46	233,3
P3 v2	3,05	1050	120,92	161,1
P1 v3	1,15	1550	51,98	208,6
P2 v3	2,10	1550	123,02	161,0
P1 v4	1,15	2050	68,24	210,2
P2 v4	2,15	2050	128,69	208,4
P1 v6	1,30	3100	104,68	234,2

Observa-se que os gastos energéticos foram, em geral, mais elevados para as maiores vazões, enquanto que a pressão apresentou comportamento contrário, ou seja, aumentando-se a pressão diminuiu o gasto energético. [Constenla et al. \(1997\)](#) estudaram o desempenho energética da clarificação de suco de maçã em membranas capilares (MMC de 30, 50 e 100 kDa) de ultrafiltração, e encontraram valores de  $E_Q$  médio de 2412 kJ/m<sup>3</sup>, variando a velocidade, a pressão, e a presença ou ausência de tratamento enzimático. O valor médio encontrado neste trabalho foi de 180,2 10<sup>3</sup>kJ/m<sup>3</sup>, sendo 75 vezes maior que o valor encontrado por [Constenla et al. \(1997\)](#). [Cheryan \(1998\)](#) constatou que ultrafiltrações em membranas com configuração quadro e placa e tubular consomem de 10 a 100 vezes mais energia por unidade de volume permeado que membranas capilares. Portanto, os valores encontrados são compatíveis com os da literatura.

#### 4 CONCLUSÕES

Para ambas unidades, laboratorial e piloto, o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o de [Field et al. \(1995\)](#) que foi capaz de prever o mecanismo de incrustação envolvido ( $R^2 = 97,5$  e  $98,3$ , respectivamente). Nos experimentos conduzidos em escala

laboratorial, o mecanismo bloqueio incompleto ( $n = 1$ ) dos poros controlou os processos. Em escala piloto para a membrana PVDF 50, em baixas velocidades a formação de torta de filtração ( $n = 0$ ) dominou a ultrafiltração, já para velocidades elevadas o bloqueio incompleto ( $n = 1$ ) e completo ( $n = 2$ ) descreveram melhor as curvas de permeado, pois houve incrustação parcial e intensa, respectivamente, dos poros da membrana. O modelo de Wu obteve bom ajuste médio (95,2 e 97,2) e a relação  $k_p/k_f$  apresentou relação linear com o declínio de fluxo ( $J_0/J^*$ ). O modelo de Koltuniewicz obteve menor coeficiente médio de correlação (93,8 e 96,3), pois somente supõe o mecanismo de torta de filtração. O valor médio da eficiência energética foi de  $180,2 \text{ 10}^3 \text{ kJ/m}^3$ , compatível com a literatura.

## REFERÊNCIAS

- Arnot, T. C., Field, R. W., Koltuniewicz, A. B. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions: Part II. Mechanisms and modelling of flux decline. **Journal of Membrane Science**, 169, 1-15, 2000.
- Cheryan, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co, 1998. 517p.
- Constenla, D.T., Lozano, J.E> Hollow fibre Ultrafiltration of apple juice: Macroscopic approach. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**. 30, 373-378, 1997.
- Field, R. W., Wu, D., Howel, J. A., Gupta, B. B., Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, 100, 250-272, 1995.
- Hafidi, A., Pioch, D., Ajana, H. Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, 6, 203-212, 2005.
- Hermia, J. Constant pressure blocking filtration laws. Application to power-law non-newtonian fluids. **Trans. Ind. Chem. Eng.**, 60, 107-118, 1982.
- Kim, I. C.; Kim, J. H.; Lee, K. H.; Tak, T. M. Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 205, n. 1-2, p 113-123, 2002.
- Koltuniewicz, A.B., Predicting permeate flux in ultrafiltration on the basis of surface renewal concept. **Journal of Membrane Science**. 68, 107-118, 1992.
- Lin, L.; Rhee, K. C.; Koseoglu, S. S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. **Journal of Membrane Science**, 134, 101-108, 1997.
- Marshall, A. D; Daufin, G. (1995). Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes. International Dairy Federation, 8-29.
- Ochoa, N.; Pagliero, C.; Marchese, J.; Mattea, M. Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, 23, 417-422, 2001.

Pagliero C., Mattea M., Ochoa N., Marchese J. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil, **Journal of Food Engineering**, 78, pp. 194–197, 2007.

Pagliero, C.; Ochoa, N.; Marchese, J.; Mattea, M. Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 78, 793-796, 2001.

Souza, M.P., Petrus, J.C.C., Gonçalves, L.A.G., Viotto, L.A. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, 86, 557-564, 2008.

Subramanian, R.; Ichikawa, S.; Nakajima, M.; Kimura, T. Maekawa, T. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetables oils. **European Journal Lipid Science Technology**, 103, 93-97, 2001a.

Wu, D., Howell, J.A., Turner, N.M., A new method for modelling the time-dependence of permeation flux in ultrafiltration. **Food and Bioprocess Processing**. 69, 77–82 1991.



## CONCLUSÕES GERAIS

- Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciaram o comportamento hidrofóbico das membranas comerciais de PVDF com massa molar de corte de 30 kDa e CME com diâmetro de 0,025 e 0,050  $\mu\text{m}$ , sendo que o perfil menos hidrofóbico foi verificado para as membranas PES 10 kDa e PC 0,050  $\mu\text{m}$ , a membrana PVDF 50 kDa apresentou-se hidrofílica.
- Todas as membranas estudadas mostraram-se passíveis de aplicação em meio de hexano, uma vez que se apresentaram inertes a este solvente, podendo contribuir sobremaneira para a aplicação da tecnologia de membranas na área de óleos vegetais comestíveis.
- Nos experimentos de degomagem de ultrafiltração em escala laboratorial de miscela de óleo bruto de milho com as membranas poliméricas planas comerciais de PVDF 30 e 50 kDa, CME 0,025 e 0,05  $\mu\text{m}$ , PC 0,05  $\mu\text{m}$  e PES 10 kDa, verificou-se que todas mostraram-se eficientes quanto à retenção de fosfolipídios, porém com fluxos de permedo baixos.
- Dentre todas as membranas estudadas, a membrana de PVDF 50 kDa apresentou o melhor desempenho em termos de fluxo de permedo e retenção de fosfolipídios.
- Foram verificados o efeito negativo da pressão e da temperatura sobre a retenção de fosfolipídios e positivo sobre o fluxo de permedo no estudo de degomagem em escala laboratorial com a a membrana de PVDF 50 kDa.
- Verificou-se bom desempenho da membrana polimérica PVDF 50 kDa na degomagem em escala piloto de miscela de óleo bruto de milho. Os fluxos de permedo variaram entre 20,4 e 128,7  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , com a retenção de fosfolipídios alcançando 97,1%, enquanto que o conteúdo de fósforo no permedo variou entre 5,0 e 26,8  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .
- A velocidade tangencial e pressão transmembrana (PTM) influenciaram positivamente a ultrafiltração de miscela de óleo de milho e, na faixa estudada, verifica-se que a PTM não atingiu o Fluxo Limite.
- Verificou-se que a resistência de maior contribuição foi a camada polarizada (66% em média), evidenciando o seu controle sobre o processo de ultrafiltração. Em média 76,3% da incrustação pode ser removida com o procedimento de limpeza. A

resistência proporcionada pela incrustação aumentou com a pressão e diminuiu com o aumento da velocidade. Para a condição de PTM de 1 bar e velocidade de  $6 \text{ m.s}^{-1}$  foi alcançado 94,7 % de recuperação do fluxo original com hexano puro.

- Para ambas unidades, laboratorial e piloto, o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o de Field et al. (1995). Para os experimentos conduzidos em escala laboratorial o mecanismo bloqueio incompleto ( $n = 1$ ) dos poros controlou os processos. Em escala piloto com baixas velocidades prevaleceu o mecanismo da torta de filtração ( $n = 0$ ), já para velocidades elevadas foi o bloqueio incompleto ( $n=1$ ) e completo ( $n = 2$ ) descreveram melhor as curvas de permeado, pois houve incrustação parcial e intensa, respectivamente, dos poros da membrana.
- O modelo de Wu et al. (1991) obteve, em média, bom ajuste e a relação  $k_p/k_f$  apresentou relação linear com o declínio de fluxo ( $J_0/J^*$ ).
- O modelo de Koltuniewicz (1992) obteve menor coeficiente de correlação, pois somente supõe o mecanismo de torta de filtração.
- O valor médio da eficiência energética foi de  $180,2 \cdot 10^3 \text{ kJ/m}^3$ , valor compatível com a literatura.

