

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**SEPARAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA DE *n*-BUTANO E DE GÁS
LIQUEFEITO DE PETRÓLEO (GLP) PRESSURIZADOS UTILIZANDO
PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS**

ZULEICA NOVELLO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI – Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM
2011

SEPARAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA DE n-BUTANO E DE GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO (GLP) PRESSURIZADOS UTILIZANDO PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

ZULEICA NOVELLO

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Marco Di Luccio, D.Sc.
(Orientador)

José Vladimir de Oliveira, D.Sc.
(Orientador)

Rogério Marcos Dallago, D.Sc.

Isabel Cristina Tessaro, D.Sc.

Erechim, Março de 2011.

*Dedico aos meus pais, Dirceu e Reni,
pela educação, amor,
rumo da minha vida,
ajuda e pela confiança!*

Muito obrigada!

*Ao meu amado Rodrigo,
por todo amor, compreensão e confiança,
pelo apoio incondicional.
A minha razão de viver Maria Eduarda
pelo novo valor que me deu à vida
dedico.*

*A ciência humana de maneira
nenhuma nega a existência de Deus.
Quando considero quantas e quão
maravilhosas coisas o homem
compreende, pesquisa e consegue
realizar, então reconheço claramente
que o espírito humano é obra de
Deus, e a mais notável."*

Galileu Galilei

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua presença constante na realização deste sonho, pela oportunidade, benção e pela minha existência.

Agradeço a meu irmão, minha cunhada e minhas lindas afilhadas pelo apoio, incentivo, pela amizade e compreensão, e pelas caronas.

Agradeço a toda a minha família dos mais próximos aos mais distantes de localização todos moram no meu coração.

Aos meus orientadores Marco Di Luccio e José Vladimir de Oliveira pelas valiosas sugestões dadas durante a realização deste trabalho e também agradeço pelo carinho e atenção e pela confiança.

A Marcus Tres pela disponibilidade em me ajudar, colaboração para desenvolvimento deste trabalho.

A bolsista de iniciação científica Jéssica Racoski pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas críticas e sugestões tão importantes para o enriquecimento deste trabalho e do meu conhecimento.

Às amigas Simone, Rosa, Gabriela, Juliana pela amizade, pela ajuda, pelos bons momentos de descontração, pelo carinho e incentivo. Adoro vocês!

A todos os amigos que foram surgindo no Laboratório de Termodinâmica pela amizade, pelo companheirismo e pelos momentos de descontração que passamos juntos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, especialmente à Andréia, secretária do programa, que sempre me ajudou quando precisei.

A URI – Campus de Erechim pela estrutura tanto física como profissional disponibilizada aos alunos do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

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!

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.1.1 Objetivos Específicos	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 SOJA.....	3
2.1.1 Óleo de Soja.....	5
2.1.2 Extração do Óleo de Soja	6
2.1.3 Extração por Solvente	7
2.1.4 Refino de Óleos Vegetais.....	9
2.1.5 Degomagem	11
2.1.6 Neutralização	12
2.1.7 Clarificação.....	12
2.1.8 Desodorização	13
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	13
2.2.1 Classificação dos Processos de Separação com Membrana.....	15
2.3 CARACTERÍSTICAS DO PROCESSOS DE SEPARAÇÕES COM MEMBRANAS.....	17
2.3.1 Filtração Convencional (Escoamento Perpendicular) e em Escoamento Tangencial	17
2.3.2 Características das Membranas	18
2.4 NANOFILTRAÇÃO	19
2.5 ULTRAFILTRAÇÃO	22
2.6 FATORES LIMITANTES DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE MEMBRANAS	24
2.6.1 Polarização de Concentração	24
2.6.2 Incrustações (<i>Fouling</i>).....	25
2.6.3 Fatores Operacionais	26
2.6.4 Processo da Limpeza da Membrana	26
2.7 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS APLICADA AOS ÓLEOS VEGETAIS	27
2.8 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS UTILIZANDO GASES PRESSURIZADOS.....	31
2.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 ESTUDO DA DESSORÇÃO DE GASES EM ÓLEO DE SOJA.....	35
3.1.1 Especificações dos Materiais	35
3.1.2 Descrição do Aparato Experimental.....	35
3.1.3 Método.....	39

3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	40
3.2.1 Especificações dos Materiais	40
3.2.2 Descrição do Aparato Experimental.....	42
3.2.3 Método.....	47
3.2.4 Parâmetros utilizados para acompanhamento.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 DESSORÇÃO DO ÓLEO DE SOJA/<i>n</i>-BUTANO E ÓLEO DE SOJA/PROPANO	50
4.1.1 Dessorção de óleo de soja com <i>n</i> -butano.....	50
4.1.2 Dessorção de óleo de soja com propano.....	53
4.2 SEPARAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA/<i>n</i>-BUTANO E ÓLEO DE SOJA/GLP POR MEMBRANAS.	56
4.2.1 Resultados da separação de membranas de óleo de soja/ <i>n</i> -butano	56
4.2.2 Resultados da Separação com Membrana de Óleo de Soja/GLP	70
6 CONCLUSÕES	80
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
ANEXO	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Apresenta dados do consumo mundial de soja (toneladas) para os principais países consumidores (USDA, 2011).....	4
Figura 2. Apresenta dados do consumo mundial de óleo de soja em toneladas nos principais países consumidores (USDA, 2011).....	5
Figura 3. Fluxograma das etapas de refino físico e químico de óleos vegetais (RIBEIRO, 2005).....	10
Figura 4. Comparação esquemática entre Filtração Convencional (Fluxo Perpendicular) e a Filtração em Escoamento Tangencial ou Filtração Tangencial (HABERT <i>et al.</i> , 2006)	17
Figura 5. Fluxograma do diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para realizar os experimentos de dessorção.	36
Figura 6. Fotografia da célula utilizada para a realização dos experimentos de dessorção.	37
Figura 7. Fotografia geral da unidade de alimentação da célula usada para a realização dos testes de dessorção.	37
Figura 8. Fotografia da unidade de dessorção e do sistema de aquisição de imagens para os teste de dessorção.	38
Figura 9. Fluxograma do diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para a realização dos experimentos de separação com membranas.	44
Figura 10. Fotografia geral da unidade de separação com membranas.	45
Figura 11. Fotografia do módulo de separação com membranas, os rotômetros e os frascos coletores.	45
Figura 12. Fotografia geral da unidade de separação com membrana com gás GLP.	46
Figura 13. Vista geral do módulo de permeação. a) Parte superior do módulo, b) parte inferior do módulo, c) disco suporte da membrana.	46
Figura 14. Dessorção de <i>n</i> -butano da mistura óleo de soja/ <i>n</i> -butano à temperatura ambiente (20°C) e pressão atmosférica nas concentrações de: a) 1% (m/m); b) 2,5% (m/m); c) 5% (m/m); d) 7,5% (m/m); e) 10% (m/m).....	51
Figura 16. Constantes da taxa de dessorção versus agitação da mistura de óleo de soja com <i>n</i> -butano.....	53
Figura 17. Dessorção de propano da mistura óleo de soja/propano à temperatura ambiente (20°C) e pressão atmosférica na concentração de: a) 1% (m/m); b) 2,5% (m/m); c) 5% (m/m); d) 7,5% (m/m); e) 10% (m/m).....	54
Figura 19. Constantes da taxa de dessorção versus agitação da mistura de óleo de soja com propano.	56
Figura 20. Fluxos de óleo e Retenção de óleo para membrana Sepa PT – 5 kDa: razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:3 (m/m).....	57
Figura 21. Fluxos de óleo e Retenção de óleo para membrana Sepa PT – 5 kDa: razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:3 (m/m).....	58

Figura 22. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GM (4 kDa): razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:1 e 1:3 (m/m).....	59
Figura 23. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GM (4 kDa): razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:1 e 1:3 (m/m).....	60
Figura 24. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GM (4 kDa): razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:1 e 1:3 (m/m).....	61
Figura 25. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GH (1 kDa): razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:3 (m/m).....	62
Figura 26. Fluxos e retenções de óleo para a membrana (a) Sepa HL e (b) Sepa DK. Razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:3 (m/m).	63
Figura 27 Correlação de todos os resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos nos experimentos realizados com a membrana Sepa PT (5 kDa) com <i>n</i> -butano.	64
Figura 28 Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa GM (4 kDa) com <i>n</i> -butano.....	64
Figura 29 Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa GH (1 kDa) com <i>n</i> -butano.	65
Figura 30 Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa HL (98%MgSO ₄) com <i>n</i> -butano.....	65
Figura 31 Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa DK (98%MgSO ₄) com <i>n</i> -butano.	66
Figura 32 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão na alimentação e à pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa PT (5kDa) com <i>n</i> -butano.	66
Figura 33 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão na alimentação e pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa GM (4kDa) com <i>n</i> -butano.....	67
Figura 34 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e à pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa GH (1kDa) com <i>n</i> -butano.....	67
Figura 35 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e à pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa HL (98% MgSO ₄) com <i>n</i> -butano.....	68
Figura 36 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação a pressão de alimentação e à pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa DK (98% MgSO ₄) com <i>n</i> -butano.....	68
Figura 37. Fluxos e retenções de óleo para membrana Sepa GM (4 kDa): razão óleo/GLP na alimentação de 1:3 (m/m).....	71
Figura 38. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GH (1 kDa): razão óleo/GLP na alimentação de 1:3 (m/m).....	72

Figura 39. Fluxos e retenções de óleo para a membrana (a) Sepa HL e (b) Sepa DK. Razão óleo/GLP na alimentação de 1:3 (m/m).....	73
Figura 40. Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa GM (4 kDa) com GLP.	74
Figura 41 Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa GH (1 kDa) com GLP.	75
Figura 42. Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa HL (98%MgSO ₄) com GLP.....	75
Figura 43. Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa DK (98%MgSO ₄) com GLP.	76
Figura 45. Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa GH (1kDa) com GLP.....	77
Figura 46. Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa HL (98% MgSO ₄) com <i>n</i> -butano.....	78
Figura 47. Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa DK (98% MgSO ₄) com GLP.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processos de separação com membranas aplicáveis à retenção de micro-organismos e algumas moléculas.....	14
Tabela 2. Características e aplicações dos processos de separação por membranas.....	16
Tabela 3. Parâmetros utilizados para a realização dos experimentos de dessorção usando a mistura óleo de soja/n-butano.....	38
Tabela 4. Parâmetros utilizados para a realização dos experimentos de dessorção na mistura de óleode soja/propano.....	39
Tabela 5. Massa específica das substâncias utilizadas nos experimentos de dessorção.....	39
Tabela 6. Especificações das membranas utilizadas na realização deste trabalho.....	41
Tabela 7. Composição média do GLP.....	42
Tabela 8. Apresenta as condições de operação usadas para a realização dos experimentos de separação com membranas para cada membrana testada.....	49
Tabela 9. Retenção de óleo e fluxos permeados de óleo de soja, obtidos para o sistema óleo de soja /n-butano: razão de alimentação de 1:3 (m/m) em membranas tratadas com etanol.....	69
Tabela 10. Retenção e fluxos permeados de óleo de soja, obtidos para o sistema óleo de soja /n-butano: razão de alimentação de 1:3 (m/m) em membranas tratadas com n-propanol.....	70
Tabela 11. Retenção de óleo e fluxos de permeados de óleo de soja /GLP: razão de alimentação de 1:3 (m/m).....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

R = Retenção (%);
Jp = Fluxo de Permeado ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$);
PTM = Pressão Transmembrana (bar);
PSM = Processo de Separação com Membranas;
Da = Dalton;
kDa = Kilo Dalton;
Pa = Pascal;
MPa = Mega Pascal;
CO₂ = Dióxido de Carbono;
CO₂SC= Dióxido de Carbono Supercrítico;
SCF = Fluido supercrítico;
PVDF = Polivinilideno Difluorido;
PES = Poliétersulfona;
PSF = Polisulfona;
APA= Poliamida Aromática;
ZrO₂ = Óxido de Zircônia;
PVA = Polivinil álcool;
MWCO = *Molecular Weight Cut-Off* (Massa Molar de Corte);
MM = Massa molecular ($\text{g}\cdot\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$);
m/m = Razão Mássica ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$);
nm= nanômetro;
 μm = micrometro;
 δ = Parâmetro de Solubilidade;
UF = Ultrafiltração;
NF = Nanofiltração;
MF = Microfiltração;
OI = Osmose Inversa;
PL= Fosfolípidos;
rpm = Rotação por minuto;
FFA= ácidos Graxos livres;
NaOH= Hidróxido de sódio;
GLP= Gás liquefeito de petróleo;
MgSO₄= Hidróxido de Magnésio;
DSC = Diferencial de varredura calorimétrica;
FTIR = Infravermelho por transformada de Fourier;
MEV-EDS = Microscópio eletrônico de varredura - espectrometria de energia dispersiva de raios-x.

RESUMO

A aplicação da tecnologia de membranas como método de separação, concentração e purificação de diversos compostos está largamente difundida nos processos industriais de um modo geral, incluindo a indústria de alimentos. A utilização de membranas permite a produção de óleos vegetais de qualidade superior, indo de encontro aos anseios do mercado, e de forma ecologicamente correta, com a diminuição do impacto ambiental pela menor produção de efluentes e racionalização da água, um recurso natural cada vez mais escasso. A extração de óleos vegetais com fluidos comprimidos, como o n-butano e o gás liquefeito de petróleo, pode ser uma tecnologia atraente devido à possibilidade de operação em temperaturas amenas, à possibilidade de mudança na seletividade do processo, por ajuste da pressão, e portanto do poder solvente e também fácil recuperação dos gases. Uma das desvantagens do uso de gases comprimidos na extração de óleos vegetais é a necessidade de uma etapa de recompressão do gás, visando o reaproveitamento deste solvente. Os processos de separação com membranas podem ser aplicados no processo visando a separação do gás pressurizado do óleo vegetal sem a necessidade de descompressão do gás, podendo este ser reintroduzido no processo de extração. Neste contexto, este trabalho investigou a separação das misturas de óleo de soja/n-butano e óleo de soja/gás liquefeito de petróleo (GLP), utilizando membranas de nano e ultrafiltração. Misturas de óleo de soja/n-butano e óleo de soja/GLP nas razões mássicas de 1:3 (m/m) foram continuamente alimentadas em um módulo circular, sem reciclo das correntes. Foram avaliados os efeitos da pressão de alimentação (10, 20 e 30 bar), da diferença de pressão transmembrana (1, 5 e 10 bar), e do pré-tratamento em etanol e 1-propanol sobre o fluxo e retenção de óleo. Foram investigados também os dados de dessorção para um sistema composto de óleo de soja/n-butano e óleo de soja/propano. Os experimentos de dessorção mostraram que a dessorção do gás é mais rápida no sistema óleo/propano do que no sistema óleo/n-butano, devido à menor solubilidade do óleo em propano. Para uma dessorção efetiva do n-butano foi necessária a agitação do sistema. As membranas que apresentaram melhor desempenho (maior retenção de óleo aliada a maior fluxo de permeado) foram as membranas Sepa GM (4 kDa) e Sepa HL (98%MgSO₄), condicionadas previamente com etanol. A membrana Sepa GM apresentou retenção de óleo de 95 a 99%, fluxo de óleo de 5,4 a 121,9 g/m²h, e a membrana Sepa HL apresentou retenção de óleo de 83 a 97%, e fluxo de óleo de 110 a 673,2 g/m²h. O pré-tratamento com 1-propanol não levou à melhoria no fluxo de permeado. Na maioria das condições experimentais estudadas foi observada incrustação das membranas. Para os ensaios realizados com GLP foi observada uma mudança no comportamento de fluxos e retenções, devido à variação na composição do gás. O processo de separação com membranas utilizando gases pressurizados provou ser uma promissora alternativa para aplicação na área de obtenção de óleos vegetais.

Palavras chaves: ultrafiltração, nanofiltração, gases pressurizados, dessorção, processo de separação, óleo de soja.

ABSTRACT

The application of membrane technology as a method of separation, concentration and purification of various compounds is widespread in industrial processes in general, including the food industry. The use of membranes allows the production of vegetable oils of superior quality, meeting the aspirations of the market, and an ecologically correct manner, with reduced environmental impact by producing less waste and water rationing, a natural resource more scarce. The extraction of vegetable oils with compressed fluids, such as n-butane and liquefied petroleum gas, can be a compelling technology because of the possibility of operating in temperatures, the possibility of change in the selectivity of the process by adjusting the pressure, and therefore the solvent power and also easy recovery of the gases. One of the disadvantages of using compressed gases in the extraction of vegetable oils is a need for recompression of the gas phase, aiming at the reuse of solvent. The membrane separation processes can be applied in the separation process to the pressurized gas vegetable oil without the need for gas decompression, which can be reintroduced into the extraction process. In this context, this study investigated the separation of mixtures of soybean oil / n-butane and soybean oil / gas liquefied petroleum gas (LPG) using nano-and ultrafiltration membranes. Mixtures of soybean oil / n-butane and soybean oil / LPG mass in the reasons of 1:3 (m / m) were continuously fed into a circular module without recycle of the currents. The effect of supply pressure (10, 20 and 30 bar), transmembrane pressure difference (1, 5 and 10 bar), and pre-treatment in ethanol and 1-propanol on the flux and oil retention. We also investigated the desorption data for a system composed of soybean oil / n-butane and soybean oil / propane. The desorption experiments showed that the desorption of gas is faster in the system oil / propane system in which oil / n-butane due to lower oil solubility in propane. For an effective desorption of n-butane was necessary to shake the system. The membranes showed better performance (higher oil retention combined with higher permeate flux) membranes were Sepa GM (4 kDa) and Sepa HL (98% MgSO₄), previously conditioned with ethanol. The membrane presented Sepa GM oil retention from 95 to 99%, oil flow from 5.4 to 121.9 g/m²h, Sepa and the membrane retention of oil HL showed 83 to 97%, and oil flow of 110 to 673.2 g/m²h. Pre-treatment with 1-propanol did not lead to improvement in permeate flux. Most of the experimental conditions studied membrane fouling was observed. For tests performed with LPG was observed a change in the behavior of flows and retention, due to variation in gas composition. The membrane separation process using pressurized gases proved to be a promising alternative for application in the area of obtaining vegetable oils.

Keywords: ultrafiltration, nanofiltration, pressurized gases, desorption, separation process, soybean oil.

1 INTRODUÇÃO

A aplicação da tecnologia de membranas em óleos vegetais é voltada à recuperação de hexano da micela gerada no processo de extração, degomagem de óleo bruto e etapas posteriores de refino, como a desacidificação e clarificação, que podem ser feitas por ultrafiltração e nanofiltração. O hexano pode levar a um aumento do fluxo de permeado e, conseqüentemente, a viabilidade da filtração por membranas é aumentada. No entanto, o desenvolvimento desta alternativa tecnológica é dependente da estabilidade química e resistência mecânica das membranas. A maioria das membranas utilizadas são poliméricas e devem ser adequadas às diversas exigências de separação (Araki *et al.*, 2010).

Apesar de um maior investimento inicial, o uso dessa tecnologia apresenta como vantagens a diminuição da quantidade de equipamentos necessários, menor consumo energético, menor consumo de produtos químicos e produção de um menor volume de efluentes. Essas vantagens compensam os investimentos iniciais, vêm ao encontro da tendência cada vez mais difundida ao uso de tecnologias e processos que venham a causar um menor impacto ambiental (BASSO, 2007).

A baixa quantidade de energia necessária no processo de separação com membranas proporciona a este processo um atrativo a mais em comparação a tecnologias que utilizam calor como forma de separação do solvente. A separação de solventes orgânicos de óleos vegetais é conduzido em baixa temperatura, próximas a ambiente, evitando a degradação térmica de valiosos componentes no produto final, que é o grande interesse da unidade de processamento, objetivando um mercado consumidor que pague altos preços por estes produtos diferenciados.

Este trabalho desenvolve uma alternativa tecnológica para agregar valor aos óleos vegetais extraídos com solventes pressurizados, possibilitando obter óleos livre de solventes, utilizando menos etapas industriais, e com composição diferenciada. Além disso, a execução deste projeto contribui para o desenvolvimento de processos para recuperação do solvente, diminuindo substancialmente o gasto energético de uma planta extratora com poucas etapas e utilização de processos alternativos.

Os gases como o propano e o *n*-butano podem ser usados como solventes alternativos. De fato, a extração com fluidos comprimidos pode ser atraente devido à possibilidade de operação em temperaturas amenas, a mudança na seletividade do processo, por ajuste da pressão, portanto, mudança de poder solvente e também fácil recuperação a partir da mistura com resíduos de solventes. Outra vantagem da operação a temperatura ambiente ou abaixo da temperatura ambiente, o que minimiza a degradação térmica de proteínas, antioxidantes e outros compostos.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo para separação da mistura de óleo de soja e gases pressurizados, *n*-butano e gás liquefeito de petróleo, utilizando membranas de nanofiltração e ultrafiltração.

1.1.1 Objetivos Específicos

Em consonância com o objetivo geral fixado, o presente trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- obtenção de dados de equilíbrio para os sistemas compostos de óleo de soja em *n*-butano e propano;
- aperfeiçoamento de uma unidade de permeação de bancada para separação de mistura de óleos vegetais/gases pressurizados;
- comparar o desempenho de membranas comerciais poliméricas na separação de misturas óleo de soja/*n*-butano e óleo de soja/GLP;
- selecionar a(s) membrana(s) que melhor se adapta(m) ao processo.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre o processamento convencional de óleo de soja utilizando hexano como solvente, bem como os demais processos utilizando solventes alternativos como gases pressurizados e outros solventes orgânicos. A tecnologia de membranas na extração de óleos vegetais e a tecnologia de membranas com gases pressurizados também será abordada.

2.1 SOJA

A soja (*Glicine max L.*) é uma leguminosa de ciclo anual (90 a 160 dias) originária do extremo Oriente. Na China, a espécie é cultivada há milhares de anos. Originariamente, a soja é uma planta subtropical, mas, com o melhoramento genético, pode ser cultivada hoje até a latitude de 52°N. Na década de 1920, agricultores americanos iniciaram o cultivo da soja em larga escala, que era usada principalmente como um insumo para ração animal. No Brasil, o grão foi introduzido no Estado do Rio Grande do Sul por volta de 1960 e até meados de 1970, cerca de 80% da produção nacional de soja concentrava-se na Região Sul. Atualmente, seu cultivo avançou por todo o Cerrado e chegou até a Região Norte do país (CAVALETT, 2008).

As pesquisas mais recentes sobre as propriedades da soja revelam ainda que o grão é um verdadeiro remédio culinário. Um de seus componentes é a isoflavona, que age como um repositor hormonal natural para as mulheres em fase de menopausa e está presente na planta da soja como glicosídeos. Além disso, sabe-se que seu extrato purificado estimula as células produtoras de colágeno e elastina, o que o qualifica como essencial para a manutenção de uma pele jovem. A soja é também utilizada como remédio anti-toxinas, anti-polvente e anti-radioativo, possui propriedades que ajudam na prevenção de doenças cardiovasculares, câncer, osteoporose, sintomas pré-menstruais e pós-menstruais, hipocolesterolêmica, entre outros (BEI, 2005).

A soja e seus derivados possuem uma grande importância sob o ponto de vista nutricional, econômico e tecnológico. Em termos nutricionais, a soja é uma importante fonte de lipídeos e proteínas, que podem ser usados na produção de uma ampla variedade de alimentos. Sob o ponto de vista tecnológico podem ser extraídos da soja derivados que têm aplicações como agente lubrificante, espalhante, emulsificante, fonte de energia, entre outras. Economicamente a soja é um dos grãos mais consumidos mundialmente, sendo o Brasil um de seus maiores exportadores, o que a configura como uma importante fonte de divisas ao país (BASSO, 2007).

Óleos e gorduras vegetais extraídos de fontes renováveis apresentam diversas aplicações industriais, sendo disponíveis mundialmente. Porém, apesar de algumas exceções, o óleo cru não pode ser imediatamente utilizado sem tratamentos prévios, antes de ser comercializado. Para que o óleo de soja tenha propriedades adequadas para sua aplicação comercial, este necessita ser refinado. Este processo envolve remoção de componentes indesejáveis e concentração dos demais. Óleos vegetais são usualmente extraídos usando solventes orgânicos, como *n*-hexano, demandando uma etapa de remoção do solvente do óleo (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

O Brasil é o segundo maior produtor de soja e quarto no ranking mundial de produção de óleo de soja (Figuras 1 e 2). Para a safra 2010/2011, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) a soja lidera o *ranking* da produção nacional de grãos, com participação de cerca de 46%. Com a estimativa de área a ser plantada em 24,08 milhões de hectares, 2,6% (610,8 mil hectares) superior à da safra 2009/10, a previsão para a produção de soja no País indica um volume de 68,55 milhões de toneladas de grãos de soja.

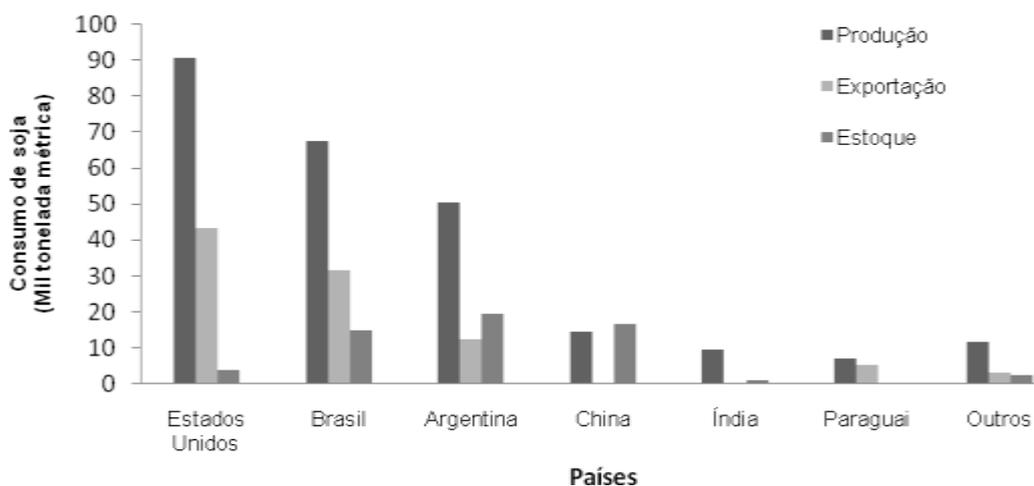


Figura 1. Apresenta dados do consumo mundial de soja (toneladas) para os principais países consumidores (USDA, 2011).

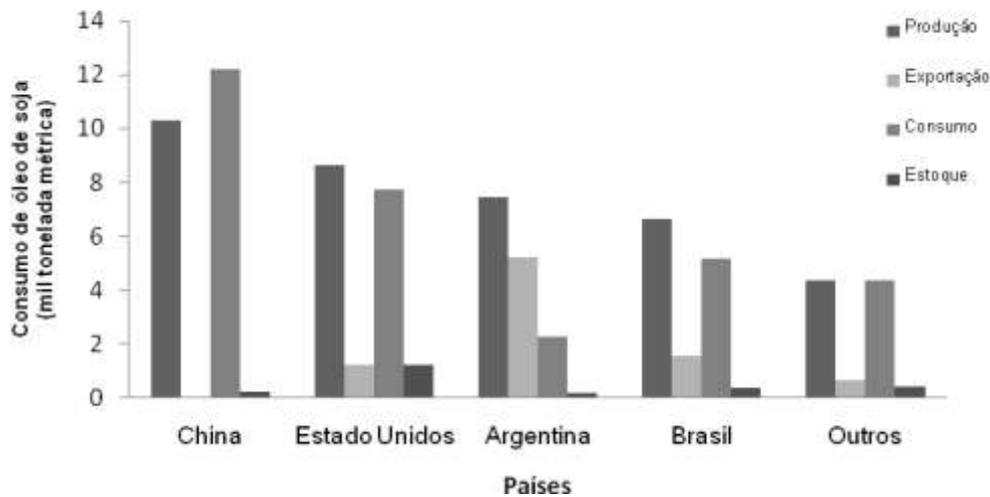


Figura 2. Apresenta dados do consumo mundial de óleo de soja em toneladas nos principais países consumidores (USDA, 2011).

2.1.1 Óleo de Soja

A soja por fixar nitrogênio no solo e possuir um preço relativamente baixo, o óleo de soja apresenta uma série de vantagens, tecnológicas e nutricionais, com relação a outros óleos vegetais (BASSO, 2007):

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

Aproximadamente 80% dos óleos vegetais são usados para aplicações em alimentos que incluem óleos para saladas, fritura, maionese e margarinas. O restante é utilizado para aplicações industriais que incluem detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (BEI, 2005).

Os triacilgliceróis constituem mais de 95% dos óleos vegetais bruto, com os demais componentes, incluindo fosfolipídios, ácidos graxos livres (AGL), pigmentos, esteróis, carboidratos,

proteínas e seus produtos de degradação. Estas substâncias podem conferir sabor e cor indesejáveis, reduzindo a vida útil do óleo (ALICIEO *et al.*, 2002).

O óleo de soja, que é o principal derivado da soja, necessita passar por uma série de etapas que visam à melhoria de suas características sensoriais, bem como o aumento de sua estabilidade química, diminuindo a velocidade de reações degradativas como a oxidação. Dentre os processos químicos e físicos pelos quais o óleo de soja tem que ser submetido para adquirir valor comercial, podem ser citados como os principais a degomagem, a desacidificação, a desodorização e o branqueamento. Como principais inconvenientes resultantes dessas etapas de processamento podem ser citados a necessidade de uma elevada variedade de equipamentos, alto consumo energético e a geração de uma grande quantidade de resíduos industriais (BASSO, 2007).

O óleo extraído é uma mistura de ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, fosfatídeos (gomas), esteróis e tocoferóis e pigmentos (clorofila, por exemplo). As baixas concentrações de flavonóides, taninos, hidrocarbonetos e glicolípídios também podem ser encontrados em alguns óleos. Os residuais dos ácidos graxos variam no tamanho de cadeia de átomos de carbono entre 6 (ácido caproico) e 24 (ácido lignocérico), e também no seu grau de saturação. Os óleos vegetais contêm geralmente ácidos graxos com 16 a 20 átomos de carbono e raramente contêm ramificações ou resíduos ímpares de ácido graxos (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

Comumente o óleo de soja é mais barato que os óleos de milho, açafrão e girassol, além de possuir muitas das características desejáveis dos chamados óleos vegetais “premium”. Entre outras vantagens, comparados com outros óleos vegetais, pode-se destacar: presença de elevadas concentrações de ácidos graxos insaturados e presença de antioxidantes naturais (tocoferóis) que não são completamente removidos durante o processamento (BEI, 2005).

2.1.2 Extração do Óleo de Soja

A extração do óleo é a primeira etapa no processamento, para as oleaginosas o tipo de extração depende do teor de óleo inicial da matéria-prima. Se o teor de óleo está acima de cerca de 20% (por exemplo, o girassol, canola e algodão), o óleo é extraído por prensagem mecânica. Para matérias-primas com teores de óleo de 20% (soja, por exemplo) e para tortas de prensagem (o resíduo que fica após a remoção do óleo por prensagem) é usado solvente para extração. As gorduras vegetais (por exemplo, manteiga de cacau, óleo de coco) são semi-sólidas à temperatura ambiente, devido ao seu maior grau de saturação (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

A seletividade do solvente é outra característica importante. Tal seletividade, todavia, dependerá da oleaginosa de que se extrai e do produto final que se deseja. Se o produto desejado for apenas o óleo, é interessante que o solvente extraia somente os triglicerídeos, deixando os

fosfatídeos, os ácidos graxos livres, os pigmentos e ceras na torta. Por outro lado, desejando-se que a torta seja utilizada como fonte alimentar (humana ou animal), o solvente deverá ser capaz de remover as “impurezas”. Substâncias tais como o gossipol, a aflatoxina, alcalóides e aromáticos são comumente removidas juntamente com os triglicerídeos de certas oleaginosas que os contenham e posteriormente separados, pois prejudicam a qualidade dos produtos (REZENDE, 1998).

2.1.3 Extração por Solvente

A maioria dos processos de extração de óleo de sementes oleaginosas utilizando o *n*-hexano como solvente resulta em uma mistura de óleo e solvente, conhecido como micela. A separação de solvente do óleo é normalmente efetuada por destilação em um sistema de múltiplos estágios que requer considerável quantidade de energia, uma vez que envolve mudança de fase do solvente. Após a destilação, a degomagem é feita por injeção de vapor ou água quente no óleo, a desolventização resulta na hidratação dos fosfolipídios, melhorando a sua separação (RIBEIRO *et al.*, 2006).

Antes de submetidos ao extrator, os grãos necessitam ser submetido a uma etapa de preparo inicial para ter seus conteúdos de óleo devidamente removidos. Após a extração, os sólidos são encaminhados ao dessolventizador e a micela (mistura de óleo-solvente) ao sistema de destilação composto por dois evaporadores em série e uma coluna de dessorção (*stripping*). As diferenças fundamentais entre as plantas convencionais de extração para diferentes oleaginosas estão no preparo inicial. As etapas de extração, propriamente dita, e de recuperação do solvente do óleo são essencialmente as mesmas a despeito da semente extraída (REZENDE, 1998).

O solvente ideal para a extração do óleo de oleaginosas deve ser o mais barato, de preferência, produzido a partir de recursos renováveis, com baixa toxicidade e, portanto, ser adequado para uso na indústria de alimentos e ter boa solubilidade de óleos vegetais. A maioria dos processos de extração de óleo vegetal utiliza como solvente o *n*-hexano. O *n*-hexano é inflamável e explosivo e há limites para as emissões ao ar e para o contato humano. O *n*-hexano utilizado comercialmente é uma mistura de hidrocarbonetos (na verdade, uma fração de petróleo parafínico leve que consiste principalmente de *n*-hexano e metil-pentano), geralmente obtido a partir da indústria petroquímica (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

O uso de fluidos supercríticos (SCF) para processamento de óleos e gorduras tem sido proposto como uma alternativa ao processo de extração e purificação de matrizes lipídicas envolvendo solventes orgânicos. A extração e purificação de compostos lipídicos, como triacilgliceróis, ácidos graxos livres, tocoferóis, carotenóides e esteróis usando CO₂ supercrítico foi investigada por vários autores. Através desses estudos, as vantagens da utilização de SCF para a extração de compostos não polares de baixa massa molar. As principais vantagens são: a baixa

viscosidade e alta difusividade dos fluidos supercríticos; a baixa temperatura de processamento, o que garante proteção contra oxidação de compostos termolábeis, as suas propriedades solvatação podem ser alteradas pela pressão e temperatura. O dióxido de carbono é o SCF mais utilizado como solvente para aplicações alimentares. Isto não se deve apenas ao seu baixo custo e disponibilidade em alta pureza, mas também devido à facilidade de sua utilização e de segurança quanto à sua manipulação e remoção por despressurização (MOURA, 2007).

CORSO *et al.* (2010), investigaram a extração de óleo de sementes de gergelim (*Sesamum indicum L.*) usando dióxido de carbono supercrítico e propano pressurizado como solvente. As extrações foram realizadas na faixa de temperatura e pressão de 313-333K e 19-25MPa para o dióxido de carbono e 303-333K e 8-12MPa para as extrações com propano, respectivamente. Os resultados indicaram que os solventes, a temperatura e a densidade se mostraram como variáveis importantes na extração com CO₂, enquanto que a temperatura foi variável mais importante para o rendimento de extração com propano. A extração com propano foi mais rápida do que a com dióxido de carbono, devido ao fato de que o propano é um melhor solvente para óleos vegetais em relação ao dióxido de carbono. Por outro lado, as características do óleo extraído, a sua estabilidade oxidativa (determinada por DSC) e ácidos graxos constituintes (por cromatografia gasosa), foram similares para ambos os solventes. A modelagem matemática da cinética de extração, usando uma cinética de segunda ordem, apresentou bons resultados para a extração de ambos os solventes.

Processamentos convencionais de extração óleos envolvem uma série de processos de separação de lipídios e refiná-las para produzir vários ingredientes para uso em uma ampla gama de produtos, bem como processos de conversão de lipídios para outras formas para diferentes aplicações. Os solventes orgânicos tais como o hexano é usado extensivamente e está enfrentando maiores restrições do governo devido a preocupações de segurança e ambientais. Portanto, o uso do dióxido de carbono supercrítico (CO₂ supercrítico) está sendo avaliado mais favoravelmente como uma alternativa para solventes orgânicos utilizados no processamento dos óleos. Isto é especialmente verdadeiro para o mercado de alimentos funcionais e nutracêuticos desde os consumidores estão exigindo produtos "naturais", sem a utilização de solventes orgânicos. O uso do CO₂ supercrítico pode atender a esta demanda. Embora outros fluidos supercríticos, como o etano e o propano, também tenham sido avaliados para extração de gorduras e óleos devido à maior solubilidade dos lipídios no etano supercrítico e propano em comparação com CO₂ supercrítico, a principal desvantagem destes fluidos é sua inflamabilidade. Ao contrário, o CO₂ não é inflamável, com temperatura crítica (31°C) e pressão moderada (7,4MPa). Assim, o CO₂ supercrítico foi o solvente de escolha para gorduras e óleos de processamento tanto para as finalidades de pesquisa quanto para comercialização (TEMELLI, 2009).

A recuperação de solventes de micelas por membranas pode ser alcançada devido à diferença entre a massa molar dos triacilgliceróis e n-hexano, 900 e 86 gmol⁻¹, respectivamente. Também ajuda na separação a maior difusividade de n-hexano em relação à dos triacilgliceróis (óleo), e a relação entre eles se torna maior com a redução do tamanho dos poros. Uma membrana

ideal para a recuperação de solventes deve combinar as propriedades específicas, tais como a alta rejeição de óleo e alto fluxo permeado, que sejam adequadas para a escala industrial, bem como resistência mecânica, térmica e química, compatíveis com o processo (RIBEIRO *et al.*, 2006).

2.1.4 Refino de Óleos Vegetais

A demanda por alimentos mais saudáveis e tecnologias de preservação do meio ambiente mostra-se continuamente crescente, especialmente nos países ocidentais. Novas alternativas emergem para processamento de alimentos e, conseqüentemente, mais atenção é dada à influência do processamento sobre a qualidade. Os efeitos das operações clássicas de refino sobre a composição química e a qualidade dos óleos são extensivamente estudadas. Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de triglicerídeos, porém, a presença de várias classes de componentes menores em tais óleos é de grande importância. Identificação e quantificação desses componentes, naturalmente presentes ou gerados por operações de refino, têm um importante significado tanto para a caracterização, como para efeitos de detecção das fraudes. Operações de refino podem eliminar, reduzir ou alterar os diferentes componentes dos óleos. Os fosfolípidios (PL) devem ser removidos dos óleos, devido às suas propriedades emulsificantes, que podem dificultar operações subseqüentes, e podem levar à formação de compostos escuros durante a desodorização (HAFIDI *et al.*, 2005).

Depois que o óleo é refinado, algumas vezes é modificado a fim de se obter um produto com propriedades físicas e químicas desejadas. Às vezes é necessário misturar óleos de diferentes fontes, a fim de alcançar as características desejadas. O grau de saturação pode ser alterado pelas reações de hidrogenação. Uma abordagem alternativa emprega o uso de lipases em solventes orgânicos, para realizar a hidrólise e reações de inter-esterificação para modificar os óleos (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

Óleos vegetais brutos são constituídos por mais de 95 % de triacilgliceróis e por compostos minoritários como fosfolípidios, esteróis, pigmentos, carboidratos, proteínas, ácidos graxos livres, matéria insaponificável, tocoferóis e seus produtos de degradação. Estas substâncias podem conferir “flavor” e cor indesejáveis, podendo ocasionar ainda uma redução na estabilidade do óleo. Torna-se necessário submeter o óleo bruto a um processo de refino para que o mesmo adquira características desejáveis (RIBEIRO, 2005).

O refino do óleo bruto é precedido pela etapa de degomagem, que consiste em um pré-processamento e visa remover fosfolípidios e gomas mucilaginosas. Dois métodos podem ser utilizados para o refino de óleos e gorduras: refino químico e físico, que apresenta a Figura 3 (RIBEIRO, 2005).

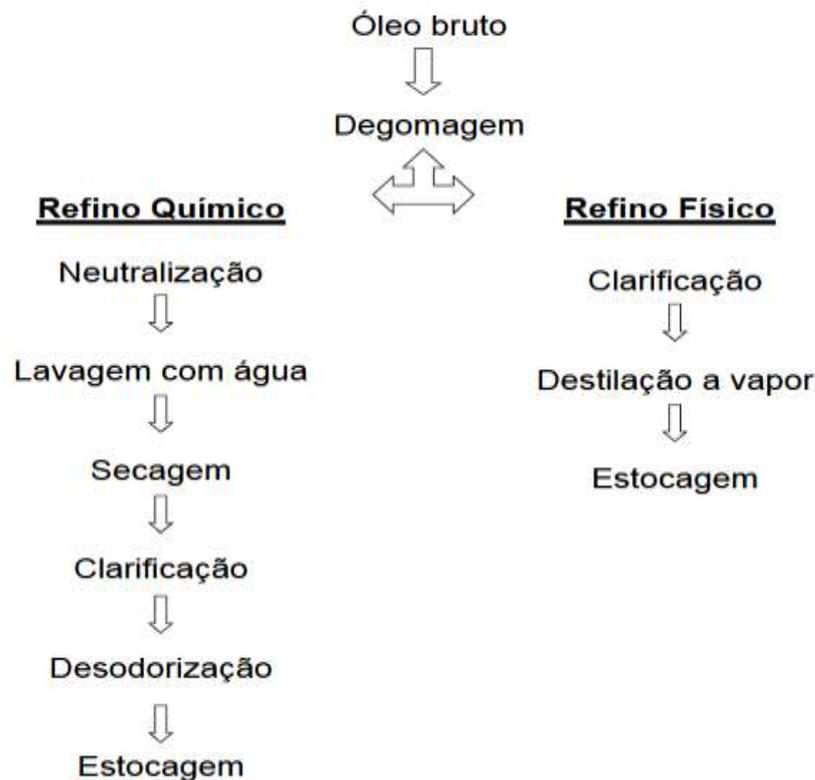


Figura 3. Fluxograma das etapas de refino físico e químico de óleos vegetais (RIBEIRO, 2005).

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. Este processo apresenta muitas desvantagens, como um alto consumo de energia, perda de óleo neutro, utilização de grandes quantidades de água e produtos químicos, produção de efluentes com alta carga poluente e perda de nutrientes (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA; KAWAKATSU, 1998), (RIBEIRO, 2005).

O refino físico engloba as etapas de clarificação e desodorização, excluindo-se a etapa de neutralização, uma vez que os ácidos graxos são destilados e recuperados. Este apresenta muitas vantagens sobre o processo de refino químico, como maior rendimento de óleo neutro, eliminação da separação de sabões e redução na produção de efluentes. Entretanto, é necessário que o óleo possua um baixo teor de fosfolipídios (inferior a 10 mg.kg^{-1}) e de ferro (inferior a $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) para que possa se submeter ao refino físico (RIBEIRO, 2005).

O tratamento de refino deve eliminar ou reduzir, tanto quanto possível, os contaminantes que afetam negativamente a qualidade do produto final e a eficiência de transformação. As impurezas principais são a água, poeira, ácidos graxos livres (AGL), glicerídeos parciais, fosfatídeos, produtos de oxidação, pigmentos e compostos contendo oligoelementos como cobre, ferro, enxofre e halogênios. Estas impurezas são removidas em várias etapas do refino químico convencional, ou

seja, degomagem, neutralização, lavagem, secagem, branqueamento, filtração e desinfecção. Este processo tem muitos inconvenientes, como perda de energia, o uso de grandes quantidades de água e produtos químicos, geração de efluentes, e perda de nutrientes. No refino físico convencional, AGL são destilados e este processo oferece muitas vantagens sobre o método químico, como melhor rendimento do produto, e quantidade reduzida de efluentes (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA; KAWAKATSU, 1998).

2.1.5 Degomagem

A degomagem é a etapa do processamento do óleo no qual o uso da tecnologia de membranas vem se apresentado como alternativa mais eficiente, ao mesmo tempo que vem se desenvolvendo de forma mais rápida. A produção de membranas resistentes a solvente orgânicos, que são largamente empregados na indústria de processamento de óleo, foi a principal contribuição para a viabilidade da aplicação dessa tecnologia (BASSO, 2007).

RIBEIRO *et al.* (2006) estudaram o uso de membranas poliméricas para a degomagem de óleos vegetais na forma de micelas. Os processos com membrana são promissores, não só para degomagem, mas também para a recuperação de micelas de solventes. Uma das vantagens desses processos é o uso moderado das condições operacionais, sem perda de nutrientes. Também vale mencionar a redução do custo de energia associado ao processo.

A separação por membranas é uma tecnologia muito interessante em relação ao método convencional de degomagem e uma alternativa no processamento de óleos vegetais brutos. Esta tecnologia permite a remoção de fosfolipídios nas fases iniciais do processo de extração, visando diminuir o uso de equipamentos de destilação. Como a tecnologia de membranas não exige o uso de água ou solução ácida, há uma menor geração de efluentes. Além disso, diminui a perda de óleo neutro e reduz o custo energético associado ao processo. Tem como principal desvantagem, a falta de estabilidade de muitas membranas em n-hexano, o solvente utilizado no processo de extração (PAGLIERO *et al.*, 2007).

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

PAGLIERO *et al.* (2007) reportaram o uso de membranas de PVDF na degomagem de óleo bruto (soja e girassol) e hexano (25 % m/m). A membrana utilizada possuía massa molar de corte de 6000 Da e diâmetro médio de poros de 27,2 Å. Os ensaios foram realizados em células de 300 mL,

com agitação constante de 750 rpm. A pressão transmembrana e a temperatura de operação variaram entre 2 e 6 bar e 30 – 50°C, respectivamente. Em todas as condições estudadas os coeficientes de retenção do óleo foram superiores a 95%, indicando alta seletividade da membrana sintetizada.

2.1.6 Neutralização

A quantidade de ácidos graxos livres pode ser determinada por um método simples e rápido, que se tornou padrão para determinação da quantidade de álcali a ser adicionada: por isso o termo neutralização. Os melhores resultados são obtidos utilizando-se excesso da quantidade estequiométrica de álcali necessária para a simples neutralização, da ordem de 15 a 20% (RIBEIRO, 2005).

O processo de neutralização, desacidificação ou também chamado de refino cáustico consiste no tratamento do óleo ou gordura com solução alcalina seguida de lavagem com água. Muitas vezes, ocorre a confusão pelo fato do termo refino ser também utilizado para descrever o processamento inteiro envolvendo produtos acabados a partir de óleos ou gorduras brutos (BEI, 2005).

2.1.7 Clarificação

A denotação clássica do processo está correlacionada com redução de cor, conforme sugere o próprio nome do processo. As funções tradicionais da clarificação são a redução e a remoção de teores de pigmentos (cor), produtos de oxidação, fosfolípidios, sabões e traços de metais. No entanto, a ausência de problemas com pigmentos no óleo de soja acarreta na maior importância da melhoria do sabor nessa etapa. Dessa forma, as funções de clarificação, segundo a sua importância, são a decomposição de peróxidos, remoção ou alteração de produtos de oxidação, remoção de traços de fosfolípidios e sabões, redução de teores de metais e retirada de clorofila e de pigmentos (BEI, 2005).

No processamento de óleo de soja, a redução de cor ocorre em cada etapa do processamento: degomagem, neutralização, clarificação, hidrogenação e desodorização. De fato, a etapa de clarificação, algumas vezes, tem sido omitida devido ao fato do óleo de soja não necessitar se submeter à clarificação para uma redução de cor adequada, exceto nos casos em que há excesso de clorofila (RIBEIRO, 2005).

2.1.8 Desodorização

A etapa final do processamento de óleos vegetais é a desodorização, que visa à 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 termo-sensíveis, como os carotenóides. A desodorização consiste em um processo de destilação por arraste a vapor, realizado a altas temperaturas e alto vácuo (RIBEIRO, 2005, BEI, 2005).

2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

As membranas basicamente realizam a separação de dois ou mais componentes de um fluido em movimento baseado nas diferenças de tamanho, afinidade química entre os componentes da mistura e a membrana, e na mobilidade destes na matriz da membrana. Os processos com membranas utilizando pressão como força motriz constituíram-se no primeiro processo de separação molecular contínuo que não envolvesse mudança de fase ou transferência de massa interfásica. Isso é interessante quando se considera sua aplicação nas áreas de alimentos, produtos farmacêuticos e processos biológicos.

Os processos de separação com membranas (PSM) têm sido de modo crescente adotados pelas indústrias de alimentos, principalmente para clarificação de sucos, vinhos e cervejas e para concentração de proteínas do leite. Recentemente, tem-se observado um aumento do interesse da aplicação de membranas no processamento de óleos vegetais, em substituição a algumas etapas tradicionais. Uma das vantagens do uso de membranas é o emprego de condições moderadas de operação sem a perda de nutrientes. Isto também tem importância mencionando-se a redução do custo com energia no processo (TRES, 2009).

A moderna tecnologia de separação por membranas iniciou-se no século passado, na década de 60, quando Loeb e Sourirajan referenciam a primeira membrana assimétrica de acetato de celulose. Atualmente, membranas feitas deste material ainda são utilizadas, sobretudo devido ao seu baixo custo de produção e à sua resistência ao ataque por cloro. Porém, possuem algumas desvantagens, como por exemplo, baixas taxas de rejeição de sais, estreita tolerância em relação à faixa de pH e o limite de temperatura de operação (HABERT *et al.*, 2006).

Tecnologia de membranas podem oferecer uma economia substancial em operações de separação. Como resultado, o uso de técnicas como ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (RI) está se difundindo rapidamente. No entanto, estes processos estão mais voltados ao tratamento de soluções aquosas. Isto ocorre devido à tendência das membranas poliméricas a inchar

e perder a sua capacidade de separação quando em contato com solventes orgânicos (MACHADO *et al.*, 1999).

As vantagens da tecnologia de separação com membranas no processamento de alimentos incluem condições brandas de processamento, melhoramento de qualidade, baixo consumo de energia, simultâneo fracionamento e concentração, desmineralização, melhoramento do rendimento e um esquema relativamente simples para implantação em nível industrial. Os fatores limitantes desta tecnologia incluem polarização de concentração, incrustação (*fouling*), pressão osmótica e viscosidade das correntes a serem tratadas (HABERT *et al.*, 2006).

As separações com membranas se baseiam em dois mecanismos de transporte. Um é fundamentado na diferença de tamanho entre as partículas ou moléculas, que predomina em membranas. O outro mecanismo se baseia na sorção dos componentes no material da membrana, difusão destes através da mesma e posterior dessorção do lado do permeado. Este último mecanismo ocorre em membranas densas. Dependendo do mecanismo de transporte predominante, fatores como tamanho molecular do soluto, natureza química do soluto e da membrana e estrutura da membrana podem afetar o processo de separação.

Os processos de separação por membranas têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Um resumo dos processos cuja força motriz é a diferença de pressão transmembrana é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Processos de separação com membranas aplicáveis à retenção de micro-organismos e algumas moléculas.

Espécie	Massa molar (Da)	Tamanho (nm)	Processos aplicáveis			
			OI	NF	UF	MF
Leveduras e fungos		$10^3 - 10^4$				X
Células bacterianas		$300 - 10^4$			X	X
Colóides		$100 - 10^3$			X	X
Vírus		30 - 300			X	X
Proteínas	$10^4 - 10^6$	2 - 10			X	
Polissacarídeos	$10^3 - 10^6$	2 - 10		X	X	
Enzimas	$10^3 - 10^6$	2 - 5		X	X	
Açúcares Simples	200 - 500	0,8 - 1,0	X	X		
Orgânicos	100 - 500	0,4 - 0,8	X	X		
Íons inorgânicos	10 - 100	0,2 - 0,4	X			

MF – microfiltração, UF – ultrafiltração, NF- nanofiltração, OI – osmose inversa

Fonte: Habert *et al.*(2006)

Algumas vantagens do processo separação por membranas para fins comerciais:

- a) **Economia de Energia:** Os processos de separação por membranas, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis. Esta é uma das razões pela qual seu desenvolvimento coincide com a crise energética dos anos 70, devido ao grande aumento do preço do petróleo.
- b) **Seletividade:** A seletividade é outra característica importante dos processos de separação por membranas. Em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação. No entanto, na maioria dos casos, processos combinados, envolvendo processos clássicos e processos com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, têm se mostrado como a opção mais econômica e vantajosa de separação.
- c) **Separação de Compostos Termolábeis:** Via de regra, os processos de separação por membranas são operados à temperatura ambiente, podendo ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termossensíveis. Por este motivo eles têm sido amplamente empregados na indústria farmacêutica e de alimentos e, mais recentemente, como uma alternativa na purificação de produtos ou recuperação de células em biotecnologia.
- d) **Simplicidade de Operação e Escalonamento:** Ao contrário da maioria dos processos de separação, os processos de separação por membranas apresentam, ainda, a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento (*scale-up*). Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão-de-obra.

2.2.1 Classificação dos Processos de Separação com Membrana

A classificação dos processos de separação com membranas, as suas principais características, a força motriz empregada e alguns exemplos típicos de aplicação podem ser observados na Tabela 2. As aplicações de PSM no processamento de óleos vegetais têm se baseado nos processos de MF, UF e NF.

Tabela 2. Características e aplicações dos processos de separação por membranas

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão (ΔP) (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias Massa molar >500.000g/mol	Água e sais dissolvidos	Esterilização; Clarificação de vinhos e cervejas; Concentração e células; Oxigenação de sangue
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão (ΔP) (1 - 7 atm)	Colóides, Macromoléculas. Massa molar > 5.000 g/mol	Água, sais solúveis de baixa massa molecular, açúcares	Fracionamento e concentração de proteínas; Recuperação de pigmentos; Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão (ΔP) (5 - 20 atm)	Moléculas de massa molecular média entre 500 e 2.000 g/mol	Água, sais e moléculas e baixa massa molecular	Purificação de enzimas; Biorreatores a membrana molecular
Osmose inversa (OI)	Gradiente de pressão (ΔP) (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (Solvente)	Dessalinização de águas; Concentração de suco de frutas; Desmineralização de águas;
Díalise (D)	Gradiente de concentração (ΔC)	Moléculas de massa molecular maior que 5.000 g/mol	Íons e orgânicos de baixo peso molecular	Hemodíalise – Rim Artificial; Recuperação de NaOH
Eletrodíalise (ED)	Gradiente de potencial elétrico (ΔE)	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas; Purificação de águas
Permeação de gases (PG)	Gradiente de pressão (ΔP) / Gradiente de concentração (ΔC)	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de Hidrogênio; Separação CO_2/CH_4 ; Fracionamento do Ar
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de Alcoóis; Eliminação de VOC da Água;

Fonte: HABERT *et al.* (2006).

2.3 CARACTERÍSTICAS DO PROCESSOS DE SEPARAÇÕES COM MEMBRANAS

2.3.1 Filtração Convencional (Escoamento Perpendicular) e em Escoamento Tangencial

Em um sistema de filtração convencional, o escoamento de fluido, seja líquido ou gasoso, é perpendicular à superfície da membrana, de forma que os solutos se depositam na superfície, exigindo a interrupção periódica do processo para a limpeza ou substituição do filtro. Este é um modo de operação fundamentalmente transiente, onde a concentração de soluto próximo à membrana aumenta com o tempo, este acúmulo pode se traduzir na formação de depósito (Figura 4). (COUTINHO *et al.*, 2009, HABERT *et al.*, 2006).

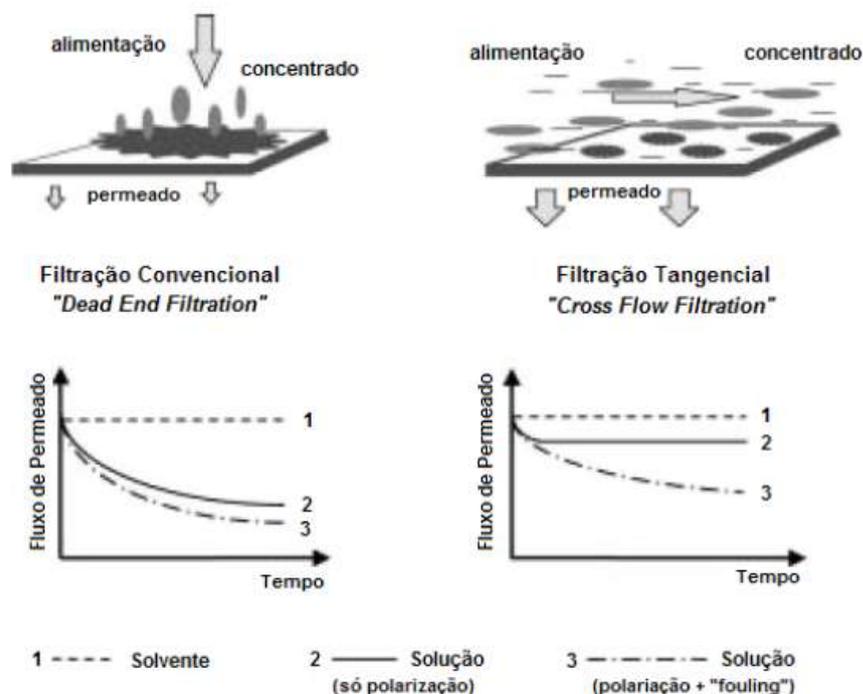


Figura 4. Comparação esquemática entre Filtração Convencional (Fluxo Perpendicular) e a Filtração em Escoamento Tangencial ou Filtração Tangencial (HABERT *et al.*, 2006)

Na filtração de escoamento tangencial, a solução ou suspensão escoam paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. O escoamento paralelo à superfície da membrana limita o acúmulo do material retido sobre esta, o que permite uma operação do sistema em condições de regime permanente de transferência de massa (Figura 4). O fluxo de permeado pode permanecer constante com o tempo, porém em um valor menor do que o obtido com o solvente puro, nas mesmas condições de operação, temperatura e pressão, uma vez que o aumento da concentração das substâncias retidas próximo à superfície da membrana

provoca uma resistência adicional à transferência de massa do solvente. O aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana se apresenta nos dois sistemas de filtração, mas seu efeito pode ser minimizado, em particular, alterando-se a hidrodinâmica do escoamento da corrente de alimentação.

2.3.2 Características das Membranas

Quanto à natureza as membranas podem ser (i) 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 micro-organismos e agentes sanitizantes; (ii) segunda geração, constituídas de polímeros sintéticos (densas ou porosas), mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes e a temperatura (100°C); e (iii) 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 membranas de natureza inorgânica apresentam uma vida útil maior e permitem limpezas mais eficientes. Entre os materiais inorgânicos e não poliméricos empregados na confecção de membranas comerciais destacam-se: cerâmica, carbono, óxidos metálicos e metais (HABERT *et al.*, 2006; CHERYAN, 1998).

Muitas membranas poliméricas atualmente são fabricadas com poliamidas aromáticas, polissulfona e acetato de celulose, entre outros polímeros. Estes compostos têm tanto sítios hidrofílicos quanto 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 com carga residual nas cadeias poliméricas (por exemplo, carbonil) facilitam o transporte de água, aumentando a capacidade de absorção deste soluto. No entanto, em sistemas não aquosos, o fluxo de permeado através das membranas que contenham sítios hidrofílicos apresenta-se consideravelmente menor do que o fluxo de água. Isto ocorre devido às pontes de hidrogênio, que são limitadas em alcoóis e ausente nos hidrocarbonetos (ARAKI *et al.*, 2010).

No que diz respeito à sua estrutura, as membranas podem ser classificadas como simétricas ou assimétricas. Esta assimetria considera a estrutura interna das membranas. As membranas simétricas apresentam o tamanho de poro uniforme em sua seção transversal ao passo que os poros das membranas assimétricas são geralmente maiores partir da superfície do filtro (CHERYAN, 1998).

Do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em duas categorias: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e de difusão através do material que constitui a membrana. Por

outro lado, a membrana é denominada porosa quando o transporte ocorre preferencialmente na fase líquida contínua que preenche os poros das membranas.

As membranas são usadas principalmente em duas configurações: planas e tubulares. Membranas de superfície plana são utilizadas em placas, moldura e em sistemas espiral, as membranas tubulares são usadas em fibra oca (diâmetro < 0,5 mm), capilar (diâmetro < 0,5-5mm) e sistemas tubulares (diâmetro > 5mm) (MULDER, 1996).

Em processos que utilizam membranas porosas a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes no meio e o tamanho dos poros da membrana, sendo este o caso dos seguintes processos: MF, UF, NF e D. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte através da membrana pode ser tanto convectivo quanto difusivo. No caso dos processos de UF, MF e NF, nos quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo de permeado é fundamentalmente convectivo. No caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo de permeado é de natureza difusiva (HABERT *et al.*, 2006).

Nos processos que utilizam membranas densas, a capacidade seletiva depende da afinidade das espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico, como ocorre nos processos de OI, PV e PG. O fluxo de permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, pois a membrana não apresenta poros na superfície, que se encontra em contato com a solução a ser processada (HABERT *et al.*, 2006).

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

2.4 NANOFILTRAÇÃO

O processo de nanofiltração surgiu da necessidade de separar materiais entre o limite superior de separação do processo de osmose inversa (OI) e o limite inferior ao do processo de ultrafiltração (UF), ou seja, como as membranas de OI rejeitam solutos maiores que 300 g/mol e as de UF permeiam solutos com massa molar abaixo de 5000g/mol. O processo tem a vantagem de utilizar pressão mais baixa em comparação com OI e uma alta rejeição de moléculas biológicas em

relação à UF. As membranas de NF apresentam poros com diâmetro entre 0,001-0,005 μm , rejeitam substâncias com massa molar acima de 200 Dalton, e a pressão de operação necessária está entre 5 e 20 bar (KLEIN, 2009). A distinção entre nanofiltração e osmose inversa não é sempre nítida, algumas vezes, os fabricantes classificam as membranas como sendo de osmose inversa, enquanto que pela classificação supracitada, seria de nanofiltração (SNAPE e NAKAJIMA, 1996). Normalmente, massa molar de corte MMC da membrana de NF varia de 100 a 1000. O princípio da remoção de moléculas orgânicas e íons polivalentes em solução aquosa de NF é através de uma combinação de interação entre cargas e exclusão de tamanho (YANG *et al.*, 2001).

As membranas de nanofiltração têm aplicações em diversas áreas. Uma das principais aplicações tem sido no tratamento da água para produção de água potável, bem como o tratamento de águas residuárias (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2007). As membranas de NF podem ser usadas para tratar todos os tipos de água, de superfície e de águas residuárias. Elas podem ser usadas no pré-tratamento para o processo de dessalinização de águas, por serem capazes de remover a turbidez, os microorganismos e a dureza, bem como uma fração dos sais dissolvidos. Isso resulta em uma menor pressão de funcionamento do processo de osmose inversa e, portanto, proporciona uma maior eficiência energética (HILAL *et al.*, 2004).

A membrana de NF tem vantagens, como baixa pressão de operação, alto fluxo, alta retenção de sais de ânions polivalentes e massa molar superior a 300, relativamente baixo investimento, e baixo custo operacional e de manutenção. Por causa dessas vantagens, as aplicações de NF em todo o mundo têm aumentado. A história da membrana de NF inicia nos anos 1970, quando as membranas de osmose inversa (OI) com um fluxo de água razoável, operando em pressões relativamente baixas foram desenvolvidas. Assim, as altas pressões tradicionalmente utilizadas na OI resultaram em um custo considerável de energia. Desta forma, as membranas com menores rejeições de componentes dissolvidos, mas com permeabilidade superior, seriam um grande avanço para a tecnologia de separação. Tais membranas de OI de baixa pressão tornaram-se conhecidas como membranas de NF. Na segunda metade da década de 1980, a NF tinha-se estabelecido, e as primeiras aplicações foram relatadas (HILAL *et al.*, 2004).

Dependendo do pH e da concentração da solução de alimentação, a carga superficial constitui um potencial eletrostático que interage com os íons em solução. A superfície da membrana é normalmente carregada negativamente, gerando uma força repulsiva para ânions e cátions em razão da manutenção da eletro-neutralidade. Esta interação eletrostática especial é a razão para melhores rejeições de ânions divalentes, enquanto íons com carga simples podem permear as membranas de NF (ERNST *et al.*, 2000).

A principal aplicação da NF na indústria de alimentos é a concentração e desmineralização de soro de leite salgado, em consonância com os outros processos de filtração da membrana. Nota-se que a presença de íons de sais monovalentes no resultado sensorial de soro em pó é uma percepção negativa para os consumidores. Em contraste, a presença de íons divalentes contribui à imagem de

saúde do produto. Em consequência, o valor dos produtos aumenta quando especialmente cátions monovalentes são removidos (WANG *et al.*, 2007).

O abrandamento de água utilizando membranas de nanofiltração tem sido estudado por muitos investigadores. Utilizaram várias membranas de NF para a remoção de dureza. Retenções de mais 90% foram obtidas para íons multivalentes, enquanto que íons monovalentes apresentam retenções entre 60-70%. A remoção de pesticidas e outros micropoluentes da água tem sido estudada por vários pesquisadores. Os pesticidas atrazina, simazina, diuron e isoproturon podem ser retidos com coeficientes de retenção de mais de 90%. Da mesma forma, a remoção de tricloroetileno e tetracloroetileno pode ser realizada com diferentes tipos de membranas de NF (HILAL *et al.*, 2004).

A evolução recente das membranas de NF conferido a estabilidade excepcional em extremos de pH, temperaturas altas e solventes orgânicos. Os materiais utilizados para estas membranas inovadoras são altamente reticulados, para permitir a estabilidade e a vida da membrana a longo prazo, mesmo utilizando ambientes agressivos. A membrana de NF tem uma superfície levemente carregada. A maioria das membranas de NF são carregadas negativamente em pH neutro. Esta carga de superfície desempenha um papel importante no mecanismo de transporte e nas propriedades de separação das membranas de NF (YACUBOWICZ e YACUBOWICZ, 2005; YANG *et al.*, 2001).

O mecanismo de transporte de solventes orgânicos por membranas poliméricas de nanofiltração não se baseia unicamente no fluxo viscoso através de poros ou difusão molecular simples, e deve haver alguma interação entre o solvente e a membrana (tensão superficial, adsorção e hidrofobicidade ou hidrofobicidade de interfaces), dependente do material da membrana e as propriedades do solvente, o que é importante na determinação do fluxo de solvente (YANG *et al.*, 2001).

De acordo com a hidrofobicidade/hidrofobicidade desempenha um papel importante para o fluxo de solvente. Solventes com baixa tensão superficial (apolares) devem ter um alto fluxo em membranas hidrofóbicas, e um baixo fluxo em membranas hidrofílicas. Solventes com alta tensão superficial (polares) têm um baixo fluxo em membrana hidrofóbica e alto fluxo em membranas hidrofílicas (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2008). O modelo pode ser usado para caracterizar membranas de nanofiltração, em termos de hidrofóbicas ou hidrofílicas, e permite relacionar as mudanças nos fluxos de solvente com as mudanças na estrutura das membranas de nanofiltração. O comportamento fundamental destas membranas com solventes ainda não é bem compreendido. Além disso, ainda há um desenvolvimento limitado membranas de NF resistentes a solventes (NUNES e PEINEMANN, 2001).

O desempenho das membranas de nanofiltração depende da alimentação e das propriedades da membrana. A retenção de componentes orgânicos dissolvidos é determinada principalmente pela massa molar de corte (MMC) das membranas de nanofiltração, que se correlaciona com a relação da fração de volume dos poros grandes para a fração do volume total dos poros. Se os componentes

orgânicos dissolvidos não possuem carga, sua hidrofobicidade deve ser baixa. Por outro lado, a interação entre a membrana e a carga do componente é fundamental na filtração de componentes orgânicos dissolvidos. Os problemas mais comuns ou os recorrentes têm sido a dissolução, deformação ou inchamento da membrana. Tem sido demonstrado que o inchamento apresenta muitos mecanismos complexos e pode ser significativamente influenciado pela pressão, o que indica que a compactação tem um papel secundário (ARAKI *et al.*, 2010).

2.5 ULTRAFILTRAÇÃO

O polietersulfona (PES) é um dos polímeros mais utilizados na preparação de membranas de ultrafiltração. Tem alta resistência mecânica, química e térmica, é essencialmente um polímero amorfo que contém normalmente 95% ou mais de regiões não-cristalinas. Por ser um polímero amorfo, o PES pode sofrer interrupções devido à tensão causada por vários solventes orgânicos, como cetonas e ésteres (ARAKI *et al.*, 2010).

Em membranas de ultrafiltração, a configuração espacial das moléculas e suas cargas elétricas representam um papel secundário nos mecanismos de separação. Os efeitos osmóticos são pequenos e a pressão aplicada no processo de filtração, da ordem de 1 a 7 bar, serve primariamente, para vencer a resistência causada pela viscosidade do fluido de alimentação através da rede porosa da membrana (COUTINHO, 2008).

A evolução e a expansão do uso da ultrafiltração em escala industrial tornou-se possível após o descobrimento das membranas poliméricas assimétricas, principalmente de acetato de celulose e polissulfonas aromáticas. Estas foram inicialmente desenvolvidas para dessalinização de água do mar por osmose inversa e depois utilizadas em diversas aplicações a partir de outros materiais poliméricos. Até o aparecimento dessas membranas assimétricas, consideradas como de segunda geração, existiam à disposição membranas poliméricas densas, ditas de primeira geração, mais espessas para obter-se resistência mecânica e portanto de baixo desempenho. O desenvolvimento das chamadas membranas de terceira geração, conhecidas como membranas dinâmicas, minerais ou inorgânicas, que são membranas assimétricas homogêneas ou compósitas, veio atender as necessidades de elevada resistência mecânica à pressão, química e térmica (RIBEIRO, 2005).

As membranas poliméricas parecem ter desvantagens que limitam suas aplicações industriais, desde que o desempenho de membranas poliméricas se deteriora com o tempo quando eles são utilizados em ambiente duros. Algumas classes de polímeros utilizados na fabricação das membranas tem excelente resistência à exposição a solventes orgânicos. Polissulfona, polietersulfona, poliamidas, e outros tipos de polímeros, as membranas apresentam promissores usos nas separações de óleos vegetais de solventes orgânicos. Polissulfona (PSU) é um dos mais populares materiais termoplásticos utilizados na fabricação de vários tipos de membranas de UF e MF. Este

polímero fornece estabilidade estrutural e química, o que aumenta a robustez de tais membranas. PSU, no entanto, é hidrofóbico, o que torna estas membranas mais suscetíveis à incrustação de adsorção de solutos hidrofóbicos. Polietersulfona (PES) é um plástico de engenharia, que apresenta muitas características interessantes, tais como alta resistência mecânica e temperatura de distorção térmica, boa resistência ao envelhecimento térmico e facilidade de processamento, daí a tornar-se um importante material da membrana. Poliamidas aromáticas (APA) são considerados materiais de alta performance devido às suas propriedades mecânicas superiores e térmica, que os tornam úteis para as tecnologias avançadas (TRES *et al.*, 2010).

As membranas de ultrafiltração são geralmente estruturas anisotrópicas feitas pelo Sourirajan processo de Loeb. Têm uma superfície pele fina da camada porosa ou suporte em um ambiente muito mais aberto substrato microporoso. Na superfície uma fina da camada porosa realiza a separação, o substrato microporoso proporciona maior resistência mecânica. A membrana discrimina entre macromoléculas em solução de diferentes tamanhos e normalmente caracterizados por seu massa molar de corte, um termo definido como o peso molar da molécula de proteína globular que é rejeitado por 90% da membrana. Ultrafiltração e microfiltração este processos estão relacionados, a distinção entre as duas está no tamanho dos poros da membrana. Membranas de microfiltração tem poros maiores e são utilizados para separar partículas na faixa de 0,1 - 10 μm , enquanto que a ultrafiltração é geralmente considerado limitado para as membranas com diâmetro de poros de 10-1000 Å (BAKER, 2004).

SHUKLA *et al.* (2002) relatam o estudos de membranas poliméricas UF em soluções de etanol e água. O objetivo era desenvolver um processo para a fabricação de zeína que é proteína do milho. Ultrafiltração pode ser utilizado facilmente para recuperar e purificar simultaneamente a zeína e o solvente etanol. O melhor solvente para extrair zeína do milho é etanol 70% (v/v), os estudos foram nessa concentrações de etanol. O método de condicionamento tem um forte efeito no fluxo de solvente, a integridade da membrana e a pressão foram avaliados. A rápida troca entre o solvente e a água, altas concentrações de álcool interrompe a matriz de polímero levando à degradação dos poros. A exposição a solventes orgânicos reduz significativamente a capacidade de pressão da membrana.

O corte de membranas de ultrafiltração é geralmente caracterizado pelo massa molar do soluto, mas vários outros fatores afetam a permeação através desses membranas. Um exemplo importante é a forma da molécula. Para as medições de retenção da membrana são realizadas com a água, moléculas lineares solúveis tais como polidextran (etileno glicol), ou poli (vinil pirrolidona), a rejeição medida é muito menor do que a rejeição medida de proteínas com o mesmo peso molar. As moléculas de proteína, no entanto, existem em solução tão firmemente bobinas globulares unidas por pontes de hidrogênio (BAKER, 2004).

Segundo MEHTA *et al.* (2005) a membrana de ultrafiltração é utilizada para a concentração de um vasta gama de produtos de proteína, incluindo terapêuticas, enzimas industriais e uma variedade de alimentos e bebidas. Desde o desenvolvimento do processo de ultrafiltração como um processo industrial viável na década de 1960. Por exemplo, a edição do capítulo sobre Ultrafiltração

em 1992 Manual da membrana enumera 26 membranas de ultrafiltração de diferentes fabricantes, muitos dos quais produzidos (por exemplo, polisulfona, acetato de celulose, e celulose regenerada), contendo em cada série membranas com uma faixa de tamanho de poros ou peso molecular cut-off.

Um dos grandes desafios finais do processo da membranas de ultrafiltração é a dificuldade de comparar as membranas fornecidas por diferentes fabricantes e feitos por diferentes materiais poliméricos ou cerâmicos. As membranas de ultrafiltração são normalmente classificados pelo seu valor nominal da massa molar de corte, que é normalmente definida como o massa molar de um soluto que tenha um coeficiente de rejeição de 90%. No entanto, não existe uma padronização neste valor de 90%, e comparação com diferentes fabricantes, usando a rejeição solutos com diferentes propriedades físicas e condições de operação diferentes (MEHTA *et al.*, 2005).

2.6 FATORES LIMITANTES DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE MEMBRANAS

Nos processos de separação por membranas, quando em operação, observa-se inicialmente uma queda do fluxo de permeado com o tempo, sendo este decréscimo ocasionado por fenômenos que limitam o transporte de solvente: polarização por concentração, incrustações (*fouling*), fatores operacionais, processos de limpeza.

2.6.1 Polarização de Concentração

No processamento de uma solução, independente da configuração do escoamento, perpendicular ou tangencial, ocorre um aumento da concentração de soluto na interface entre a membrana e a solução, estabelecendo um perfil de concentração de soluto desde a superfície da membrana até o seio da solução. O fenômeno de polarização de concentração se estabelece rapidamente, provocando uma queda do fluxo de permeado nos instantes iniciais do processo de filtração.

As diferentes taxas de transferência de massa dos compostos que resultam na sua seleção são determinadas pela mobilidade e concentração do soluto na interface e pela força motriz aplicada. A mobilidade depende do tamanho da molécula do composto e da estrutura física da membrana. Esses mesmos parâmetros, além da compatibilidade química entre o soluto e o material da membrana, determinam a concentração do soluto na interface. As forças motrizes que resultam em

fluxo cujos valores são significativos são as diferenças de potencial elétrico, de concentração e de pressão hidrostática.

A polarização de concentração é responsável pelo desvio do fluxo comparado ao fluxo de água pura. Quando a concentração de solutos na interface aumenta a ponto de depositar uma camada na superfície da membrana, tem-se a formação da camada polarizada, também denominada camada gel ou torta, que oferece uma resistência adicional ao fluxo. Esta é uma camada dinâmica, isto é, alterando-se as condições operacionais (por exemplo, aumentando a velocidade tangencial, diminuindo a pressão ou a concentração da alimentação), podem-se reverter os efeitos de diminuição do fluxo (CHERYAN, 2005).

Ainda, o acúmulo de solutos na superfície da membrana pode levar a uma maior pressão osmótica local. Quanto maior a pressão transmembrana e a concentração de soluto na corrente de alimentação, maior será a concentração de soluto na superfície da membrana. Muitas tentativas foram feitas para explicar a transferência de massa através da camada gel polarizada, a mais aceita se baseia na teoria de filmes, onde se pressupõe a presença de uma camada limite de uma determinada espessura, de onde o soluto se difunde a partir da superfície da membrana para a seio da solução.

2.6.2 Incrustações (*Fouling*)

Nos processos de separação de membrana, particularmente naqueles que utilizam membranas porosas, mesmo com a operação em escoamento tangencial é comum se observar uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo indicando que outros fenômenos, além da polarização de concentração, devem estar presentes durante o processamento. Deve ser lembrado que nas operações tangenciais, em princípio, a polarização de concentração se estabiliza nos instantes iniciais do processamento. Entretanto, a estabilização do fluxo permeado, se chegar ocorrer, pode demorar de minutos, horas, e até alguns dias. Esta variação continuada do fluxo permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana provocada pelas espécies presentes na solução processada. O conjunto dessas alterações é conhecido como incrustação (*fouling*) da membrana e, em alguns casos, pode levar a fluxos permeados tão baixos que chega a inviabilizar uma dada aplicação.

A incrustação pode ocorrer nos poros da membrana pela redução do tamanho do poro causado por impurezas que ficam adsorvidas internamente nas paredes, entupimento dos poros e pela formação de torta ou camada gel na superfície da membrana. A incrustação ocasiona aumento nos custos de operação: grande gasto de energia, aumento na quantidade de lavagens da membrana e redução da vida útil dos elementos da membrana. No entanto, modificações no módulo de

permeação, condições de escoamento, escolha adequada da membrana e de métodos de lavagem podem minimizar consideravelmente os efeitos do *fouling* (HILAL *et al.*, 2004).

2.6.3 Fatores Operacionais

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

Os principais parâmetros físico operacionais que afetam o fluxo de permeado são: pressão, temperatura, viscosidade e densidade do fluido de alimentação, e da velocidade tangencial.

A configuração (placa, os módulos tubulares, fibras ocas, placas de unidades, espiral), também afeta o desempenho da membrana. Um bom desempenho da membrana em relação ao fluxo de permeado e retenção do soluto desejado deve ser equilibrado no que diz respeito às suas características tais como a propensão para sujar, custo, facilidade de limpeza e substituição (COUTINHO *et al.*, 2008; PORTER, 1990).

2.6.4 Processo da Limpeza da Membrana

O processo de limpeza é tão importante quanto o processo de filtração efetiva, uma vez que é fundamental na determinação da viabilidade técnica e econômica dos processos em escala industrial, onde a eficiência e repetibilidade são essenciais. Estudos baseados em parâmetros operacionais, tais como pressão, velocidade e temperatura, concentração de alimentação, fator de concentração e duração do procedimento de limpeza são importantes para estabelecer as melhores condições para o procedimento de limpeza. Tendo-se escolhido o processo mais adequado, os parâmetros e o tipo de membrana, deve-se realizar as etapas de limpeza periodicamente, a fim de reduzir o efeito das incrustações e, conseqüentemente, maximizar o fluxo de permeado. A frequência de limpeza deve ser estimada a partir de um estudo sistemático, a escolha do melhor método, principalmente em função da configuração da membrana, a resistência química e do tipo de material adsorvido (COUTINHO *et al.*, 2009).

A limpeza de membranas de ultra e nanofiltração tornou-se uma área de pesquisa. A limpeza física pode ser uma parte significativa do protocolo de limpeza que inclui lavagem (retrolavagem), borbulhamento de ar, vibrações e sonicação. A limpeza química envolve reações químicas como

hidrólise, saponificação, solubilização, dispersão, quelação e peptização. Fabricantes de membrana geralmente desenvolvem estratégias específicas de limpeza e produtos adequados para suas membranas. No entanto, deve ser levado em conta que o protocolo de limpeza também depende das características da solução de alimentação. Isto leva a uma grande variedade de misturas de limpeza e de protocolos na literatura.

Vários métodos de limpeza são utilizados para remover a camada de material retido na superfície da membrana. O mais fácil é fazer circular uma solução de limpeza adequada através dos módulos de membranas por 1 ou 2h. O mais comum na ultrafiltração camadas de incrustantes - coloides polímero orgânico e materiais gelatinosos - são melhor tratados com soluções alcalinas. Detergentes enzimáticos são particularmente eficazes quando a camada de incrustação é um gel protéico. Cálcio, magnésio e sílica, muitas vezes são um problema para as membranas de osmose inversa, mas não o são para membranas de ultrafiltração, porque esses íons permeiam a membrana . Uma vez que as correntes de alimentação contêm pequenas quantidades de sais solúveis de íon ferroso, o óxido de ferro hidratado formado é um problema. Esses depósitos geralmente são removidos com uma lavagem de ácido clorídrico ou ácido cítrico (BAKER, 2004).

Segundo BAKER (2004) a limpeza regular é necessária para manter o desempenho de todas as membranas de ultrafiltração. O período do ciclo de limpeza pode variar de diária para fins alimentícios, tais como a ultrafiltração de soro de leite, uma vez por mês ou mais para as membranas de ultrafiltração utilizado como polimento de unidades em sistemas de água ultrapura. Um ciclo típico de limpeza é a seguinte:

1. Lavar o sistema várias vezes com água na taxa de circulação maior possível.
2. Tratar o sistema com um ácido adequado ou lavagem alcalina, dependendo da natureza da camada.
3. Tratar o sistema com uma solução de detergente quente.
4. Enxaguar com água para remover todos os vestígios de detergente; medir o fluxo de água pura sob condições normais de ensaio. Mesmo após a limpeza, algum grau de perda de fluxo permanente ao longo do tempo é esperado. Se a restauração do fluxo é menor que a esperada, repita os passos 1-3.

2.7 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS APLICADA AOS ÓLEOS VEGETAIS

Na indústria de óleos e gorduras, desacidificação de óleos é importante não só para a aceitação do consumidor, mas também porque tem o impacto econômico sobre a produção máxima. Métodos químicos e físicos de desacidificações têm sido utilizados na indústria. Existem várias desvantagens associadas a estes processos de desacidificação convencionais. Algumas novas

abordagens que podem ser consideradas como alternativa às atuais práticas industriais são desacidificação biológica, reesterificação, extração por solventes supercríticos e tecnologia de membranas. Estas novas abordagens de forma independente, ou em combinação com a tecnologia atual podem ser úteis para superar grandes obstáculos. Além de ser ecologicamente correto, também podem levar a economia de energia e redução em perdas de óleo. No entanto estudos sobre essas novas abordagens são necessário, incluindo uma avaliação da situação viabilidade economica, com sucesso para substituir a tecnologia existente (BHOSLE *et al.*, 2005).

TRES *et al.* (2010) pesquisaram a caracterização das membranas comerciais utilizadas na separação da mistura de óleo de soja refinado/*n*-butano e de *n*-hexano utilizando diferentes membranas de ultrafiltração comercial, com cortes que variaram na faixa de 1-5 kDa. As membranas foram utilizadas nas razões de 1:3 (m/m) e 1:1 (m/m) em massa em módulo de escoamento tangencial contínua e na permeação de óleo de soja/*n*-hexano em um módulo de fluxo de beco sem saída. A membranas foram caracterizadas por DSC, FTIR, medição do ângulo de contato, potencial zeta e MEV-EDS. Algumas membranas não apresentaram qualquer fluxo de permeação mensuráveis para mistura de óleo de soja refinado/*n*-butano, que pode estar relacionado à sua baixa hidrofobicidade. Ângulo de contato e medidas potencial zeta mostraram que as alterações da superfície da membrana hidrofobicidade após permeação. O FTIR mostraram que as membranas foram contaminada com óleo, mesmo após a lavagem com solvente. É mostrado que essas membranas poliméricas podem ser usadas na separação de óleos vegetais/solventes orgânicos de forma eficaz sem degradações.

A extração de óleos vegetais normalmente é realizada pelo uso do *n*-hexano como solvente. A micela formada neste processo é evaporada para separar o óleo deste solvente. Esta prática requer considerável quantidade de energia (em torno de 530 kJ por kg de óleo), uma vez que envolve mudança de fase do solvente. Adicionalmente, os vapores explosivos gerados na planta industrial representam um problema de segurança. Estas limitações podem ser parcialmente contornadas pela tecnologia de membranas, ou seja, a micela pode ser bombeada através de uma membrana adequada, que seja permeável ao solvente e retenha o óleo. O permeado (contendo essencialmente solvente puro) seria reciclado, enquanto o retentado passaria através de sucessivos estágios de unidades de membranas para maximizar a recuperação de solvente e minimizar a quantidade de solvente que deve ser evaporado. Tanto membranas de osmose inversa quanto membranas de nanofiltração são adequadas para separar o óleo (triacilgliceróis) do solvente. Entretanto, poucas membranas comercialmente disponíveis são estáveis ao *n*-hexano (COUTINHO, 2008).

Foram feitas tentativas para estudar a adequação de membranas para o refino de óleos vegetais em sua forma bruta, sem qualquer tratamento prévio ou diluição com solventes orgânicos. Os aspectos da degomagem foram estudados extensivamente. SUBRAMANIAN *et al.* (1998) relatam a eficácia do processo de membrana na remoção de pigmentos de cor, produtos de oxidação e FFA. A contribuição mais significativa deste trabalho é um sistema de refino por membrana sem a

utilização de solvente. Isso reduz drasticamente o volume da mistura a ser tratada e, provavelmente, os custos de transformação.

As principais vantagens para a utilização de membranas na indústria de óleo vegetal são: baixo consumo de energia, segurança, sem adição de produtos químicos, a retenção de nutrientes e outros componentes desejáveis no óleo, a eliminação do tratamento de efluentes, operação simples e fácil mudança de escala (OCHOA *et al.*, 2001; COUTINHO *et al.*, 2009). Apesar dessas vantagens, a sua aplicação está reduzida, principalmente devido à falta de estabilidade das membranas em n-hexano, o solvente utilizado no processo de extração (PAGLIERO *et al.*, 2007).

Contrastando com o processo de refino convencional, o processo com membranas pode ser conduzido a baixas temperaturas, preservando os componentes sensíveis ao calor do óleo de interesse tecnológico, como os antioxidantes naturais. Um produto mais estável e conseqüentemente de melhor qualidade pode ser obtido usando membranas (RIBEIRO *et al.*, 2008).

A relação entre o tipo de solvente, polar ou não polar e o tipo de membrana hidrofílica ou hidrofóbica, utilizados em processos de separação, devem ser criteriosamente analisadas. O fluxo de solventes polares é significativamente maior (8-10 vezes) do que os solventes não-polares, em operações realizadas com membranas hidrofílicas. Por sua vez, o fluxo de solvente não-polar é 2 - 4 vezes maior do que de solventes polares com membranas hidrofóbicas. Como exemplos podemos citar os valores obtidos para a passagem de metanol (polar), de hexano (não polar) em 13 bar de pressão através de uma membrana hidrofílica, resultando em fluxos de $18 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e de $2,52 \text{ m L}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, para os mesmos compostos com a mesma pressão, verificou-se que quando o processo foi realizado com uma membrana hidrofóbica, os fluxos obtidos foram, $10,8 \text{ mL}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $21,6 \text{ mL}^{-2} \text{ h}^{-1}$ de metanol e hexano, respectivamente (COUTINHO *et al.*, 2009).

MOURA *et al.* (2005) estudaram a degomagem de óleo de soja utilizando membranas de ultrafiltração preparadas a partir de polietersulfona (PES). Óleos bruto dessolventizado foram utilizados, bem como óleo/hexano em proporção 1:3. Além do teor de fosfolipídeos em óleo bruto e ultrafiltrado, outros parâmetros, tais como a viscosidade, cor, ácidos graxos livres (FFAs) e conteúdo de tocoferóis. Como esperado, o óleo apresentou menor fluxo de permeado, devido à sua maior viscosidade em comparação com a micela óleo/hexano. A remoção de até 89% de fosfolipídios foi atingida quando foi ultrafiltrada. Alterações significativas foram observadas em nenhum dos parâmetros estudados, tais como cor e FFAs. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido utilizado para analisar a membrana PES, antes e após o contato com hexano por 72 horas a 50°C . Sem modificações morfológicas e funcionais foram observados. O processo tem se mostrado como uma alternativa ao processo de degomagem convencional, usado atualmente

MANJULA *et al.* (2011) estudaram o comportamento do fluxo de uma membrana hidrofóbica densa (NTGS-2200) com polidimetilsiloxano como camada ativa e polimida como camada de suporte com vários óleos vegetais em condições com hexano. A diluição do hexano melhorou o fluxo de óleo permeado em todos os óleos vegetais, pelo menos, um ordem de grandeza e da pressão aplicada

aumentou o fluxo total, bem como o fluxo de óleo. A membrana densa não rejeita triglicerídeos (TG) em uma ampla faixa de diluição hexano (5-80%) da concentração de óleo e com pressão operacional (0,5-4 MPa) devido a um fluxo positivo de engate com hexano. Os resultados revelaram que o fluxo de óleo segue uma relação inversa com a média de massa molar da TG. Embora ambos viscosidade e massa molar da TG apresentaram correlação com o fluxo de permeado.

BASSO *et al.* (2009) estudaram a recuperação do fluxo de permeado, e diafiltração como meios para obter e purificar a lecitina de soja, foram analisados neste estudo como um meio de retardar a diminuição do fluxo de permeado durante a ultrafiltração (UF) de óleos vegetais e seus derivados. Visando à maximização da exploração do uso deste tipo de tecnologia durante as etapas de processamento. Assim, a influência da pressão transmembrana, da velocidade de escoamento cruzado, e a abertura da válvula do permeado durante o processo de limpeza (circulação hexano) de uma membrana cerâmica com uma área de permeação de $0,2\text{m}^2$ e um diâmetro de poros de $0,01\text{mm}$ em unidade piloto com capacidade de processamento de 40 L. Quatro diferentes condições operacionais de limpeza, associando a combinação de pressão (0,5-2,0 bar) e velocidade ($1,0 - 5,0\text{ms}^{-1}$), bem como a influência da abertura da válvula de permeado, foram estudados. Também a produção e purificação da lecitina de soja foi realizado por diafiltração dos retentados derivado da UF da micela, resultando em um produto com cerca de 90% da matéria insolúvel acetona. O processo de diafiltração foi uma forma eficaz de purificar a lecitina de soja, resultando 69,7% (2 ciclos de diafiltração) e 90,7% (4 ciclos de diafiltração) da matéria insolúvel em acetona. Como procedimento de limpeza, o efeito da baixa pressão (0,5 bar) e alta velocidade ($5,0\text{ms}^{-1}$) obteve a maior recuperação do fluxo durante a limpeza, embora tenha falhado em evitar a formação de resíduo incrustantes, que só foi detectada a partir da estabilização do fluxo em valores cada vez menores durante as etapas de concentração de miscela. A condição mais favorável de limpeza foi associado com uma baixa pressão (0,5 bar) e velocidade elevada ($5,0\text{ms}^{-1}$), com que foi possível recuperar o fluxo de permeado em cerca de 85 min.

ARAKI *et al.* (2010) avaliaram seis membranas poliméricas (folhas planas) em relação a permeabilidade e fluxo de água, etanol e hexano, com o objetivo de caracterizar seus perfis hidrofóbicas e hidrofílicas e resistência ao hexano. As membranas planas comerciais usadas foram: 30 kDa e 50 kDa PVDF (fluoreto de polivinilideno), 10 kDa PES (polietersulfona); $0,05\mu\text{m}$ PC (policarbonato); $0,05\mu\text{m}$ e $0,025\mu\text{m}$ CME (ésteres de celulose mista). Foram avaliadas em uma unidade de laboratório, com 4 bar, 200rpm e 40°C . Em relação às taxas de fluxo com solventes testado, a membrana PVDF de 50 kDa revelou uma maior permeabilidade à água, duas das membranas foram caracterizadas como menos hidrofílicas (PC e PES) e os demais foram as mais hidrofóbicas. A estabilidade das membranas estruturais para o hexano foi verificada através da observação visual, área de filtração variação (encurtamento ou intumescência) e avaliações de fluxo de permeado. A permeação com hexano foi realizada durante 12 h, em 1,5 bar, 200rpm e 40°C , com fluxo constante em todas as membranas durante o experimento. Membranas não tratadas, submersa em hexano por 48 horas e submetidas permeação por 12 h ao hexano foram examinadas por

microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de verificar possíveis alterações microscópicas. Todas as membranas foram resistentes ao hexano, o que indica que eles são adequados para uso.

TRES *et al.* (2009) estudaram a separação da mistura de óleo de soja refinado/n-butano utilizando diferentes membranas comerciais de nanofiltração e ultrafiltração, com cortes que variam de 1-5 kDa. Óleo de soja refinado/n-butano 1:3 (m/m) e 1:1 (m/m) razões de massa foram continuamente alimentados a um módulo de escoamento tangencial. A efeitos da pressão de alimentação (10-25 bar) e da diferença de pressão transmembrana (1-10 bar) sobre o fluxo e retenção de óleo, foram investigados. Resultados de retenção de óleo variou entre 52,8 a 99,1% e fluxo de n-butano até 2730 g/m² h. Incrustação da membrana foi observada em todas as condições experimentais estudadas.

RIBEIRO *et al.* (2008) estudaram a degomagem da miscela do óleo de soja/hexano por ultrafiltração. Um canal multi-membrana cerâmica foi utilizada com 0,2 m² de área de permeação e um tamanho de poros nominal de 0,01 µm. A velocidade tangencial variou entre 2,9 - 3,9 ms⁻¹ e pressão transmembrana (PTM) 1 - 2 bar. Até 99,7% dos fosfolípidos foram mantidos, resultando em uma concentração de fósforo de 2,2 mg kg⁻¹. O fluxo de permeado variou de 21,5 a 40,5 Lm⁻²h⁻¹, com um fator de redução da massa (MRF) de 3,2 a única variável que demonstra a sua influência no processo foi a PTM. O menor teor de fósforo (2,2 mg kg⁻¹) no óleo degomado e maior fluxo de permeado (40,5 kg m⁻²h⁻¹) foram observadas em 2 bar.

2.8 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS UTILIZANDO GASES PRESSURIZADOS

Em todo o mundo, bilhões de solventes orgânicos são utilizados como ferramentas de transformação, agentes de limpeza, e dispersantes. Devido às suas propriedades específicas, que superam a desvantagem do custo de pressurização, fluidos supercríticos/pressurizados podem ser propostos como solventes alternativos. O dióxido de carbono supercrítico (CO₂ SC) que é de baixo custo e não tóxico, e apresenta propriedades termodinâmicas (densidade, poder solvente) e de transporte (difusividade, viscosidade) intermediárias entre gases e líquidos, facilmente ajustáveis com a temperatura e pressão, é certamente um dos mais atraentes. Devido ao seu alto potencial nas áreas de extração sólido-líquido, cromatografia, a formação de partículas, tingimento de fios, e reações, o CO₂SC tem sido amplamente utilizado também nas áreas de alimentos e farmacêutica. Aplicações em grande escala incorporando outros tipos de compostos podem também ser encontradas, tais como o uso de gases comprimidos, como o propano e o n-butano no refino de óleo (PAOLUCCI-JEANJEAN *et al.*, 2008).

De acordo com TEMELLI (2009), a extração de óleos com CO₂ supercrítico tem sido estudado extensivamente desde início de 1980. Numerosos estudos têm avaliado o impacto das variáveis sobre o rendimento de extração, recuperação e composição do óleos extraídos de diversas

fontes. As variáveis de extração são temperatura, pressão, tamanho de partícula e teor de umidade dos alimentos, tempo de extração, a vazão de alimentação do CO₂ e a relação com solventes para alimentos e todos eles precisam ser otimizados. Em geral, o rendimento de extração aumenta com o aumento da pressão devido ao aumento da solubilidade lipídica em CO₂ supercrítico baseado em um aumento na densidade de CO₂. O impacto da temperatura é dependente dos parâmetros da concorrência; a densidade de CO₂ diminui com o aumento da temperatura, enquanto a pressão de vapor (volatilidade) dos solutos aumenta, levando ao conhecido fenômeno de cross-over das isotermas de solubilidade. Além disso, a difusividade aumenta com a temperatura, reforçando os aspectos de transferência de massa durante a extração.

A capacidade dos gases comprimidos de, similarmente aos líquidos, agirem como solvente é conhecida desde o século passado como “efeito extrativo dos gases”. A primeira aplicação prática desse efeito, entretanto, só ocorreu a partir do segundo quarto do século passado, na extração de petróleo, quando gases eram injetados em poços para manter alta a pressão de forma a se reter hidrocarbonetos de maior massa molar em soluções de metano ou outros hidrocarbonetos leves. A necessidade em se compreender este, entre outros efeitos, levou a um considerável desenvolvimento da termodinâmica dos fluidos supercríticos (REZENDE, 1998).

A procura por solventes de fontes renováveis e inofensivos para uso em produtos alimentícios, assim como as peculiaridades dos meios supercríticos na condução de separações a custos reduzidos, levou nos últimos 20 anos, a intensas pesquisas com fluidos supercríticos como agentes extratores de produtos naturais. Porém, a ausência de equipamentos capazes de processarem continuamente grandes quantidades de oleaginosas, sob elevadas pressões, ainda restringem à utilização destes solventes a extração em pequena escala de óleos com elevados valores agregados (REZENDE, 1998).

A separação dos óleos essenciais extraídos de CO₂ denso geralmente é realizado por meio de uma fase de despressurização intenso durante o qual o solvente é levado ao estado gasoso e o óleo essencial é liberado e recolhido. Os custos de recompressão de CO₂ gasoso para o líquido ou CO₂ supercrítico são altos, como um equipamento de compressão poderosa e muitas vezes de uma etapa refrigeração prévia à compressão são obrigatórios. A associação de uma membrana para o processo de extração com fluido supercrítico de óleos essenciais pode evitar a etapa de despressurização intensa, reduzindo os custos de recompressão (SPRICIGO *et al.*, 2001 e CARLSON *et al.*, 2005).

Um fenômeno particular pode ocorrer quando as membranas orgânicas estão em contato com CO₂ supercrítico. Sob alta pressão, o material da membrana tende a plastificar. Especificamente, a presença do CO₂ adsorvido em alta pressão tende a amolecer e dilatar o material da membrana. Este fenômeno pode constituir uma grande limitação ao uso de membranas poliméricas, porque induz a uma forte expansão da membrana e, muitas vezes leva a uma falta de estabilidade do sistema a médio e longo prazo (PAOLUCCI-JEANJEAN *et al.*, 2008).

A viscosidade de compostos é um fator limitante para a sua filtração em membrana, em termos de fluxos e custos de energia. Vários anos atrás, algumas tentativas foram feitas para diminuir a viscosidade utilizando altas temperaturas ou a adição de produtos químicos. No entanto, o primeiro processo exige temperaturas muito elevadas que degradam os compostos sensíveis a temperatura do óleo e do segundo processo coloca o problema da remoção do solvente após a filtração. Um novo processo foi desenvolvido agora para reduzir a viscosidade do líquido através da injeção de CO₂ supercrítico em temperatura moderada nos fluidos. Operação na temperatura ambiente permite preservar produtos termo-sensíveis e CO₂ SC que pode ser facilmente removido por queda de pressão. A viabilidade da combinação de fluidificação por injeção de CO₂ pressurizado e filtração de escoamento cruzado nas membranas inorgânicas testadas (POMIER *et al.*, 2005, POMIER *et al.*, 2007).

A combinação da extração de fluidos supercríticos e separação por membranas permite a integração da extração por parte do CO₂ supercrítico (melhorada pelo alto poder solvente do CO₂ supercrítico) e a separação seletiva da membrana (através do CO₂ supercrítico e solutos extraídos mistura de reação de filtração). A combinação da extração com separação de CO₂ supercrítico e da membrana permite a obtenção de frações extraídas com uma estreita gama de massas molares. Esta combinação tem sido investigada para o fracionamento de triacilgliceróis, para a extração e purificação de carotenóides, e para a separação de óleos essenciais. Após a extração com CCAH, os custos para recompressão de gás para a fase líquida ou a fase supercrítica são altos, e a combinação com o processo de separação com membrana permite a retenção dos solutos extraídos, e permeação do SCF com uma gota de baixa pressão, conduzindo a uma redução da energia e os custos durante a recompressão (MOURA *et al.*, 2007).

MOURA *et al.* (2007) estudaram uma membrana de osmose inversa (BW30 – 4040) e duas de nanofiltração (DL404 – C e HL4040 – F) na avaliação da retenção de triacilgliceróis e permeação de ácidos graxos livres e/ou etil ésteres em meio supercrítico. As membranas foram submetidas a testes sem qualquer condicionamento e mostraram boa permeabilidade de CO₂ supercrítico e frações lipídicas. A membrana BW30 – 4040 apresentou resistência à permeação da mistura. Esta resistência pode ser causada por sua camada densa, característica de membranas de osmose inversa e/ou condições de fabricação. A baixa afinidade pode ser devido à presença de compostos polares na superfície da membrana. Assim, um pré-tratamento da membrana BW30 – 4040 foi realizado para a adaptação gradual da membrana as condições hidrofóbicas do CO₂ supercrítico e das frações lipídicas utilizando etanol e hexano por quatro horas cada.

SPRICIGO *et al.* (2001) utilizaram uma membrana comercial de osmose inversa fabricada em acetato de celulose para separar a mistura óleo essencial de noz moscada e CO₂ denso. Foi realizada uma análise estatística das pressões de 20, 30 e 40 bar que foram estudadas, temperaturas de 296, 313 e 323 K, concentrações mássicas de óleo na alimentação de 1, 5 e 10%, uma pressão constante de 120 bar na alimentação e escoamento perpendicular. Os autores obtiveram um índice médio de retenção de 92,5% de óleo essencial, independentemente da temperatura, do gradiente de

pressão e da concentração de óleo na alimentação utilizados. Já o fluxo de CO₂ apresentou uma relação linear com a pressão utilizado, e diminuiu com o aumento da concentração de óleo essencial na alimentação provavelmente devido ao fenômeno de polarização de concentração. Foi observado que a membrana utilizada apresentou um comportamento predominantemente convectivo com relação ao fluxo permeado de CO₂, quando na realidade era esperado que apresentasse um comportamento exclusivamente difusivo, como esperado para membranas densas. A hipótese da ocorrência do fenômeno de plastificação da membrana pelo CO₂ foi levantada para explicar o fato.

CARLSON *et al.* (2005) utilizaram quatro membranas comerciais de osmose inversa e nanofiltração para realizar a separação de D-limoneno e dióxido de carbono supercrítico. Os experimentos foram realizados sob uma pressão de 12MPa, pressão transmembrana de 0,5MPa e a uma temperatura de 40°C. O fluxo de CO₂ puro, o fluxo de CO₂ + D-limoneno e o fator de retenção D-limoneno foram medidos. O fator de retenção de limoneno foi superior 0,94. utilizando a membrana HL para a separação de D-limoneno com CO₂ supercrítico, mas condições de pressão de 12MPa, pressão transmembrana de 0,5MPa e uma temperatura de 40°C. A membrana HL apresentou o maior valor de fluxo de CO₂ (31,3 kg.h⁻¹.m⁻²) e apresentou um fator de retenção de 0,3 após 75 min, apresentou uma boa resistência química à D-limoneno e uma boa resistência mecânica a alta pressão.

2.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente revisão demonstrou o grande potencial de aplicação dos processos de separação com membranas em várias etapas do processamento de óleos vegetais. O uso de gases pressurizados para a extração de óleos apresenta-se como uma alternativa interessante para a obtenção de um óleo ou farelos com maior teor nutricional, uma vez que as etapas de processamento térmico são minimizadas. O uso de processos com membranas vem a contribuir com as etapas de recuperação do solvente gasoso, minimizando os gastos energéticos com a recompressão do gás, devido à possibilidade de separação óleo e do gás sem haver despressurização do sistema.

Até o momento o único estudo sobre a recuperação de óleo de soja de misturas deste em gases pressurizados foi realizado pelo grupo do Laboratório de Termodinâmica Aplicada da URI (TRES, 2009), utilizando n-butano. Os trabalhos encontrados na literatura são focados apenas na separação de óleos essenciais de CO₂ supercrítico, motivando e justificando desta forma a realização deste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, os equipamentos, e as metodologias empregadas nos ensaios de dessorção do óleo de soja/*n*-butano e óleo de soja/propano, e no processo de separação de membranas de óleo de soja/*n*-butano e óleo de soja/GLP.

3.1 ESTUDO DA DESSORÇÃO DE GASES EM ÓLEO DE SOJA

3.1.1 Especificações dos Materiais

O óleo de soja refinado foi adquirido no mercado local (marca Soya, Bunge Alimentos S.A.) o óleo não sofre nenhum tratamento adicional e foram utilizados imediatamente após a aquisição.

Os solventes empregados neste trabalho como componente da mistura óleo de soja refinado/solvente foram o *n*-butano de procedência da White Martins Gases Industriais Ltda., pureza mínima de 99,5 % na fase líquida, em botijões de 5 kg e propano da White Martins Gases Industriais Ltda., pureza mínima de 99,50% na fase líquida, em botijões de 5kg.

3.1.2 Descrição do Aparato Experimental

As medidas experimentais de dessorção da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano e da mistura óleo de soja refinado/propano foram conduzidas de acordo com o fluxograma do equipamento na Figura 5.

A Figura 5 apresenta o diagrama esquemático do aparato experimental construído, o qual consiste basicamente dos seguintes itens com suas respectivas funções. As Figuras 6 a 8 apresentam as fotos da célula, do sistema de alimentação e do sistema de dessorção, respectivamente.

- a) **banho termostático** (Marca Nova Ética, modelo 521/3D). têm por finalidade manter a temperatura constante de 5°C na bomba de seringa, evitando mudanças de densidade do *n*-butano e propano
- b) **cilindro de *n*-butano ou propano** (Marca White Martins Gases Industriais Ltda.). armazena o *n*-butano empregado nos experimentos, capacidade 5 kg, ou Cilindro de propano (Marca

- White Martins Gases Industriais Ltda.). Armazena o propano empregado nos experimentos, capacidade 5 kg
- c) **bomba de seringa** (Marca Isco, Modelo 260D). opera em pressão de 21,5 bar, foi utilizada para suprir a vazão de *n*-butano e propano necessária a mistura óleo/solvente
 - d) **célula** (Fabricado por Mecânica Industrial Perosa Ltda., Erechim, RS). a célula é composta por duas partes cilíndricas de aço inoxidável com volume total de aproximadamente 100 mL. A célula possui uma conexão superior, sendo uma utilizada para conectar-se a alimentação da bomba. Na parte inferior há um anel de vedação de borracha, sendo estes responsáveis pela vedação impedindo vazamentos. Na Figura 6 pode ser visualizada a célula utilizada neste trabalho
 - e) **agitador magnético** (Velp Científica). utilizado para manter a agitação durante a alimentação do *n*-butano/ propano na célula
 - f) **válvulas de esfera** (Hy-Lok, Modelo THF-2N). são responsáveis pelo fechamento da linha de solvente que vai para bomba de seringa (F1) e, na etapa de alimentação célula, pela pressurização da parte inferior desta (F2)
 - g) **computador** (LG) utilizado para fazer a captura das imagens da perda de massa
 - h) **balança digital** (Shimadzu, modelo AY220) utilizada para pesagem da massa que é perdida ao longo do tempo
 - i) **agitador mecânico** (Marca Fisatom) utilizado para agitar o óleo de soja/solvente dentro da célula (0 a 500 rpm)
 - j) **web cam** utilizada para fazer a captura das imagens do mostrador da balança

Todas as válvulas, conexões e tubos foram utilizados seguindo as instruções de seus fabricantes.

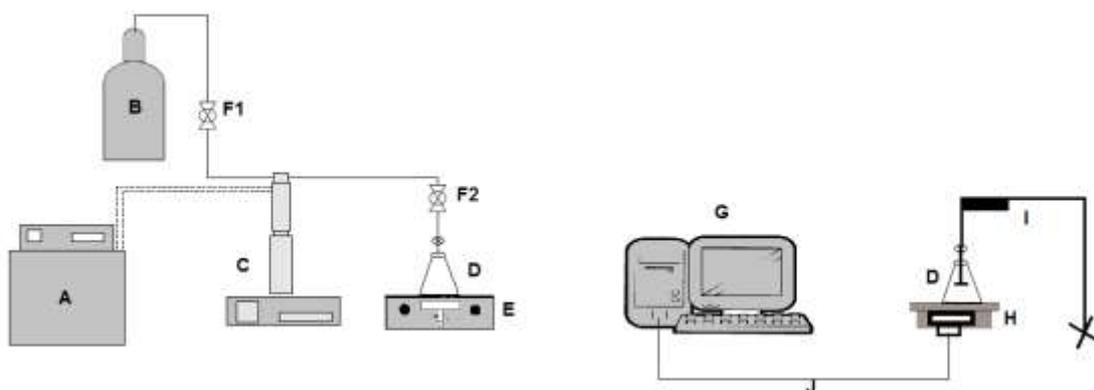


Figura 5. Fluxograma do diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para realizar os experimentos de dessorção.



Figura 6. Fotografia da célula utilizada para a realização dos experimentos de dessorção.



Figura 7. Fotografia geral da unidade de alimentação da célula usada para a realização dos testes de dessorção.



Figura 8. Fotografia da unidade de dessorção e do sistema de aquisição de imagens para os teste de dessorção.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros utilizados para a realização dos experimentos de dessorção nas misturas óleo de soja/n-butano e óleo de soja/propano. A Tabela 5 apresenta as densidades dos compostos utilizados neste trabalho.

Tabela 3. Parâmetros utilizados para a realização dos experimentos de dessorção usando a mistura óleo de soja/n-butano.

Fração mássica de n-butano (%)	Massa óleo (g)	Volume de n-butano (mL)	Agitação (rpm)
1	50,70,80	1,54	0, 100, 200, 500
2,5	70	3,91	0, 100, 200, 500
5	60	7,02	0, 100, 200, 500
7,5	50	10,83	0, 100, 200, 500
10	50	14,84	0, 100, 200, 500

Tabela 4. Parâmetros utilizados para a realização dos experimentos de dessorção na mistura de óleo de soja/propano

Fração mássica de propano (%)	Massa óleo (g)	Volume de propano (mL)	Agitação (rpm)
1	80	1,54	0, 100, 200, 500
2,5	80	3,91	0, 100, 200, 500
5	70	7,02	0, 100, 200, 500
7,5	70	10,83	0, 100, 200, 500
10	70	14,84	0, 100, 200, 500

Tabela 5. Massa específica das substâncias utilizadas nos experimentos de dessorção.

Componente	Massas específicas (g/cm ³)
n- butano	0,5979
Propano	0,5240
Óleo de soja	0,9127

Os valores da densidade do n-butano e propano utilizados nos experimentos foram os obtidos a 5°C e pressão de 15 bar, para a densidade do óleo foi utilizado o valor obtido a 30°C.

3.1.3 Método

O procedimento experimental empregado nos experimentos de dessorção iniciava-se pela pesagem da célula vazia e da quantidade de óleo de soja para cada experimento, conforme a Tabela 3. A célula era então acoplada à bomba de seringa, após a estabilização da temperatura do banho em 5°C. O cilindro da bomba era carregado com *n*-butano ou propano. A temperatura de 5°C foi escolhida para o *n*-butano e propano para garantir que estes estivessem líquidos durante a carga. A densidade dos gases a esta temperatura é apresentada na Tabela 5.

Os fluidos foram pressurizados até 21,5 bar, e após estabilização, conectava-se a célula à saída da bomba para simular a saída do extrator supercrítico. O agitador magnético era ligado e abria-se a válvula da célula, iniciando-se a alimentação do *n*-butano ou propano até o volume desejado. Terminada a alimentação da célula, fechava-se a válvula de alimentação, desconectando-se a célula da bomba. O sistema era agitado por 30 minutos para completa homogeneização da mistura. A célula completa era então pesada com a válvula fechada e iniciava-se a aquisição de imagem e abria-se a válvula e esperava-se 2,5 minutos. A célula era aberta, retirando-se a tampa e a válvula, e fazia-se a pesagem da massa da célula aberta com a aquisição de imagens ligada. A haste do agitador mecânico era colocada no interior da célula, ligando-se o agitador na rotação desejada (Tabelas 3 e 4). A balança era novamente tarada, devido ao aumento da massa causado pelo peso do agitador. Cada experimento teve duração de 8 horas. A aquisição de imagem tem por objetivo fazer a gravação do valor do peso obtido na balança, foi acoplado uma web cam na frente do display da balança para obter os valores exatos dos pesos obtidos durante todo o experimento, esses valores foram usados para obter os dados de desorção.

3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

3.2.1 Especificações dos Materiais

Os solventes empregados neste trabalho como componente da mistura óleo de soja refinado/solvente foi o *n*-butano de procedência da White Martins Gases Industriais Ltda., pureza mínima de 99,5 % na fase líquida, em botijões de 5 kg, e o GLP de procedência da Liquigás.

O óleo de soja refinado utilizado foi adquirido no comércio local (marca Soya, Bunge Alimentos SA).

As membranas foram adquiridas da GE – Osmonics sendo suas especificações apresentadas na Tabela 6. As membranas foram recebidas secas em embalagens plásticas, sem solvente. A composição média do GLP é apresentada na Tabela 7.

Tabela 6. Especificações das membranas utilizadas na realização deste trabalho.

Classe	Polímero	Membrana	MMC ou Retenção	Faixa de pH (25°C)	Fluxo de água/pressão de operação (L/m ² h) / (bar)
UF	PES Poli(étersulfona)	Sepa PT	5 kDa	-	152,8/3,45
UF	Poli(amida)/ Poli(sulfona)	Sepa GM	4 kDa	2 – 11	34/2,75
NF	Poli(amida)/ Poli(sulfona)	Sepa GH	1 kDa	2 - 11	34/10,34
NF	Poli(amida)/ Poli(sulfona)	Sepa HL	98% Mg SO ₄	3 -9	148,1/6,9
NF	Poli(amida)/ Poli(sulfona)	Sepa DK	98% Mg SO ₄	2 - 11	37/6,9

Os solventes orgânicos utilizados para o condicionamento das membranas, antes e após os experimentos e limpeza da unidade foram etanol (99,8%), 1-propanol (99%) e *n*-pentano (99%) provenientes da Vetec Química Fina Ltda.

As membranas eram cortadas em discos planos com área de 129,7 cm². O condicionamento era feito pela imersão das membranas em etanol ou *n*-propanol por 12 h. Após cada condicionamento, montava-se o aparato de acordo com o item 3.2.2.

Em trabalho anterior TRES (2009), verificou-se a necessidade de acondicionar as membranas, pois o fluxo de *n*-butano nas mesmas sem acondicionamento era extremamente baixa.

Todos os materiais, exceto as membranas, foram utilizados sem qualquer tratamento prévio e manuseados cuidadosamente devido a sua periculosidade (inflamabilidade e intoxicação). Os materiais utilizados foram armazenados em local apropriado para não sofrerem qualquer tipo de alteração por interferência de luz, calor ou umidade.

Tabela 7. Composição média do GLP.

Compostos	% (v/v)
Metano	0,077
Etano	4,842
Propano	50,329
n – Butano	28,402
Iso – Butano	13,660
Iso – Pentano	0,356
n – Pentano	0,086
Pentanos e mais pesados	0,441

Fonte: Petrobras, 2010.

3.2.2 Descrição do Aparato Experimental

As medidas experimentais de separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano e óleo de soja/GLP foram conduzidas em um módulo de separação com membranas operado em modo contínuo com alimentação tangencial.

As Figuras 9 e 10 apresentam o diagrama esquemático a fotografia do aparato experimental construído, respectivamente, o qual consiste basicamente dos seguintes itens com suas respectivas funções:

- banho termostático** (Nova Ética, modelo 521/3D). têm por finalidade manter a temperatura constante em 5°C na bomba de seringa, evitando mudanças de densidade do *n*-butano e GLP
- cilindro de *n*-butano ou GLP** (White Martins Gases Industriais Ltda.). armazena o *n*-butano empregado nos experimentos, capacidade 5 kg; Cilindro de GLP (Marca Liquigás). Armazena o GLP empregado nos experimentos, capacidade 20 kg
- bomba de Seringa** (Isco, Modelo 500D). operada em modo vazão constante, foi utilizada para suprir a vazão de *n*-butano e GLP necessária à mistura óleo/solvente para que esta se mantivesse na razão 1:3 ou 1:1 (m/m) óleo/*n*-butano ou óleo/GLP, dependendo da condição experimental
- bomba de líquido** (Acuflow, Modelo Digital Series III). utilizada para alimentar o óleo de soja no interior do módulo de separação. Esta opera a uma taxa constante de bombeamento (1 mL/min)

- e) **proveta graduada**. frasco onde fica armazenado o óleo de soja refinado para realização dos experimentos. Devido à viscosidade elevada do óleo, a bomba de líquido não conseguia, mesmo que programada, enviar o volume de óleo nominal. Este frasco era necessário para monitoramento do volume real de óleo empregado nos experimentos
- f) **válvula micrométrica tipo agulha** (HIP, Modelo 15-11AF1). controla a vazão de alimentação de *n*-butano e GLP no interior do módulo. Esta válvula permite uma abertura gradual possibilitando uma regulação fina de vazão com um bom controle desta variável
- g) **válvulas de uma via** (*Check-Valve*) (HIP, Modelo 15-41AF1-T). estas válvulas somente permitem fluxo em um único sentido. São utilizadas nas alimentações de *n*-butano, GLP e óleo para impedir um refluxo tanto de solvente quanto de óleo para uma das bombas (líquido ou seringa)
- h) **válvulas de esfera** (Hy-Lok, Modelo THF-2N). são responsáveis pelo fechamento da linha de solvente que vai para a bomba de seringa (H1) e, na etapa de pressurização do módulo, pela pressurização da parte inferior do mesmo (H2). Pelo fechamento da válvula H1 evitava-se a sobre-pressão na válvula do cilindro de *n*-butano e a com a abertura da válvula H2 evitava-se incidentes com a membrana (rasgos e furos)
- i) **indicadores analógicos de pressão** (Egipol). possuem indicações de pressão entre 0 – 60 bar. Indicam as pressões na parte superior (retido) e inferior (permeado) do módulo
- j) **indicadores de temperatura** (Digimec). tem por finalidade indicar a temperatura exata dentro do módulo
- k) **válvulas micrométricas tipo agulha** (Hoke, Modelo 1315G2Y). estas válvulas são responsáveis pelo controle de pressão na saída de permeado (K2), bem como na saída de retido (K1). A válvula K2 serve também para controlar a pressão transmembrana (PTM) no permeado
- l) **rotâmetro** (Applitech, Modelos 1900). faixa de vazões de 0,5 a 7 nL/h e 5 a 70nL/h,. Utilizados para quantificar as vazões de *n*-butano livre na saída de permeado e na saída de retido. Após as saídas dos rotômetros, estes eram conectados a um sistema de exaustão para eliminação do gás para a atmosfera
- m) **frascos coletores**. são conectados às saídas de retido e permeado para armazenamento das amostras com a mistura óleo e *n*-butano.
- n) **módulo de separação com membranas** (Fabricado por Mecânica Industrial Perosa Ltda., Erechim, RS). o módulo é composto por duas partes de aço inoxidável 316 com volume útil de aproximadamente 140 mL. Na Figura 11 pode ser visualizado o módulo de separação utilizado neste trabalho. O módulo possui quatro conexões superiores, sendo uma utilizada para conectar-se a alimentação do módulo, outra para conectar-se o indicador de pressão, outra utilizada para conectar o termômetro e por último a conexão da saída de retido. A parte inferior possui uma conexão utilizada como retirada de permeado. Tanto a parte superior quanto a inferior do módulo possuíam um anel de vedação de borracha buna, sendo estes responsáveis pela vedação do módulo impedindo vazamentos internos ou externos;

- o) **misturador eletrostático**. tem por finalidade fazer a mistura do óleo e o n-butano/GLP antes de entrarem no módulo.

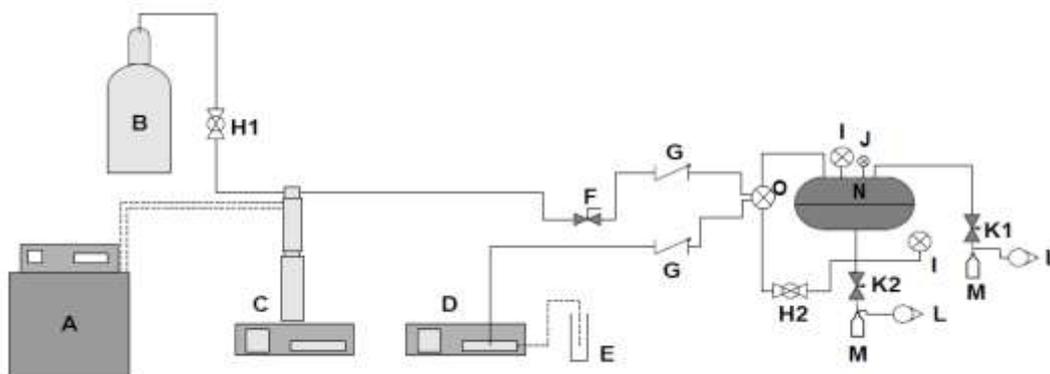


Figura 9. Fluxograma do diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para a realização dos experimentos de separação com membranas.

Nos experimentos realizados com gás GLP foi preciso efetuar adaptações na unidade onde foram realizados os ensaios, pois as válvulas tipo agulha (K) congelavam no início dos experimentos. Foram adicionados então os seguintes equipamentos (Figura 12):

- **agitador magnético com aquecimento** (Velp Científica). utilizado para manter a temperatura do banho maria para não congelar as válvulas esfera durante os experimentos com o gás GLP
- **suporte de alumínio**. onde as válvulas esferas ficam submersas em água aquecida.

O interior do módulo de permeação continha um disco suporte de aço sinterizado, para evitar problemas de rasgos ou furos devido à pressão (Fabricado por Brats Indústria e Comércio de Produtos Especiais Ltda., SP). Este disco possui diâmetro de poro médio de 5 μm e dimensões 150 x 10 mm (diâmetro x espessura) (Figura 13).

A quantificação do óleo permeado era realizada por gravimetria. As amostras eram colocadas em uma estufa a vácuo (Quimis, modelo Q819V2) aquecida a 60°C por 15 h para evaporação de todo o solvente.

Uma balança digital (Shimadzu, modelo AY220) era utilizada para pesagem dos frascos após sua retirada da estufa. Previamente estes eram acondicionados em dessecadores e posteriormente pesados nesta balança.

Todas as válvulas, conexões e tubos (SWAGelok) foram utilizados seguindo as instruções de seus fabricantes.

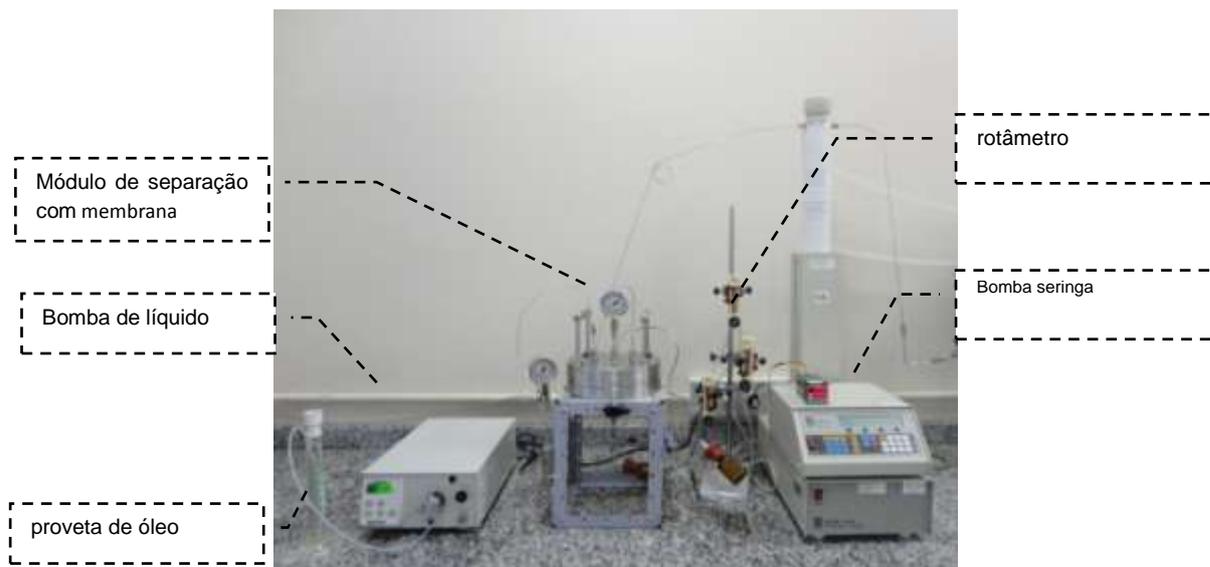


Figura 10. Fotografia geral da unidade de separação com membranas.



Figura 11. Fotografia do módulo de separação com membranas, os rotômetros e os frascos coletores.



Figura 12. Fotografia geral da unidade de separação com membrana com gás GLP.

A Figura 13 apresenta as vistas interna e externa do módulo de separação com membranas e o disco suporte de aço sinterizado. A Figura 13 (a) mostra a parte superior do módulo apresentando em detalhes as conexões, uma utilizada para a mistura óleo/solvente, outra para conexão do indicador de pressão, outro indicador de temperatura e outra para saída de permeado. A Figura 13 (b) apresenta a parte inferior do módulo mostrando em detalhes as estrias para condução da mistura óleo/solvente a saída de permeado e subseqüentemente, a Figura 13 (c) mostra o disco suporte para as membranas poliméricas de aço sinterizado.

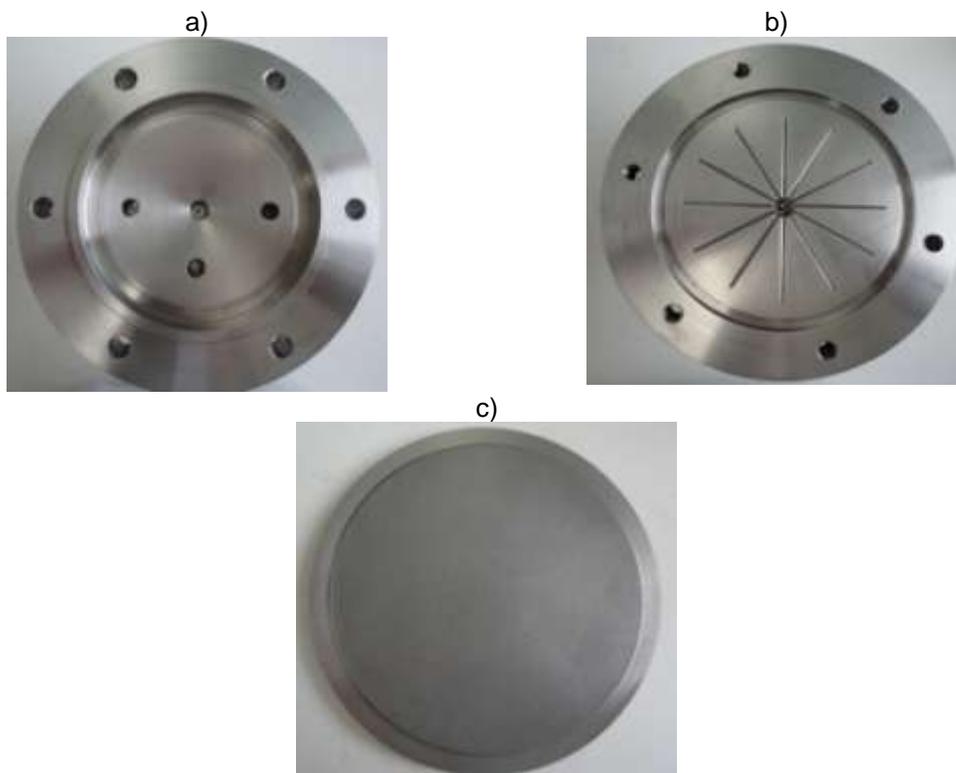


Figura 13. Vista geral do módulo de permeação. a) Parte superior do módulo, b) parte inferior do módulo, c) disco suporte da membrana.

3.2.3 Método

O procedimento experimental de separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano e óleo de soja/GLP utiliza o aparato experimental descrito no item 3.2.2 e inicia-se com o pré-tratamento da membrana.

O condicionamento das membranas é realizado por imersão das membranas secas em etanol ou *n*-propanol por 12 h. A membrana pré-tratada foi colocada na célula de permeação e o experimento iniciava-se com a estabilização da temperatura do banho termostático, seguido do carregamento do cilindro da bomba de seringa com *n*-butano ou GLP proveniente do cilindro de estocagem. A temperatura de 5°C foi escolhida para o *n*-butano e GLP devido ao conhecimento de sua densidade nesta temperatura e nas pressões de operação utilizadas neste trabalho. As membranas eram cortadas em discos planos com área de 129,7 cm².

A montagem do módulo de permeação inicia-se com a colocação do anel superior de vedação no sulco da parte superior do módulo (Figura 13). Após a colocação do anel superior a membrana era depositada sobre este e subseqüentemente o disco suporte de aço sinterizado sobre a membrana. Com a montagem da parte superior finalizada, colocava-se o anel de vedação inferior no sulco da parte inferior.

Após ambas as partes montadas, encaixam-se as duas partes e parafusavam-se os seis parafusos para garantir a vedação do módulo. O módulo era depositado sobre o suporte e o tubo da alimentação de óleo e *n*-butano ou GLP era conectado, bem como o indicador analógico de pressão e a saída de retido na parte superior, e na parte inferior, a saída de permeado.

Com o módulo completamente montado, a bomba de seringa operando em modo vazão constante, a pressão do experimento selecionada e as válvulas H1 fechadas inicia-se o carregamento do módulo com *n*-butano abrindo a válvula F lentamente para que a vazão de solvente não ultrapassasse 5 mL/min. A válvula G também se encontra aberta nesta etapa para pressurização homogênea dos dois lados do módulo.

Quando a vazão de *n*-butano na bomba de seringa se aproximasse a zero e os indicadores analógicos estivessem na pressão do experimento (igual à pressão da bomba de seringa) o módulo estava completamente cheio e abria-se completamente a válvula F para não haver nenhuma restrição à passagem do *n*-butano para o módulo no experimento, e para não haver sobre-pressão na linha de solvente.

Para iniciar o experimento, fechava-se a válvula G, iniciava-se o bombeamento do óleo na bomba de líquido, mudando-se a bomba de seringa para modo vazão constante iniciando o bombeamento do solvente na vazão correspondente a 1:3 ou 1:1 (m/m).

Com estes bombeamentos simultâneos a pressão do sistema subia, com isso, as válvulas K eram finamente abertas para manterem a pressão do sistema, posterior manutenção da pressão transmembrana (PTM) e pressão de trabalho.

O tempo necessário para troca de todo volume morto da célula foi determinado dividindo-se o volume morto da célula (140 mL) pela vazão de alimentação. Este tempo foi de aproximadamente 40 minutos para os experimentos realizados na razão óleo/*n*-butano ou GLP de 1:3 (m/m) e para a razão 1:1 (m/m). Desta forma, antes da coleta das amostras o sistema era operado por no mínimo 40 minutos para se garantir a homogeneidade das amostras.

As retiradas de amostras foram realizadas em intervalos de 10 minutos. O fluxo de óleo foi calculado dividindo-se a massa de óleo (após a remoção de todo o *n*-butano) coletada no permeado pelo intervalo de tempo respectivo e pela área de permeação. A retenção de óleo foi calculada pela razão entre a massa de óleo retida e a massa de óleo alimentada ao módulo.

Após a coleta, cada amostra era colocada em uma estufa a vácuo (60°C) por 12 horas, para a evaporação de todo *n*-butano ou GLP. Passado este tempo na estufa, as amostras eram resfriadas em dessecadores e então pesadas em uma balança digital.

Decorrido o tempo para os experimentos, conforme Tabela 7, paravam-se ambas as bombas de líquido e seringa e iniciava-se lentamente a depressurização do módulo com as válvulas F e H fechadas, isolando-se o módulo. As válvulas K eram as responsáveis pelo controle da depressurização. Os volumes de *n*-butano ou GLP e de óleo de soja foram constantemente monitorados através do controlador da bomba de seringa e do consumo volumétrico de óleo medido em frasco graduado.

Quando a depressurização estava completa, não saindo mais a mistura óleo/*n*-butano ou GLP em nenhuma das saídas, iniciava-se o procedimento de limpeza do módulo. Esta era realizada com auxílio da bomba de líquido, bombeando-se *n*-pentano em quantidades suficientes para que o módulo, membrana, válvulas, tubos e conexões e disco suporte estivessem completamente sem resíduos de óleo.

As membranas foram reutilizadas em todos os experimentos. Seu uso iniciava-se na maior pressão de 30 bar, 20 bar, 15 bar e 10 bar. As pressões transmembrana (PTM) estudadas foram 5 bar e 10 bar para todas as membranas.

A Tabela 8 apresenta as condições experimentais usadas neste trabalho.

Tabela 8. Apresenta as condições de operação usadas para a realização dos experimentos de separação com membranas para cada membrana testada.

Membrana	Razão Óleo/ <i>n</i> -butano - GLP (m/m)	Pressão Alimentação (bar)	Pressão Transmembrana (bar)	Gás	Solvente
Sepa PT	1:3	10, 15, 20	5, 10	<i>n</i> -butano / GLP	Etanol / <i>n</i> -propanol
Sepa GM	1:3, 1:1	10, 15, 20	5, 10	<i>n</i> -butano / GLP	Etanol / <i>n</i> -propanol
Sepa GH	1:3	10, 20	5, 10	<i>n</i> -butano / GLP	Etanol
Sepa HL	1:3	10, 20, 30	5, 10	<i>n</i> -butano / GLP	Etanol
Sepa DK	1:3	10, 20, 30	5, 10	<i>n</i> -butano / GLP	Etanol

3.2.4 Parâmetros utilizados para acompanhamento

Os seguintes parâmetros são fundamentais no controle da filtração em processos mediados por membranas (PORTER, 1990; CHERYAN, 1998; COUTINHO *et al.*, 2008):

- Fluxo de permeado (F) ou (J):** mede o volume (litros) ou massa (kg) de permeado obtido durante o processo, pela área (m^2) da membrana, em função do tempo (horas), cuja equação é: $F = L$ ou kg / m^2h
- Coefficiente de retenção (R):** retenção (%) de um determinado soluto, pela membrana, durante a filtração. Retenção (R) pode ser definida pela seguinte equação: $R = 100 (1 - (C_p / C_a))$, onde C_p = concentração do soluto no ultrafiltrado (permeado), e C_a = concentração do soluto no retido
- Pressão transmembrana (PTM):** representa a média entre a pressão de entrada (P_E) (exercida pelo fluido de alimentação, no lado do retido), e a pressão de saída (P_S), ou seja, $P = (P_E + P_S) / (P_E - P_S)$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos nos experimentos de dessorção do óleo de soja com *n*-butano e propano. No total foram realizados 39 experimentos, sendo 19 experimentos com óleo de soja/*n*-butano e 20 experimentos com óleo de soja/propano. Também serão apresentados e discutidos os resultados da separação da mistura óleo de soja/*n*-butano e óleo de soja/GLP utilizando membranas poliméricas de ultrafiltração e nanofiltração. No total foram realizados 98 experimentos, sendo 70 experimentos realizados com óleo de soja/*n*-butano, 28 experimentos realizados com óleo de soja/GLP.

4.1 DESSORÇÃO DO ÓLEO DE SOJA/*n*-BUTANO E ÓLEO DE SOJA/PROPANO

4.1.1 Dessorção de óleo de soja com *n*-butano

Na figura 14 estão apresentados os resultados de dessorção da mistura do óleo de soja/*n*-butano nas concentrações de 1%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10%, com agitação variando de 0 a 500rpm.

De acordo com a Figura 14 observa-se que para as concentrações de *n*-butano de 1%, 7,5% e 10% sem agitação a perda de massa da mistura foi pequena, mantendo-se uma pequena queda gradual da massa com o tempo. Esse comportamento é resultante da grande solubilidade do *n*-butano no óleo e razoável estabilidade das soluções em repouso (TRES *et al.*, 2009).

Nas concentrações de 2,5% e 5% ocorreu liberação de gás muito rapidamente nos primeiros segundos, sendo que após a queda inicial, o valor da massa manteve-se praticamente constante para os sistemas sem agitação. Na concentração de 2,5% todas as condições de agitação apresentam o mesmo comportamento. Estes comportamentos distintos sugerem uma mudança no mecanismo de dessolubilização do gás quando se aumenta a sua concentração de 1 para 5%. Diferenças na solubilidade, ou mais precisamente na diferença de potencial químico como força motriz à dessorção, e na transferência de massa podem estar ocorrendo. No entanto, para uma conclusão definitiva necessita-se uma investigação mais aprofundada, que foge ao escopo deste trabalho.

Os resultados de dessorção sugerem que o sistema segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. De fato, todas as curvas puderam ser ajustadas seguindo o modelo de decaimento de massa de primeira ordem, com coeficientes de variação maiores que 0,90. As constantes de taxa de perda de massa de butano dos sistemas são apresentadas na Figura 15. Os valores da taxa de dessorção e seus respectivos R^2 podem ser observadas no Anexo.

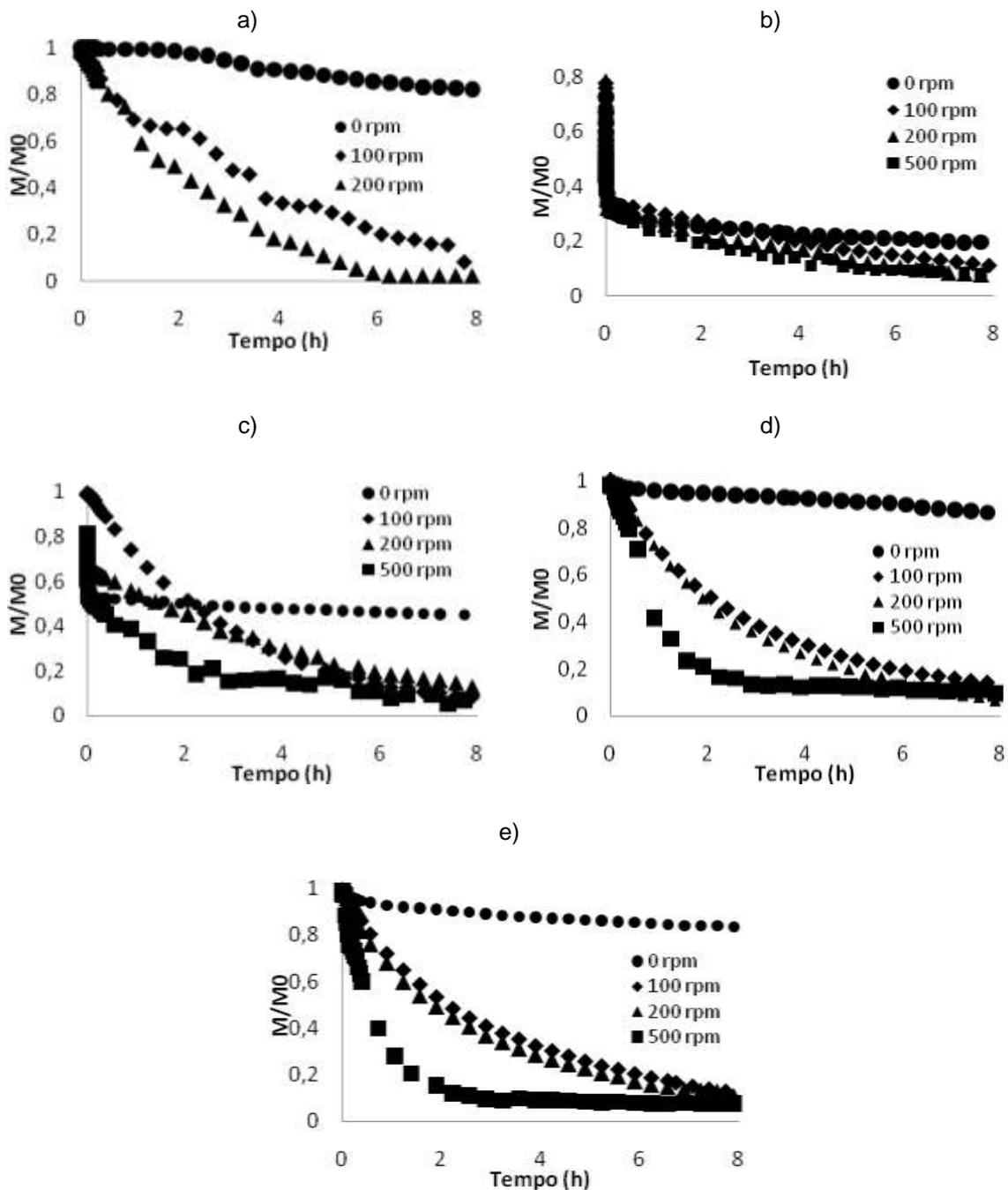


Figura 14. Dessorção de *n*-butano da mistura óleo de soja/*n*-butano à temperatura ambiente (20°C) e pressão atmosférica nas concentrações de: a) 1% (m/m); b) 2,5% (m/m); c) 5% (m/m); d) 7,5% (m/m); e) 10% (m/m).

A figura 15 mostra os resultados obtidos para todas as concentrações da mistura de óleo de soja com *n*-butano versus cada agitação testada e fica distinto que ocorre o mesmo comportamento para cada agitação.

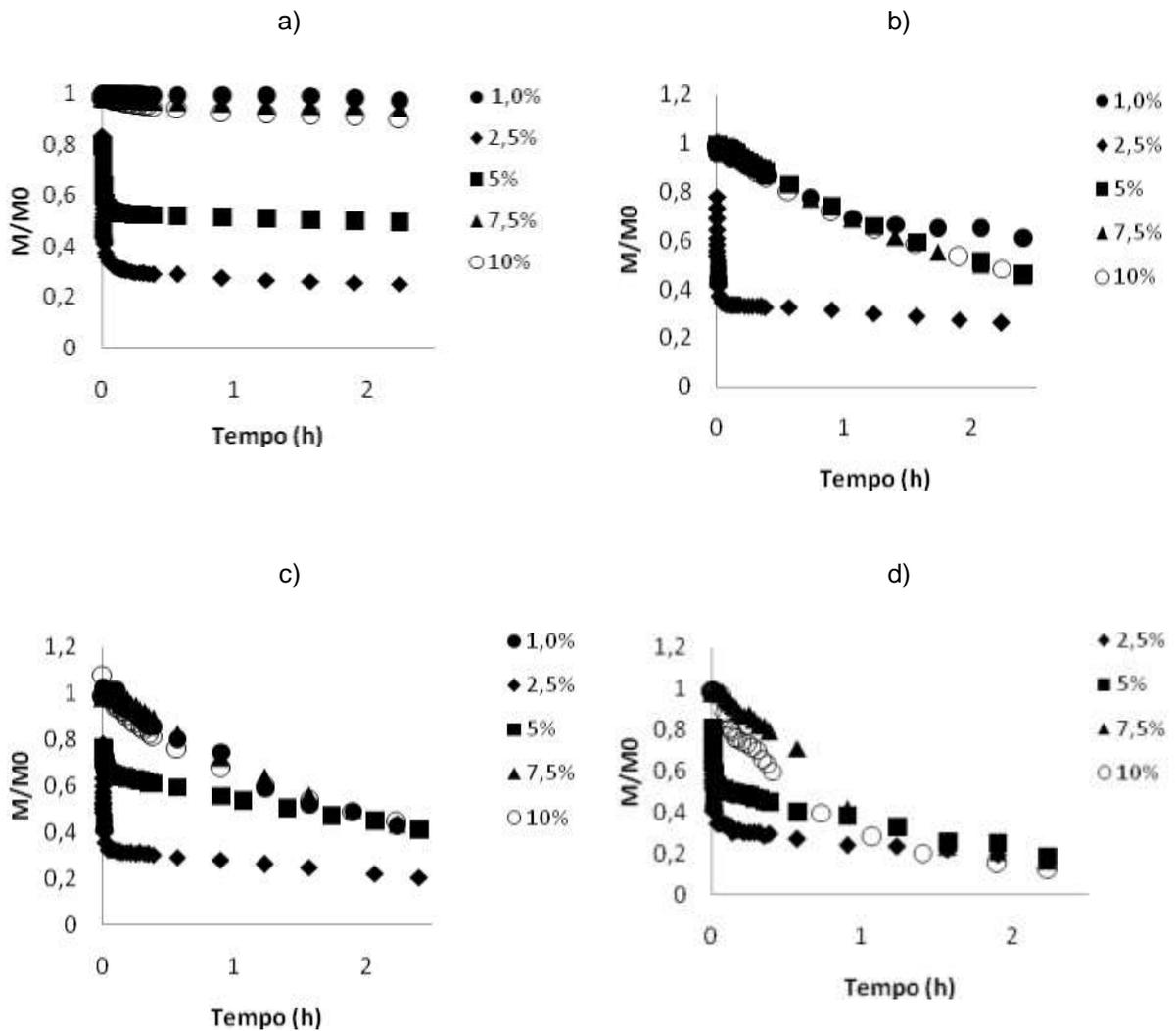


Figura 15 Dessorção de *n*-butano da mistura óleo de soja/*n*-butano à temperatura ambiente (20°C) e pressão atmosférica nas agitações de: a) 0 rpm; b) 100 rpm; c) 200 rpm; d) 500 rpm

Na Figura 16 fica evidente a distinção do comportamento das concentrações de 2,5 e 5 % das demais concentrações investigadas. Enquanto que para as concentrações de 1, 7,5 e 10% a taxa de dessorção aumenta com a agitação, de maneira praticamente linear, para as concentrações de 2,5 e 5%, um aumento na agitação além de 200 rpm não leva à melhoria na taxa de dessorção. Para a concentração de 1% não foi possível testar maiores velocidades de agitação, pois a massa de *n*-butano caía rapidamente abaixo do limite de detecção da balança, não sendo possível obter mais dados experimentais.

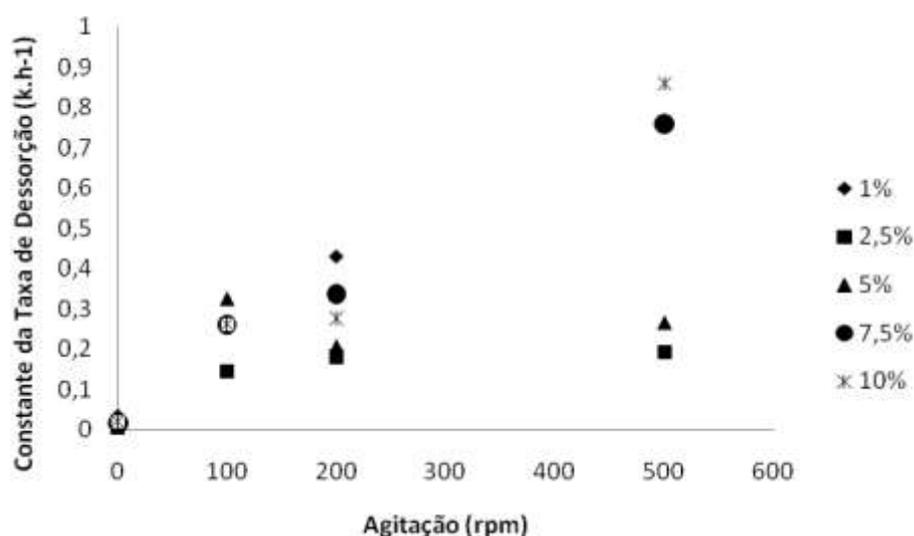


Figura 16. Constantes da taxa de desorção versus agitação da mistura de óleo de soja com *n*-butano.

4.1.2 Dessorção de óleo de soja com propano

O comportamento da desorção de propano de misturas de óleo de soja/propano pode ser observado na Figura 17. A comparação destas curvas com as da Figura 16 mostra claramente que o *n*-butano é mais solúvel no óleo do que o propano, uma vez que para a maioria das velocidades de agitação o propano é totalmente removido em poucas horas. Este efeito está ligado à diferença no comprimento da cadeia dos dois gases. O *n*-butano, por ter maior cadeia, é mais apolar e tem mais afinidade com o óleo do que o propano.

Observa-se também que a maior parte do gás liberado ocorre no momento da abertura da válvula devido à baixa solubilidade do propano no óleo. Devido à elevada pressão de vapor do propano no sistema, a abertura da válvula era realizada lentamente para evitar arraste do óleo pelo gás.

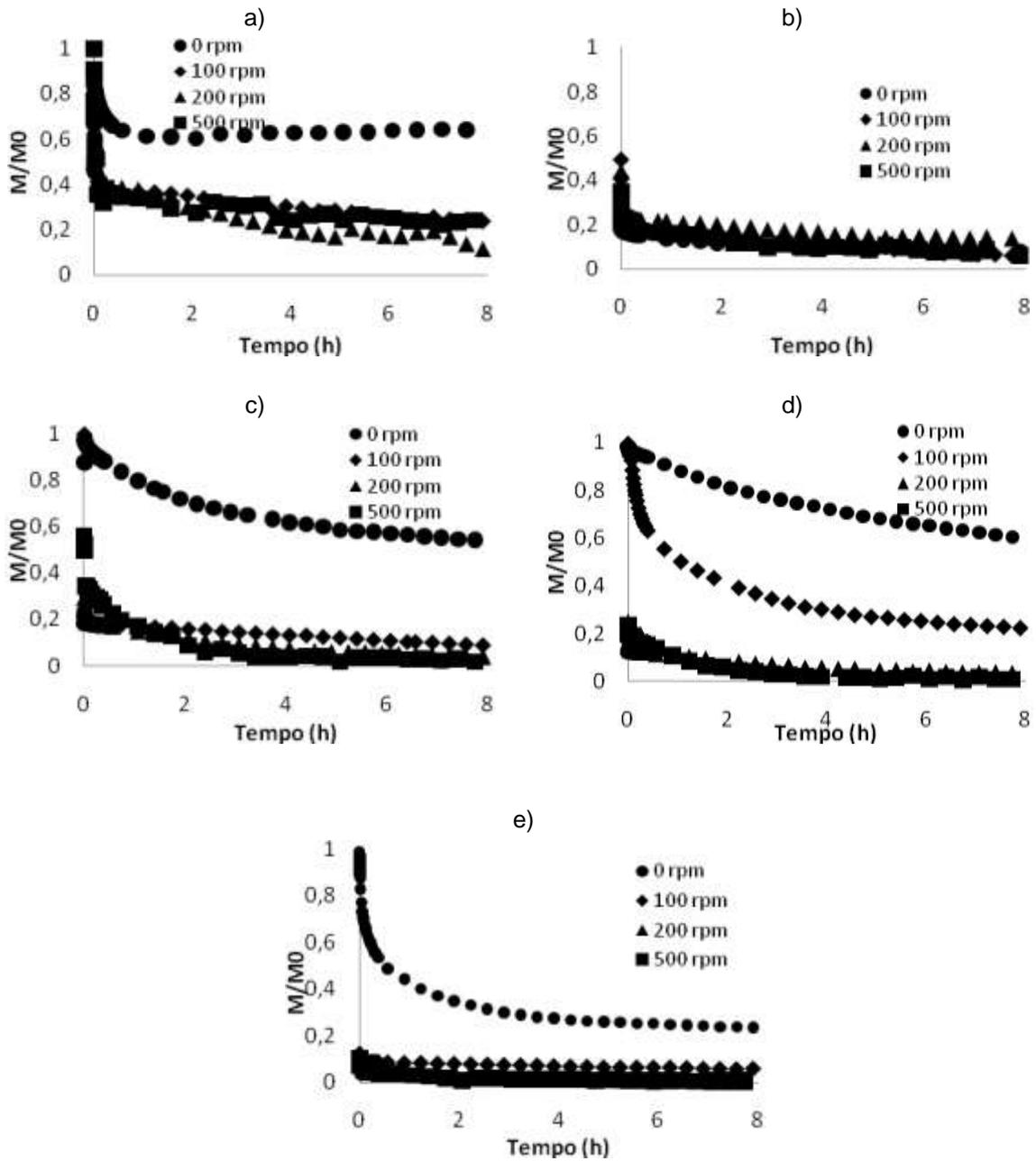


Figura 17. Dessorção de propano da mistura óleo de soja/propano à temperatura ambiente (20°C) e pressão atmosférica na concentração de: a) 1% (m/m); b) 2,5% (m/m); c) 5% (m/m); d) 7,5% (m/m); e) 10% (m/m).

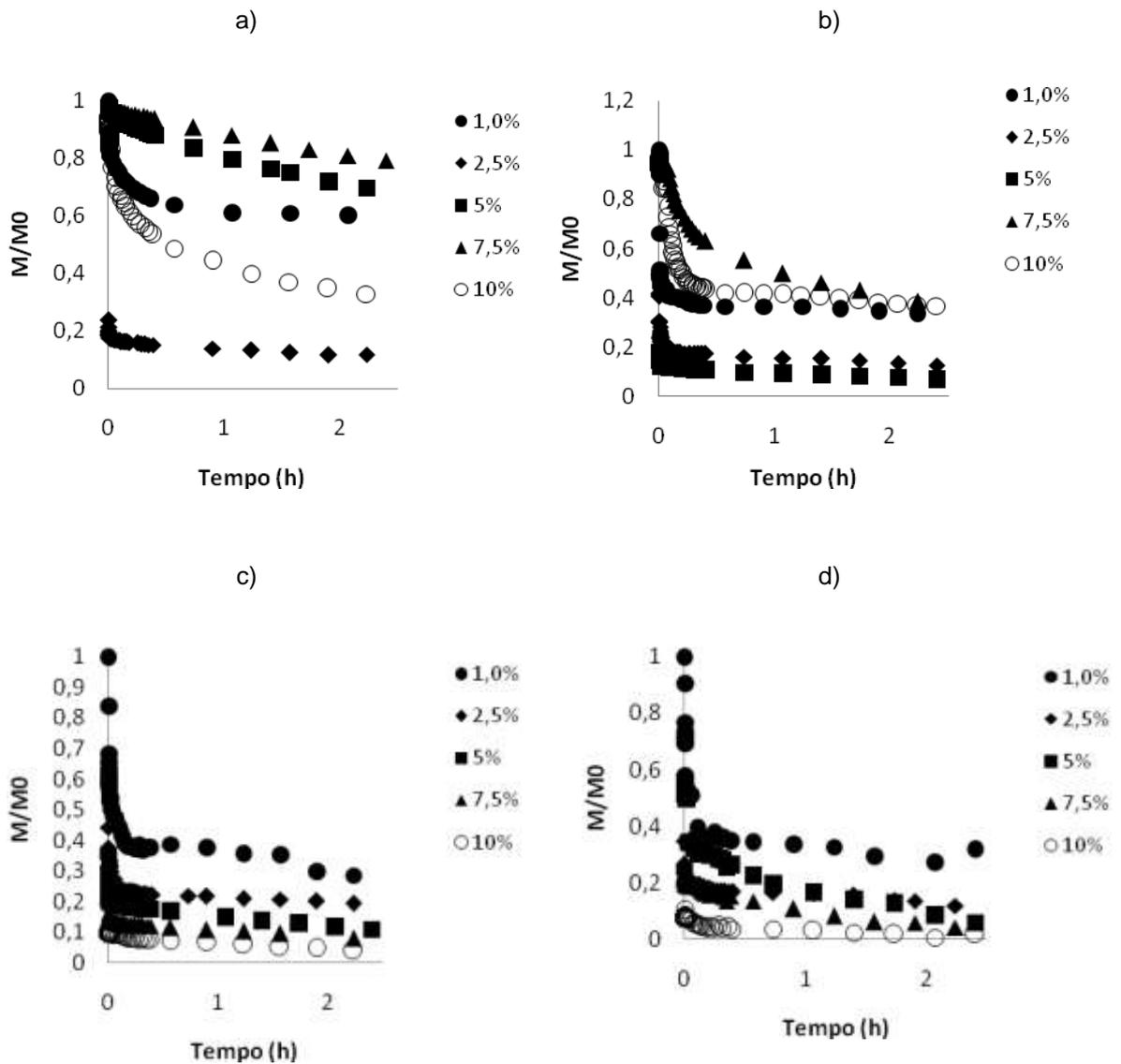


Figura 18. Dessorção de propano da mistura óleo de soja/propano à temperatura ambiente (20°C) e pressão atmosférica nas agitações de: a) 0 rpm; b) 100 rpm; c) 200 rpm; d) 500 rpm.

Assim como para os dados de dessorção de *n*-butano, os dados de dessorção de propano em óleo de soja foram ajustados por um modelo cinético de primeira ordem. Os valores da taxa de dessorção e seus respectivos R^2 podem ser observados no Anexo. A variação da constante de taxa com a agitação é apresentada na Figura 19. Observa-se que devido à rápida dessorção do gás do óleo houve dificuldade em se obter os valores das constantes de taxa com boa precisão. De maneira geral, pode-se observar que para as concentrações acima de 5% a taxa de dessorção aumenta com a velocidade de agitação, em um comportamento semelhante ao sistema com *n*-butano. Para concentrações de propano abaixo de 5% também se observa uma tendência à estabilização da constante de velocidade, ou seja, um aumento na taxa de agitação não acelera a dessorção do gás do óleo, sugerindo que o sistema não seja mais limitado pela transferência de massa.

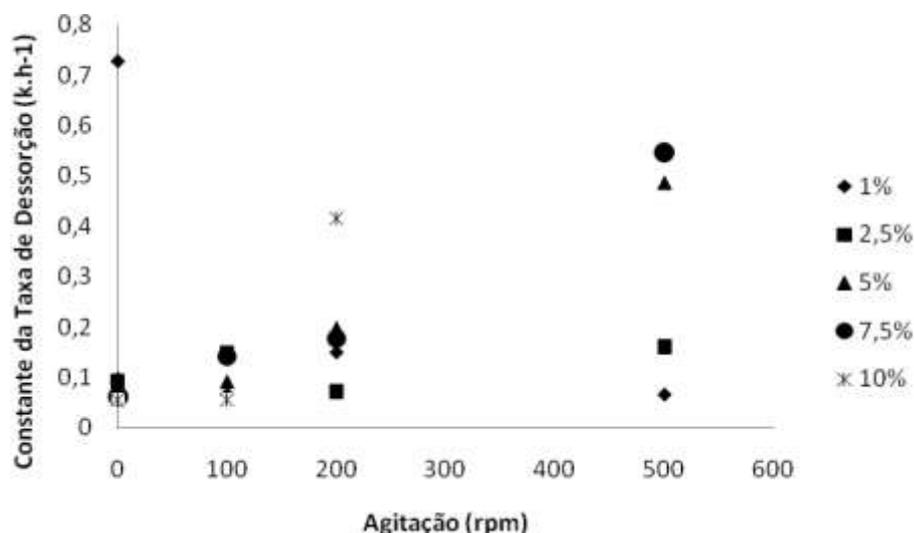


Figura 19. Constantes da taxa de desorção versus agitação da mistura de óleo de soja com propano.

Em comparação da Figura 16 (e) com a Figura 19 (e) com as mesmas concentrações de gás e as mesmas velocidades de agitação, observa-se que a desorção com propano é muito mais rápida que a de *n*-butano, sendo que este ponto deve ser considerado no momento de escolha do gás para possível extração do óleo de soja, além dos custos do solvente.

4.2 SEPARAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA/*n*-BUTANO E ÓLEO DE SOJA/GLP POR MEMBRANAS.

Um dos primeiros relatos sobre a separação da mistura óleo de soja/*n*-butano utilizando membranas foi o estudo de TRES *et al.* (2009) realizado pelo grupo de Termodinâmica Aplicada do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim. Até o momento não foram encontrados outros estudos sobre a separação de misturas óleo vegetais com gases pressurizados utilizando processos com membranas.

4.2.1 Resultados da separação de membranas de óleo de soja/*n*-butano

Alguns autores (ARAKI *et al.*, 2010; JEŻOWSKA *et al.*, 2006; TSUI *et al.*, 2004; RIBEIRO *et al.*, 2006; SHUKLA *et al.*, 2002, TRES, 2009) apresentam os benefícios do pré-tratamento de

membranas na realização de seus trabalhos. Neste trabalho optou-se por utilizar o etanol e o n-propanol como solventes para o pré-tratamento devido à sua miscibilidade tanto com água quanto com solventes orgânicos como o n-hexano.

4. 2.1.1 Membrana Sepa PT - 5kDa

Na Figura 20 observam-se os fluxos de retenções de óleo para a membrana Sepa PT (5 kDa) na pressão de operação de 20 bar. Nota-se que o uso do pré-tratamento com etanol levou a fluxos um pouco maiores do que os obtidos com as membranas tratadas com n-propanol. No entanto, o comportamento inverso é observado para as retenções.

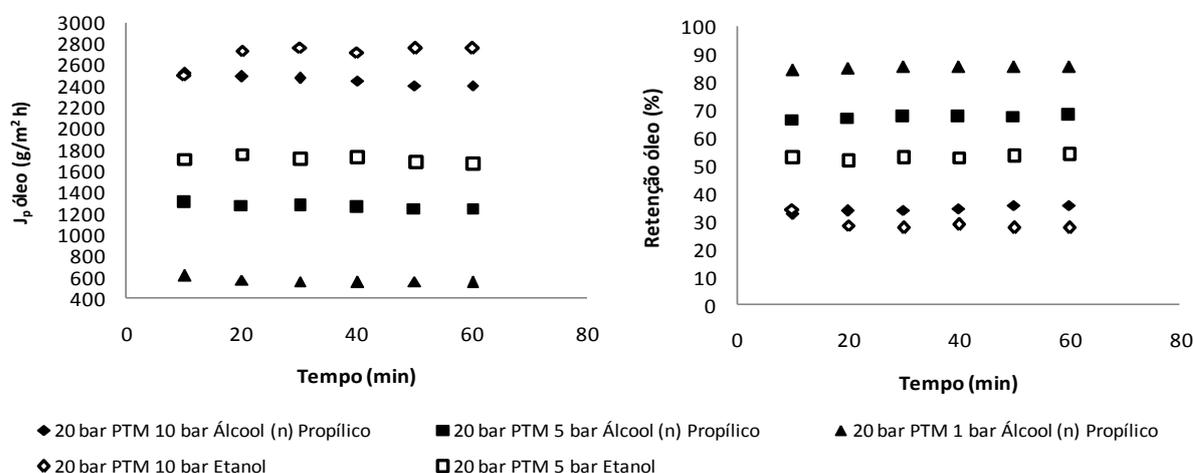


Figura 20. Fluxos de óleo e Retenção de óleo para membrana Sepa PT – 5 kDa: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:3 (m/m).

Segundo BHANUSHALI *et al.* (2001) dependendo do tipo de mistura a ser permeada na membrana diferentes condicionamentos podem ser necessários, pois a composição química da membrana interfere no transporte de solutos e solventes orgânicos. Solventes não polares têm fluxos maiores em membranas hidrofóbicas e solventes polares são mais permeáveis em membranas hidrofílicas (RIBEIRO *et al.*, 2006; ARORA *et al.*, 2006 e MARENCHINO *et al.*, 2006; HILAL *et al.*, 2004, SIMONE, 2010). A imersão em solventes menos polares pode causar a aglomeração de sítios hidrofílicos e hidrofóbicos na superfície da membrana, podendo reduzir sua hidrofilicidade, aumentando a permeação de moléculas hidrofóbicas. Ainda, aditivos que conferem um caráter hidrofílico à superfície da membrana, como a poli(vinil pirrolidona) – PVP – podem influenciar o comportamento da membrana em soluções hidrofóbicas. No presente trabalho o etanol pode ter levado à maior solubilização de aditivos hidrofílicos tornando a membrana mais hidrofóbica, levando a um maior fluxo de óleo e menor retenção da membrana.

TSUI *et al.* (2004) confirmam a importância do pré-condicionamento da membrana para melhorar o desempenho e a estabilidade das membranas de nanofiltração. Os autores testaram a estabilidade e desempenho de 12 membranas comerciais em soluções aquosas de etanol. O desempenho das membranas foi melhor quando as membranas foram pré-condicionadas com troca gradual da água pelo etanol. O fluxo em soluções de etanol foi menor que em água pura. Este comportamento foi atribuído à viscosidade e ao volume molar do etanol em algumas membranas. Os autores demonstram que o pré-tratamento induz a diferenças na massa molecular de corte das membranas. Os estudos de rejeição com açúcares, glicóis e lipídeos indicam que para a membrana Sepa DK (osmonics) a MWCO é maior em solução aquosa de etanol do que em água.

O aumento na pressão transmembrana levou a um aumento do fluxo de óleo. Verifica-se que esse aumento é linear ($R^2 > 0,94$), indicando que o sistema está operando a valores de fluxo abaixo do fluxo crítico, o que é desejável em aplicações comerciais (HABERT *et al.*, 2006; TANG *et al.*, 2007). Essa hipótese é corroborada, pois se observa que o fluxo permanece estável com o tempo, o que sugere que os efeitos de polarização de concentração e incrustação sejam pequenos nas condições testadas.

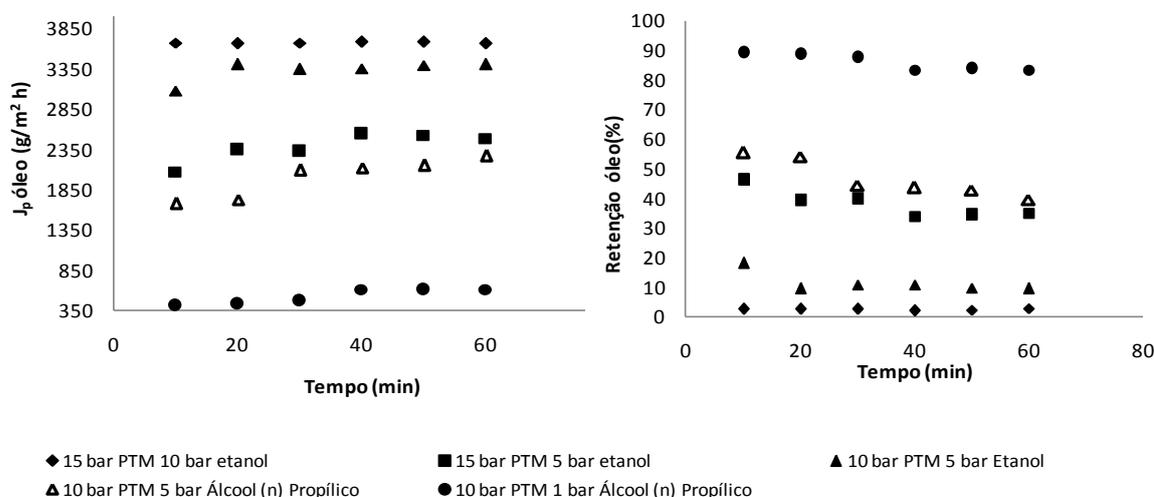


Figura 21. Fluxos de óleo e Retenção de óleo para membrana Sepa PT – 5 kDa: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:3 (m/m).

Na Figura 21 são apresentados os fluxos de retenções de óleo para a membrana Sepa PT (5 kDa) operando a 15 bar. Observa-se novamente que o fluxo de óleo através da membrana que foi condicionada com etanol foi maior que o obtido com a membrana que foi pré-tratada com *n*-propanol. Em algumas condições observa-se um pequeno aumento do fluxo e queda na retenção com o tempo. Alguns autores (JEŻOWSKA *et al.*, 2006) relatam que o material da membrana pode sofrer inchamento ou plastificação com o solvente, o que levaria a um aumento do fluxo de permeado e diminuição das propriedades seletivas da membrana. Estes autores também observaram maiores

fluxos após o tratamento com álcool que pode ter resultado nas mudanças da hidrofiliicidade da membrana. O aumento da pressão transmembrana também levou a um aumento nos fluxos como no caso anterior, Cabe ressaltar os baixos valores de retenção, principalmente quando se utilizou maiores pressões transmembrana.

4.2.1.2 Membrana Sepa GM – 4kDa

A Figura 22 mostra o comportamento do fluxo e da retenção da membrana Sepa GM a uma pressão de alimentação de 20 bar. É notável o comportamento distinto em relação à membrana Sepa PT. No entanto, o efeito do pré-tratamento é o mesmo do que a membrana Sepa PT. As condições em pressão transmembrana de 5 e 10 bar com alimentação contendo uma razão mássica de 1:3 de óleo para butano pré-tratadas com etanol apresentaram um perfil bastante distinto das demais condições. Este comportamento pode ser atribuído o inchamento ou plastificação da membrana pelo óleo, ou ainda a defeitos na superfície da membrana, que a tornam menos seletiva. É interessante notar que as retenções são bem superiores para a membrana de 5 kDa (Sepa PT) em virtude da diminuição do diâmetro dos poros.

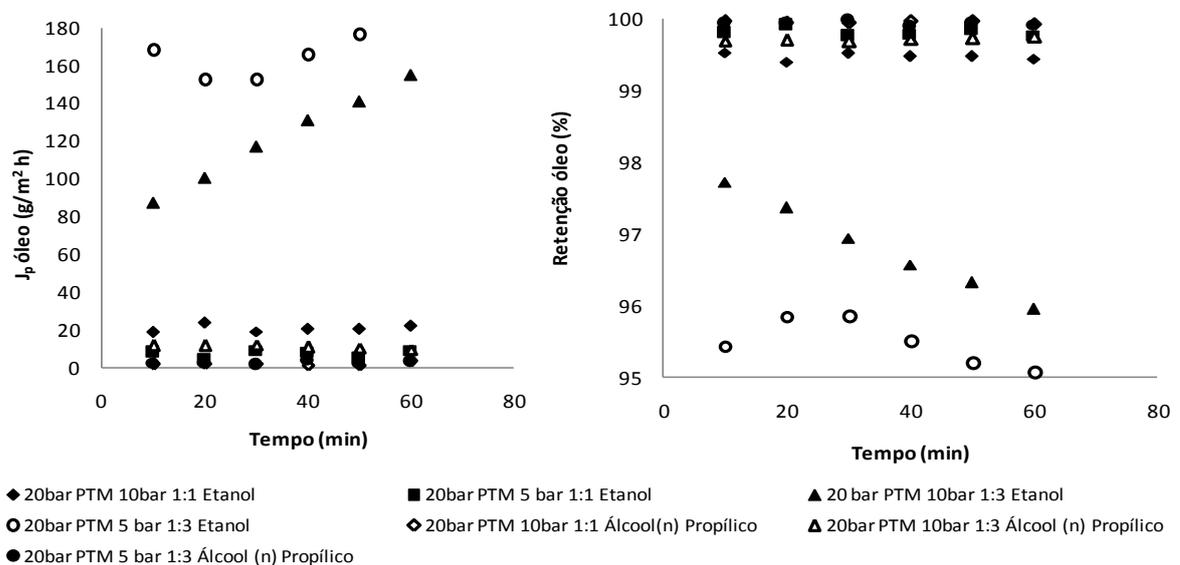


Figura 22. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GM (4 kDa): razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:1 e 1:3 (m/m).

A estabilidade das membranas em solventes orgânicos depende das características físico-químicas do solvente e da membrana. As interações do solvente com a membrana podem resultar no inchamento ou plastificação, ou ainda na dissolução do material da membrana e na conseqüente

desestruturação da membrana, levando a mudanças nas propriedades de separação e/ ou perda de resistência mecânica sob pressão (TSUI *et al.*, 2004).

Segundo ARAKI *et al.* (2010) o fluxo de etanol através de membranas de policarbonato (0,05 μ m) e de polietersulfona (PES, 10 kDa), o fluxo de etanol foi maior que de outros solventes como água e n-hexano. Isso pode ser explicado pelo processo de condicionamento utilizado, o que provavelmente reorganizou sítios hidrofóbicos e hidrofílicos dos polímeros que formam a superfície da membrana, tornando-a mais permeáveis ao etanol.

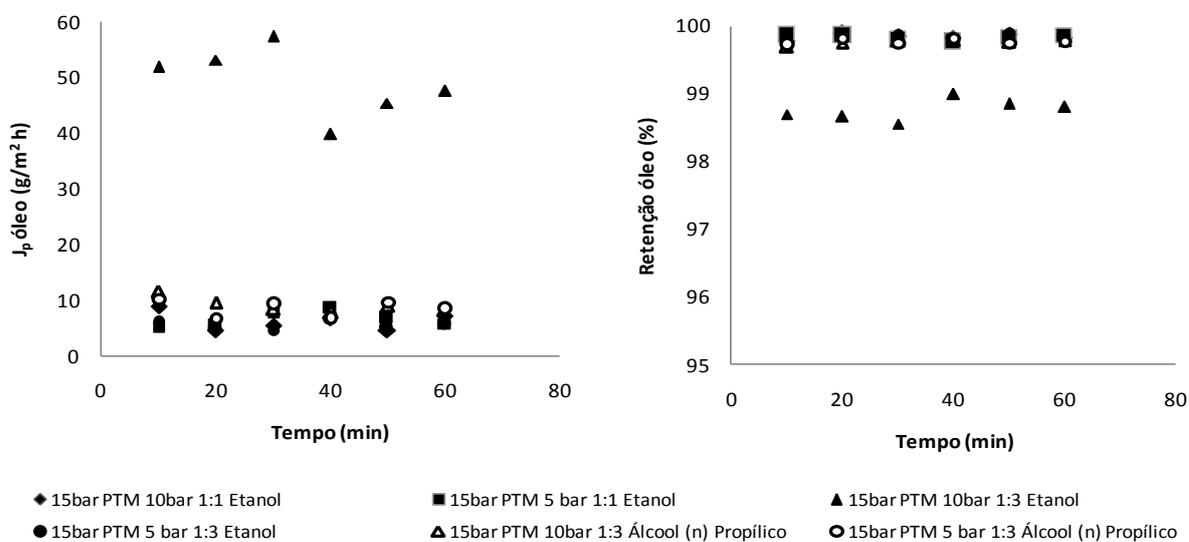


Figura 23. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GM (4 kDa): razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:1 e 1:3 (m/m).

A Figura 23 apresenta os fluxos e retenções da membrana Sepa GM quando a pressão de operação foi de 15 bar. À exceção do experimento conduzido à pressão transmembrana de 10 bar e razão de óleo/hexano 1:3, houve pouca variação nos fluxos e retenções. O tratamento com etanol continua sendo vantajoso em relação ao tratamento com 1-propanol. Ao contrário da membrana Sepa PT, a diminuição da pressão de alimentação levou à queda dos fluxos e ao aumento de retenção, o que pode ser ainda confirmado quando se diminui a pressão de alimentação para 10 bar (Figura 22).

Possivelmente, como o aumento de pressão de operação causa um aumento da solubilidade do óleo no solvente pressurizado, este estaria sendo arrastado com o solvente, justificando o aumento no fluxo de óleo.

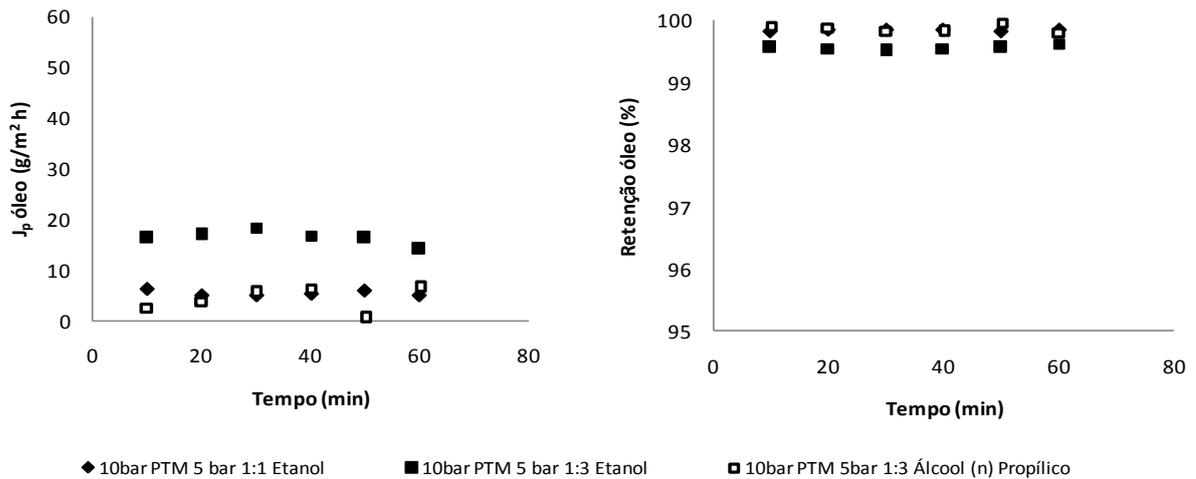


Figura 24. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GM (4 kDa): razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:1 e 1:3 (m/m).

De acordo com os resultados, pode-se observar os valores de fluxo de óleo entre as membranas de 5 kDa que ficou entre 517 e 3672 (g/m²h) para as pressões de 20 bar, 15 bar e 10 bar sendo 21 vezes maior que a membrana 4 kDa, já para a membrana de 4 kDa os fluxos variaram entre 2 e 167 (g/m²h) para as mesmas pressões. Este comportamento pode ser esperado, pois a membrana de 5 kDa possui maior diâmetro médio de poros. Os valores estão próximos aos obtidos por TRES (2009) que obteve para a membrana de 5 kDa um fluxo de óleo 30 vezes maior do que os obtidos com a membrana de 4 kDa.

4.2.1.3 Membrana Sepa GH – 1kDa

A Figura 25 apresenta os fluxos e retenções para a membrana Sepa GH (1kDa). Observa-se pouca variação do fluxo e retenção para a pressão de alimentação de 20 bar e pressão transmembrana de 10 bar e para pressão de alimentação de 10 bar e PTM de 5 bar. Um aumento no fluxo de óleo para o ensaio a 20 bar e PTM 5 bar é observado e pode ser explicado pelos motivos expostos anteriormente. A mudança nos comportamentos com a variação das pressões de operação e transmembrana é um fato que ainda necessita maior investigação. Neste caso também o aumento da pressão de operação levou a um aumento de fluxo e queda de retenção, como nos casos anteriores.

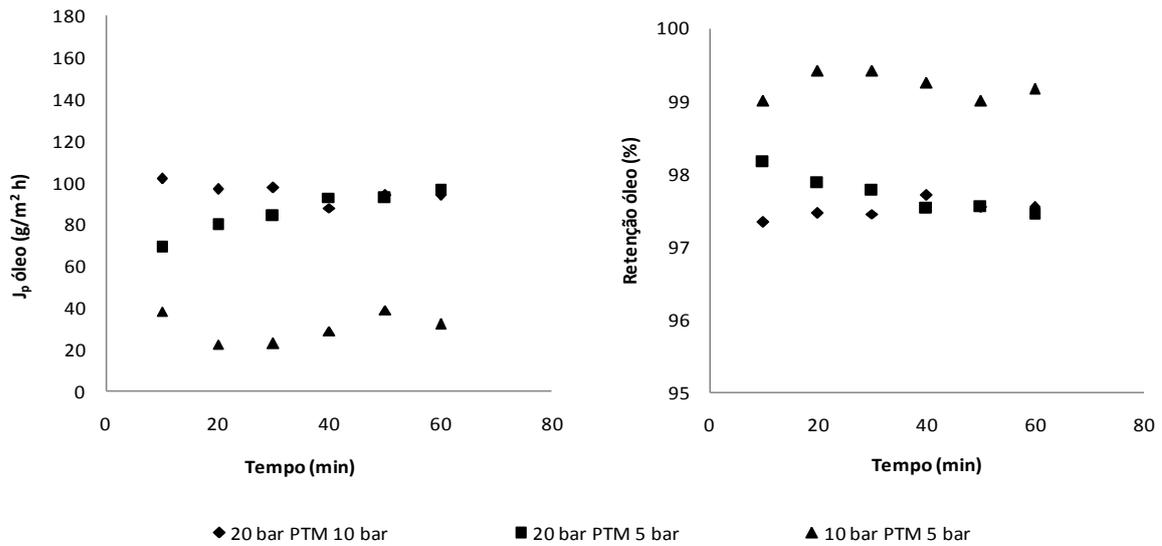
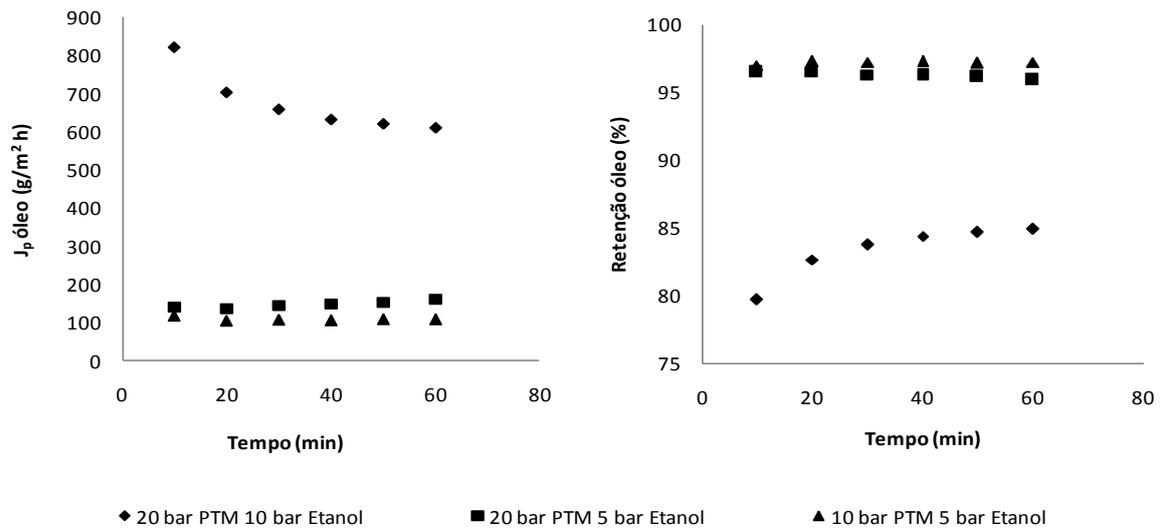


Figura 25. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GH (1 kDa): razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:3 (m/m).

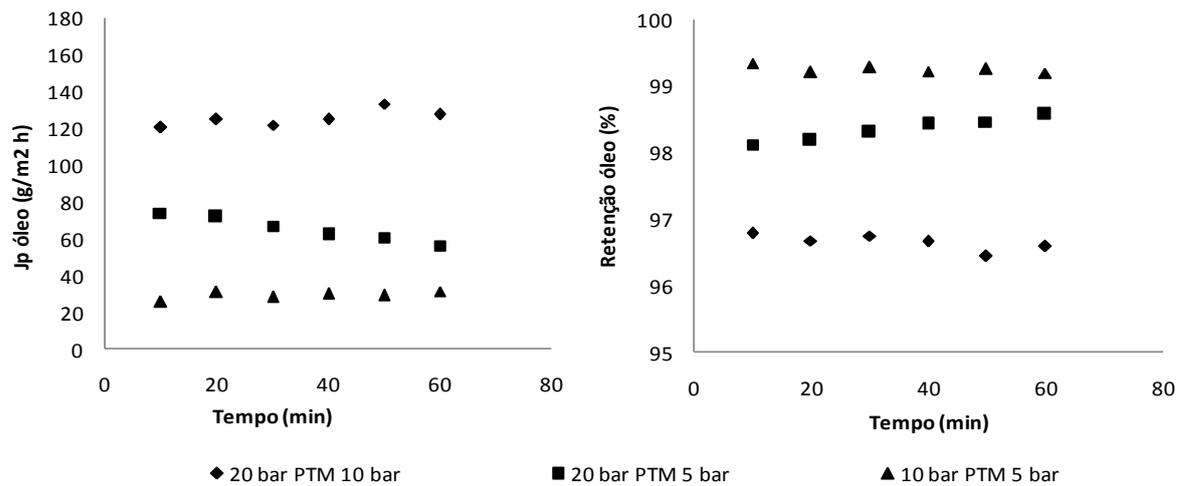
4.2.1.4 Membranas Sepa HL (98% $MgSO_4$) e Sepa DK (98% $MgSO_4$)

A Figura 26 apresenta os resultados de fluxo e retenção para as membranas Sepa HL e Sepa DK. Observa-se que apesar da retenção salina de ambas ser a mesma, há uma grande distinção no comportamento dos fluxos e seletividades. De fato, a membrana Sepa HL apresentou maiores fluxos de óleo do que a membrana DK. É interessante notar que, segundo informações do fabricante, o fluxo de água da membrana HL também é maior que o fluxo de água da membrana DK, o que sugere que estas devam ter diferenças no material e na estrutura da superfície.

Para a membrana HL o aumento na pressão de alimentação causou pouca influência no fluxo. Uma exceção foi o ensaio a 20 bar e PTM 10 bar, que apresentou um comportamento típico de polarização de concentração e incrustação. A membrana Sepa DK, por sua vez, apresentou as curvas espaçadas, seguindo a tendência de aumento do fluxo com o aumento da pressão de operação e na pressão transmembrana.



(a)



(b)

Figura 26. Fluxos e retenções de óleo para a membrana (a) Sepa HL e (b) Sepa DK. Razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:3 (m/m).

As Figuras 27 a 31 apresentam a correlação do fluxo de óleo por retenção de óleo para todos os resultados com *n*-butano. Como se pode observar, existe uma correlação negativa entre o fluxo de óleo e a retenção para todos os casos estudados. Este comportamento é esperado, pois a retenção de óleo é diretamente relacionada com o fluxo deste.

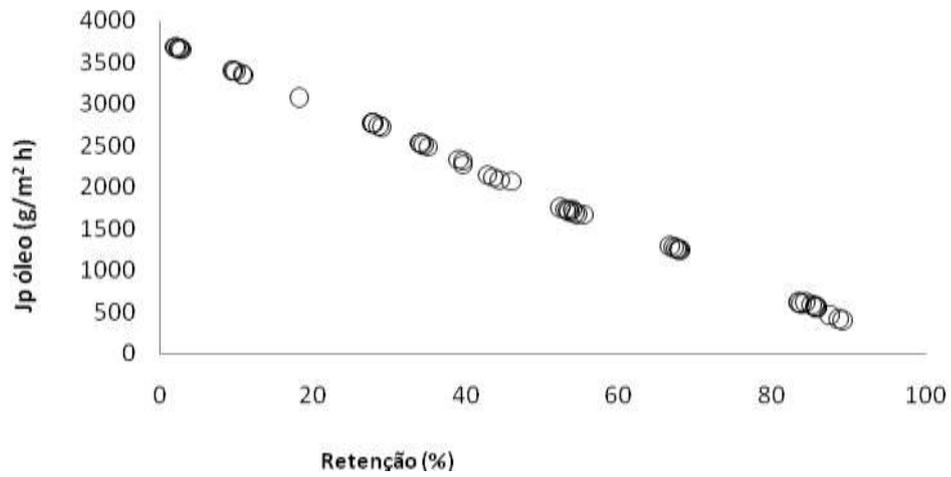


Figura 27 Correlação de todos os resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos nos experimentos realizados com a membrana Sepa PT (5 kDa) com *n*-butano.

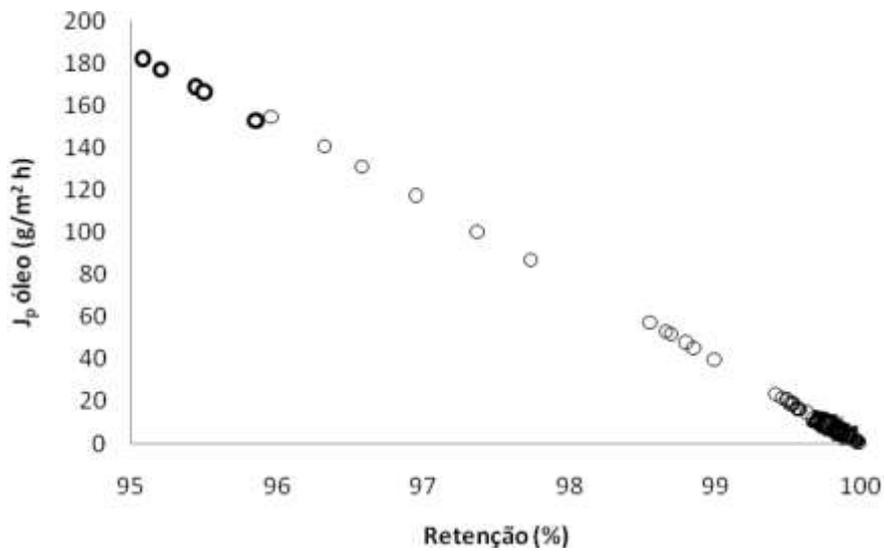


Figura 28 Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa GM (4 kDa) com *n*-butano.

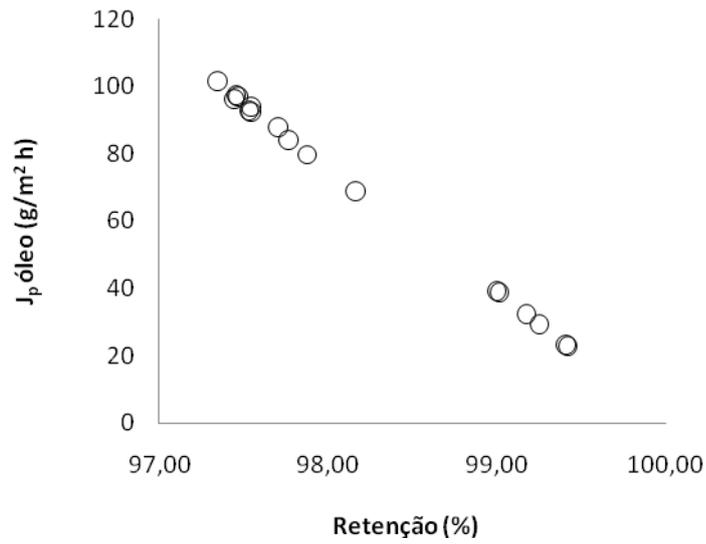


Figura 29 Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa GH (1 kDa) com *n*-butano.

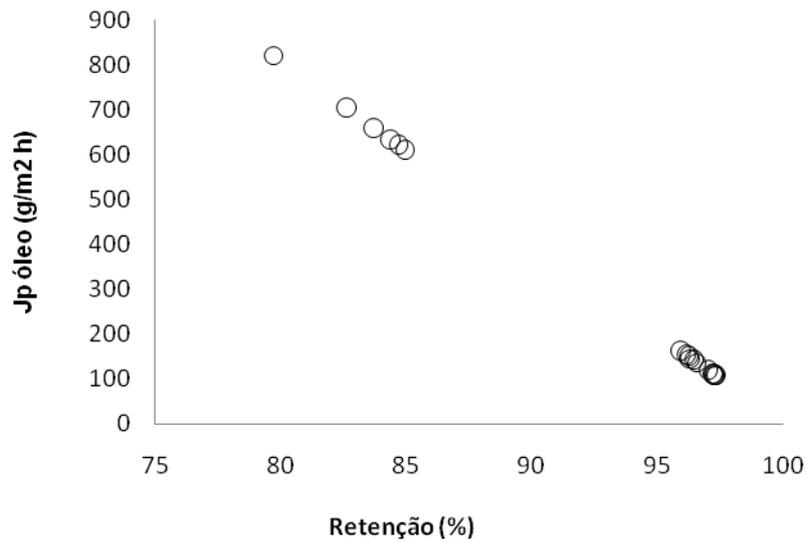


Figura 30 Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa HL (98%MgSO₄) com *n*-butano.

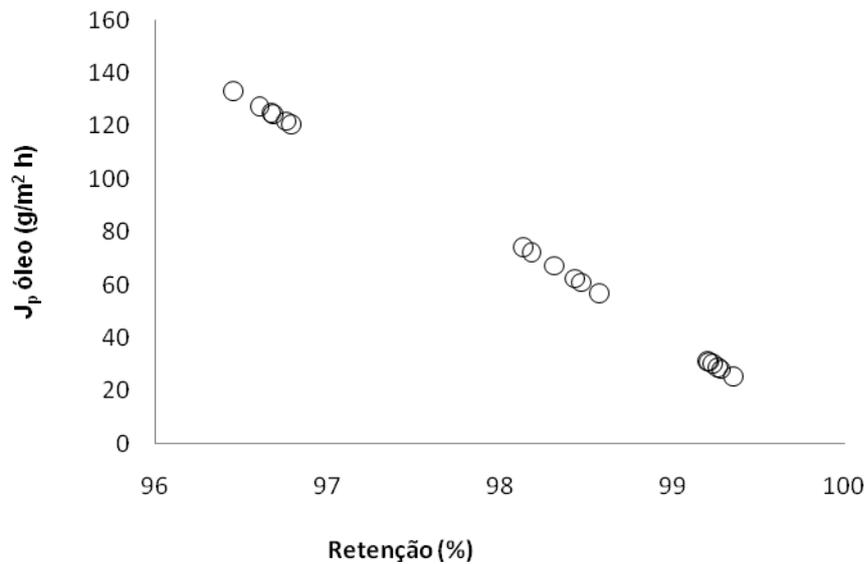


Figura 31 Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa DK (98%MgSO₄) com *n*-butano.

As Figuras 32 a 36 apresentam os resultados de fluxo de óleo em relação à pressão transmembrana, podendo-se visualizar os efeitos discutidos anteriormente. Para a membrana mais “aberta” (Sepa PT) o aumento da pressão de alimentação levou a uma diminuição do fluxo de óleo (Figura 33). Já para o caso das membranas mais fechadas o aumento da pressão de alimentação levou a um aumento do fluxo de óleo (Figuras 34, 35 e 36).

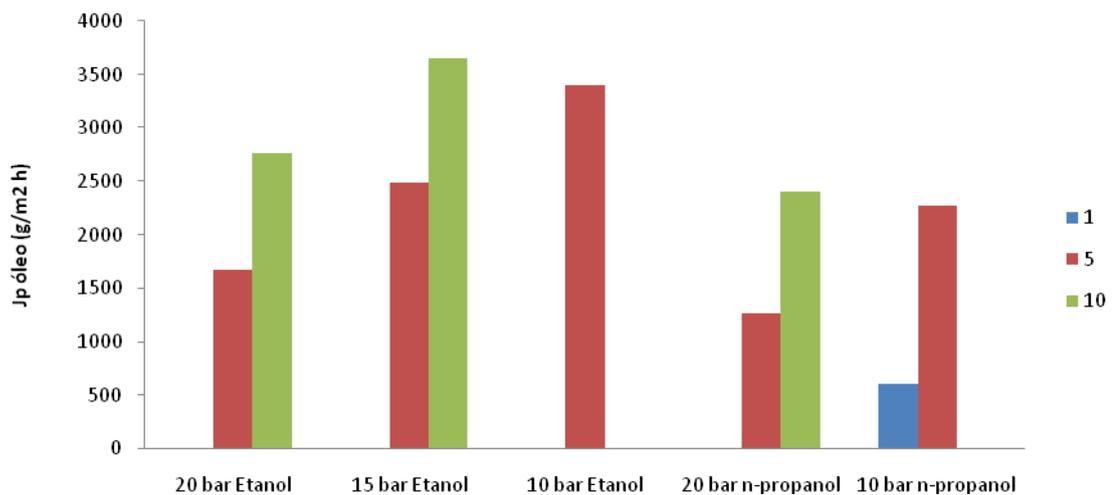


Figura 32 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão na alimentação e à pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa PT (5kDa) com *n*-butano.

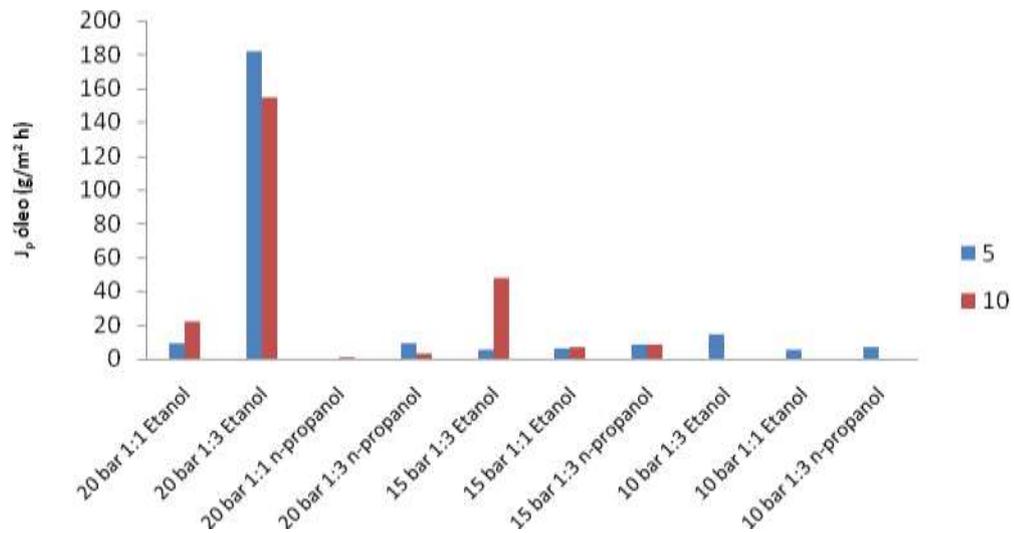


Figura 33 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão na alimentação e pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa GM (4kDa) com *n*-butano.

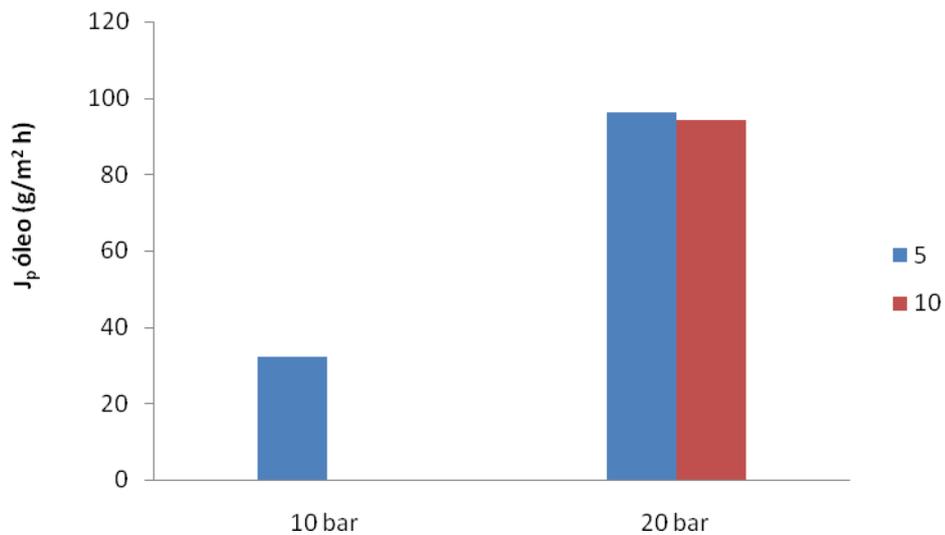


Figura 34 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e à pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa GH (1kDa) com *n*-butano.

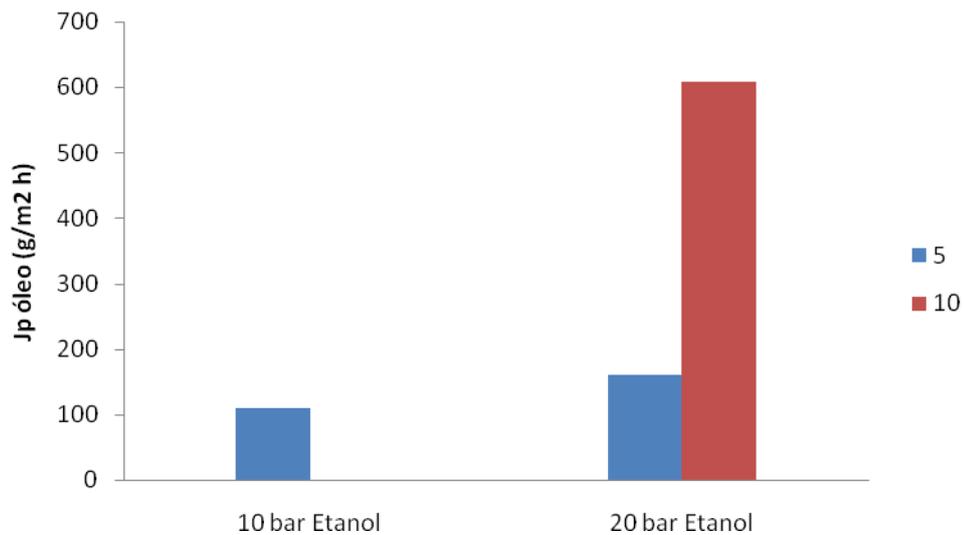


Figura 35 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e à pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa HL (98% MgSO₄) com *n*-butano.

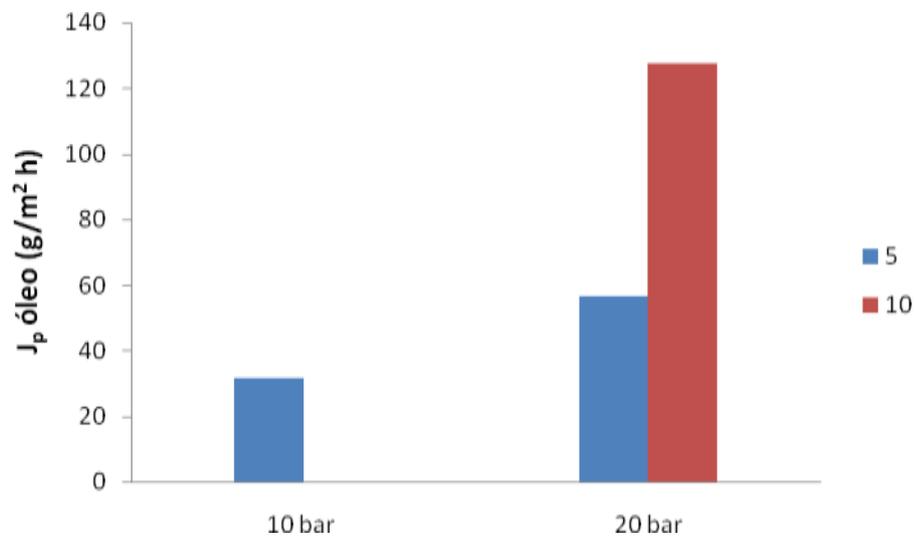


Figura 36 Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação a pressão de alimentação e à pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa DK (98% MgSO₄) com *n*-butano.

Os valores da retenção de óleo (%) e do fluxo de óleo (J_p óleo de soja) para todas as corridas experimentais com duração de 60 minutos de permeação são apresentados nas Tabelas 9 e 10. Observa-se que a membrana que apresentou os maiores fluxos de permeado foi a Sepa PT. A membrana Sepa GM, apesar de possuir massa molar de corte bem próxima da Sepa PT, apresentou

fluxos de óleo bastante baixos. Isso indica que outros fatores estão afetando o processo, como a ocorrência de diferentes fenômenos interfaciais nas superfícies das membranas.

Tabela 9. Retenção de óleo e fluxos permeados de óleo de soja, obtidos para o sistema óleo de soja /n-butano: razão de alimentação de 1:3 (m/m) em membranas tratadas com etanol.

Membrana	Pressão de alimentação (bar)	Pressão Transmembrana (bar)	Retenção de óleo (%)	Fluxo do permeado (g/m ² h)
Sepa PT 5 kDa	20	10	29,2	2710
		5	53,4	1718
	15	10	2,3	3672
		5	37,9	2379
	10	5	11,4	3331
Sepa GM 4 kDa	20	10	96,8	121
		5	95,5	166
	15	10	98,8	49
		5	99,9	5,4
	10	5	99,6	16,5
Sepa GH 1 kDa	20	10	97,5	95
		5	97,7	85
	10	5	99,2	30
Sepa HL 98% MgSO ₄	20	10	83,4	673
		5	96,3	147
	10	5	97,2	110
Sepa DK 98% MgSO ₄	20	10	96,7	125
		5	98,4	65
	10	5	99,3	29

Tabela 10. Retenção e fluxos permeados de óleo de soja, obtidos para o sistema óleo de soja /n-butano: razão de alimentação de 1:3 (m/m) em membranas tratadas com n-propanol.

Membrana	Pressão de alimentação (bar)	Pressão Transmembrana (bar)	Retenção de óleo (%)	Fluxo do permeado (g/m ² h)
Sepa PT 5 kDa	20	10	34,5	2461
		5	67,5	1267
		1	85,4	571
	10	5	46,6	2007
		1	86,0	517
Sepa GM 4 kDa	20	10	99,7	10,8
		5	99,9	2,5
	15	10	99,8	9,1
		5	99,8	8,6
	10	5	99,9	4,4

Comparando os valores de retenção de óleo da membrana 4 kDa nas Tabelas 9 e 10, observa-se que os fluxos para a membrana pré-tratada com etanol foram maiores do que os valores com pré tratamento com n-propanol. Os valores de retenção, contudo, sofreram pouca influência do pré-tratamento para a membrana Sepa GM. As retenções da membrana Sepa PT sofreram um aumento quando esta foi tratada com propanol.

4.2.2 Resultados da Separação com Membrana de Óleo de Soja/GLP

Uma vez que o custo do n-butano e do propano de alta pureza é alto, optou-se por realizar alguns ensaios de permeação com misturas de óleo de soja em gás liquefeito de petróleo (GLP). A composição deste gás é majoritariamente de propano, n-butano e isobutano.

Nos primeiros ensaios realizados com GLP, observou-se que na saída do retido e do permeado ocorria o congelamento das válvulas devido à expansão dos gases que constituem o GLP. Para realizar os experimentos foi implementada uma adaptação no equipamento, colocando-se as válvulas em banho-maria para evitar a redução excessiva de temperatura (congelamento) destas.

4.3.2.1 Membrana Sepa GM – 4 kDa

A Figura 37 apresenta os resultados dos ensaios de permeação de misturas de óleo/GLP através da membrana Sepa GM (4 kDa). Os resultados mostram que o comportamento do sistema apresenta distinções, o que pode ser esperado, uma vez que está se trabalhando com uma mistura de gases no lugar de n-butano puro. Ainda, o GLP é formado majoritariamente por propano, que tem maior pressão de vapor que o n-butano e é menos solúvel no óleo. Ressalta-se que justamente por esse motivo não se pode trabalhar neste sistema a pressões mais baixas (10 bar). Nessa pressão a linha congelava e as saídas de permeado e retido entupiam, mesmo com o aquecimento do banho. Desta forma, nos ensaios seguintes optou-se por aumentar a pressão de alimentação e não realizar os experimentos a 10 bar. Os fluxos de permeado foram da mesma ordem de grandeza do que os obtidos no sistema utilizando butano puro (Figura 20). O aumento de fluxo observado pode ser devido ao aumento de pressão de alimentação que foi necessário devido à composição diferenciada do solvente pressurizado. As retenções obtidas também foram da mesma ordem do sistema com butano puro.

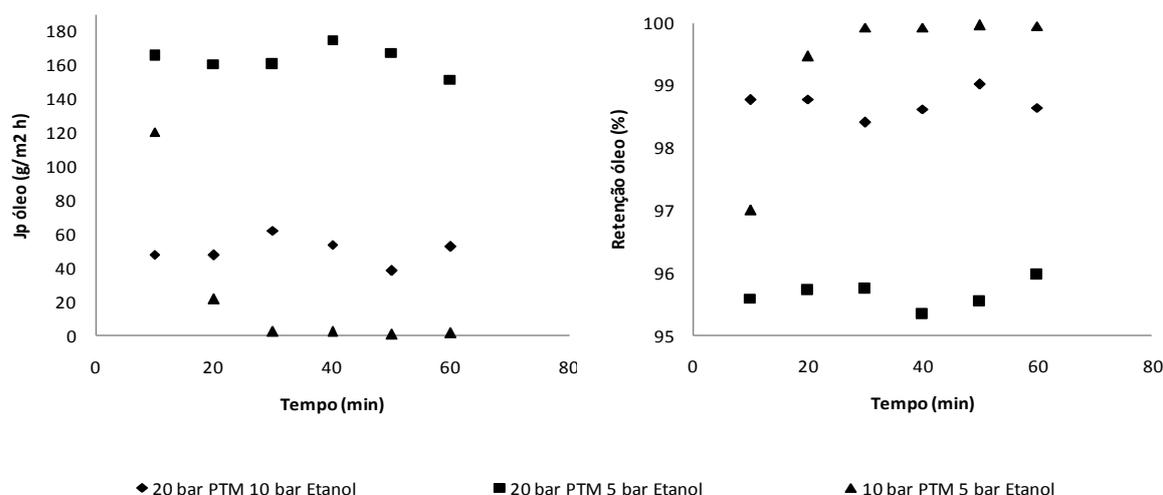


Figura 37. Fluxos e retenções de óleo para membrana Sepa GM (4 kDa): razão óleo/GLP na alimentação de 1:3 (m/m).

4.3.2.2 Membrana Sepa GH – 1kDa

Na figura 38 a membrana GH foi a que apresentou os menores fluxos de óleo em relação às outras membranas testadas com o GLP. Esta diferença pode estar associada à mudança na estrutura da membrana devido ao gás usado e também a uma maior inscrução da membrana.

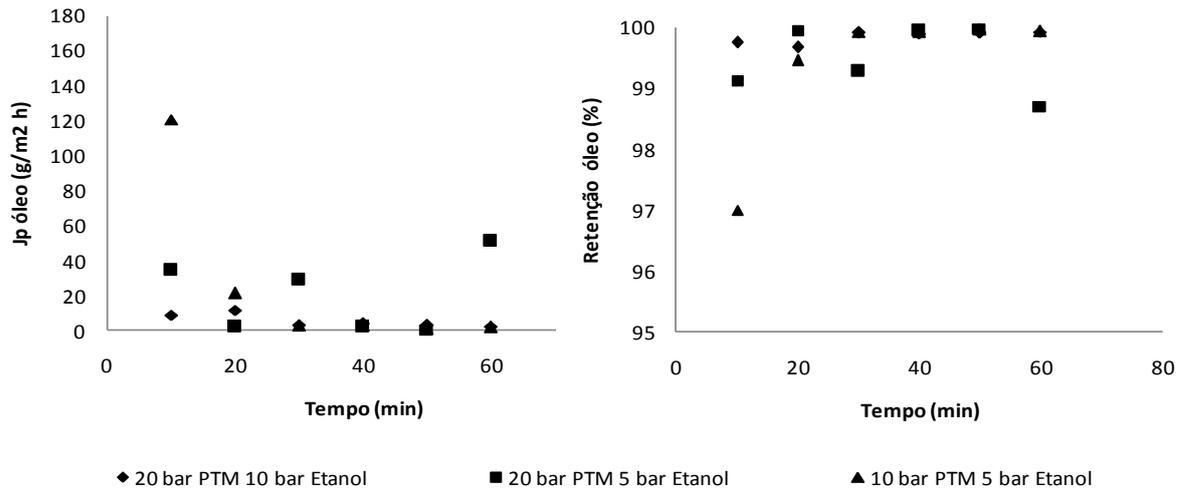
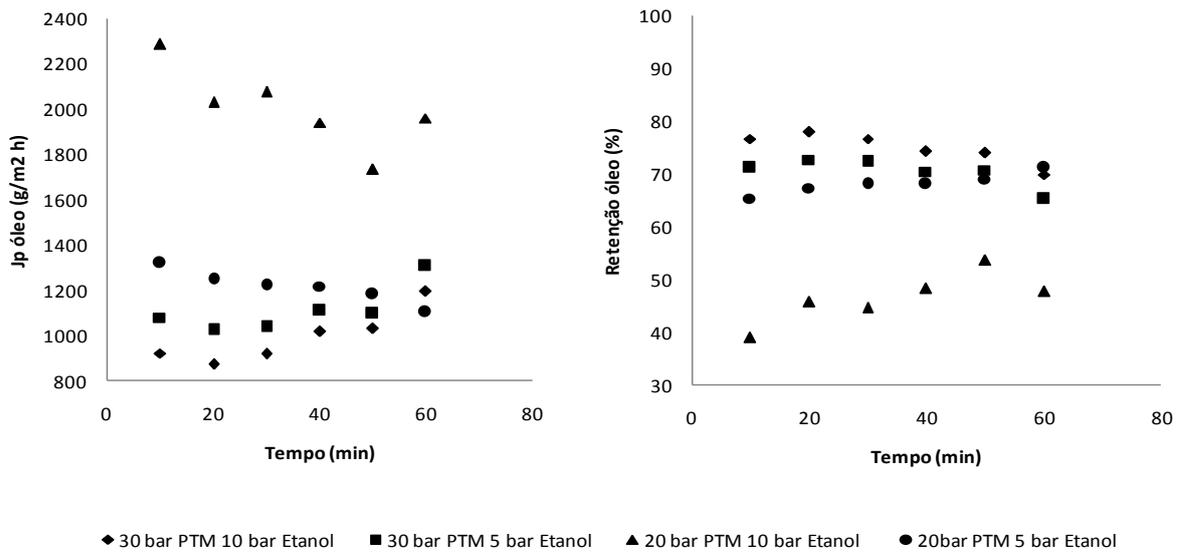


Figura 38. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GH (1 kDa): razão óleo/GLP na alimentação de 1:3 (m/m).

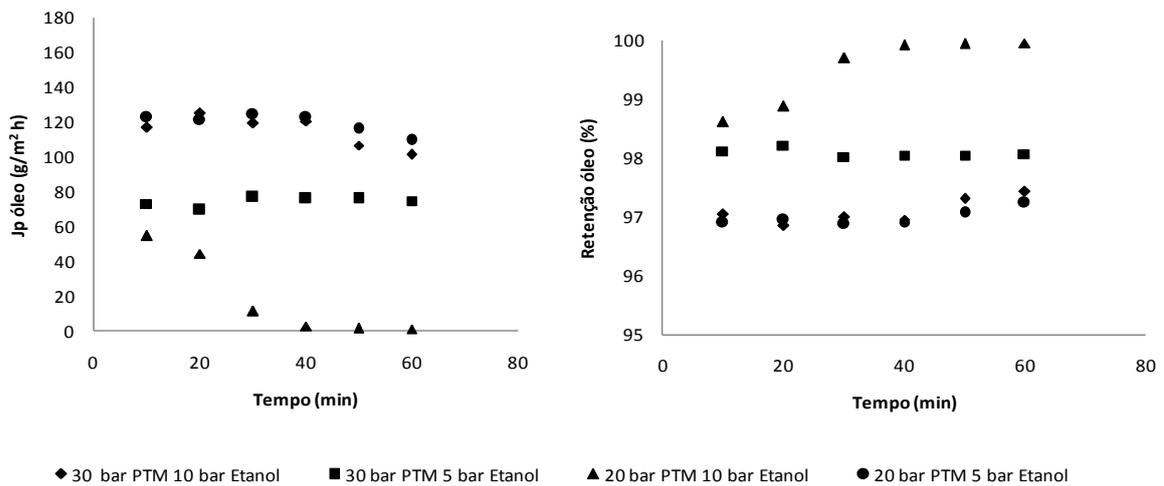
Segundo RIBEIRO *et al.* (2006) as membranas Sepa DK, DL, GH e AK foram selecionadas para avaliar o desempenho de cada membrana com maior capacidade de retenção de óleo em misturas de óleo de soja em n-hexano. Os fluxos de permeado no final das filtrações foram iguais a 1,22; 3,61 e 19,02 $Lm^{-2} h^{-1}$, para as membranas SEPA DK, DL e GH, respectivamente.

4.3.2.3 Membranas Sepa HL (98% $MgSO_4$) e Sepa DK (98% $MgSO_4$)

A Figura 39 apresenta os resultados de fluxo e retenção para as membranas Sepa HL e Sepa DK. Observa-se que novamente a membrana Sepa HL apresentou os maiores fluxos. No entanto estes foram muito superiores aos obtidos com a mistura óleo/n-butano. A mistura de gases do novo solvente pode ter favorecido o inchamento ou plastificação da membrana, aumentando o fluxo e diminuindo a retenção. O aumento da pressão de alimentação neste caso, levou à diminuição do fluxo, provavelmente pela intensificação dos fenômenos de polarização e incrustação.



(a)



(b)

Figura 39. Fluxos e retenções de óleo para a membrana (a) Sepa HL e (b) Sepa DK. Razão óleo/GLP na alimentação de 1:3 (m/m).

SPRICIGO *et al.* (2001), o fluxo do permeado de CO₂ apresenta uma relação linear com a pressão transmembrana aplicada. A permeabilidade média da membrana de osmose inversa de acetato de celulose (CF) com pressão de 12MPa e nas temperaturas de 23, 40 e 50°C foi de 32,087 kg/h/m²/MPa. A retenção média do óleo essencial pela membrana foi de 96,4% e não foi afetado significativamente por nenhuma das variáveis de processo. O fluxo de CO₂ foi linearmente proporcional à pressão transmembrana aplicada e diminuiu com a concentração de óleo essencial e o fluxo da alimentação aumentado. A membrana apresentou boa permeabilidade ao CO₂ e resistiu bem às condições severas de pressão aplicada.

SARMENTO *et al.* (2004) estudaram o desempenho comercial de três membranas de osmose inversa: SG, CG e AG, quanto à permeabilidade ao CO₂ supercrítico ao óleos essenciais de capim-limão, laranja e noz-moscada em condições de 12MPa e 40°C. A membrana SG apresentou o melhor desempenho, com até 90% retenção de óleo essencial. Todas as membranas apresentaram boa resistência à alta pressão nas condições empregadas. O índice de retenção de óleo foi reduzido com o aumento da pressão transmembrana de 1 para 4 MPa. Os melhores resultados de retenção foram obtidos com a membrana SG, que manteve até 90% de todos os elementos testados nos óleos essenciais. No entanto, ao mesmo tempo, esta membrana apresentou menor fluxo permeado de CO₂, mantendo um valor até 8,75 kg h⁻¹.m⁻², quando submetido a uma diferença de pressão de 1MPa. Os resultados experimentais indicaram a ocorrência de incrustações em todos os modelos de membrana após a permeação de óleo essencial de capim-limão.

Em pesquisa realizada por CARLSON *et al.* (2005) utilizando a membrana Sepa-HL para a separação de D-limoneno com CO₂ supercrítico, nas condições de pressão de 12 MPa, pressão transmembrana de 0,5 MPa e uma temperatura de 40°C. A membrana HL obteve o maior valor de fluxo de CO₂ (31,3 kg.h⁻¹.m⁻²) e apresentou um coeficiente de retenção de 0,3 após 75 min. A membrana apresentou uma boa resistência química ao D-limoneno e uma boa resistência mecânica à alta pressão.

As Figuras 40 a 43 apresentam a correlação dos dados de fluxo de óleo com retenção de óleo. Pode-se observar que o comportamento foi o mesmo que o obtido quando se utilizou butano como solvente.

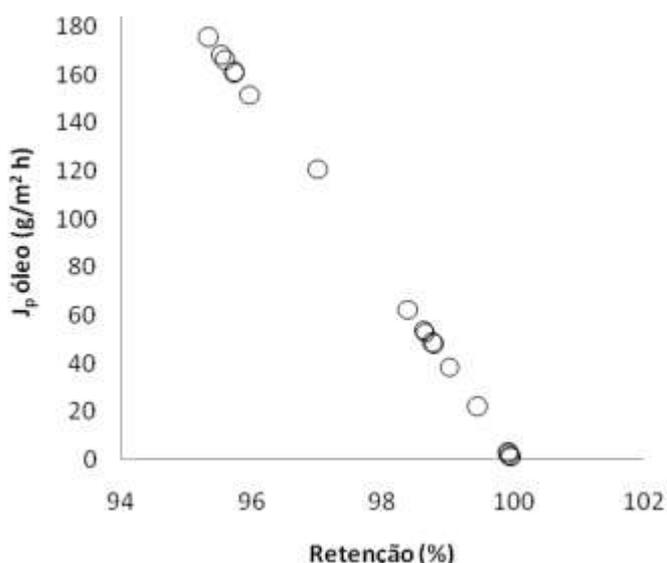


Figura 40. Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa GM (4 kDa) com GLP.

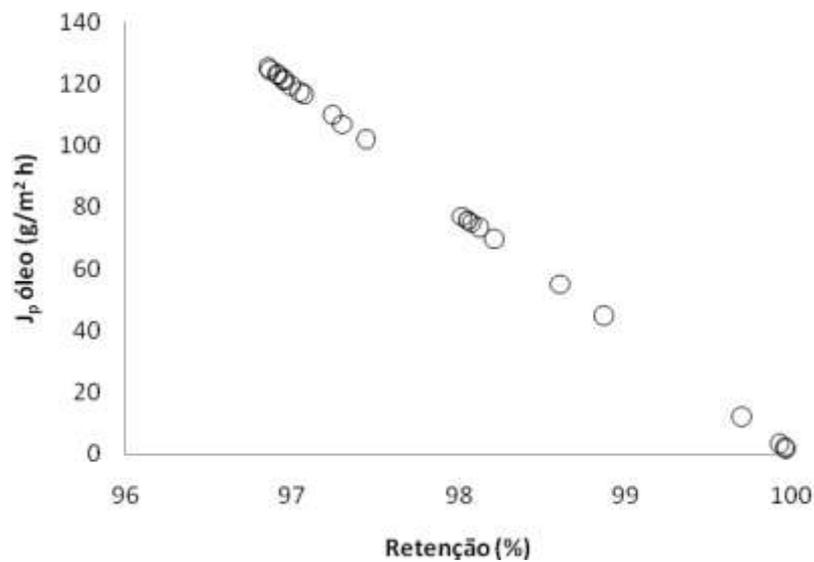


Figura 43. Correlação dos resultados do fluxo de óleo e retenção de óleo obtidos em todos os experimentos realizados com a membrana Sepa DK (98%MgSO₄) com GLP.

As Figuras 44 a 47 apresentam os resultados de fluxo de óleo em relação a pressão transmembrana onde encontram-se agrupados para todas as membranas testadas e onde pode-se visualizar todos os efeitos discutidos anteriormente. Para a membrana com maior corte (Sepa GM) ocorreu um aumento do fluxo de óleo com o aumento da pressão de alimentação. No entanto, para as membranas com menor tamanho de poros (Sepa GH e HL) este efeito não é bem definido e parece depender da pressão transmembrana. Os efeitos observados com GLP são distintos dos observados com butano, levando-se a crer que a composição do gás pressurizado também influencia a permeação.

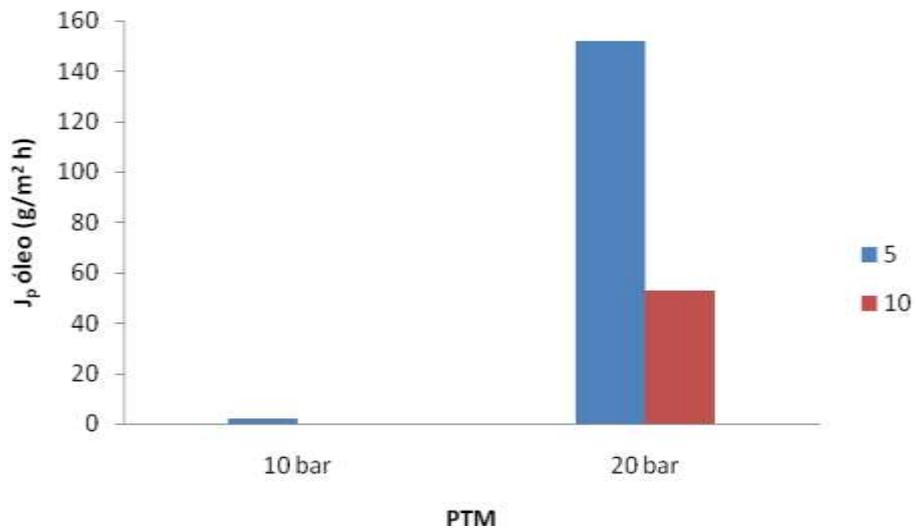


Figura 44. Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa GM (4kDa) com GLP.

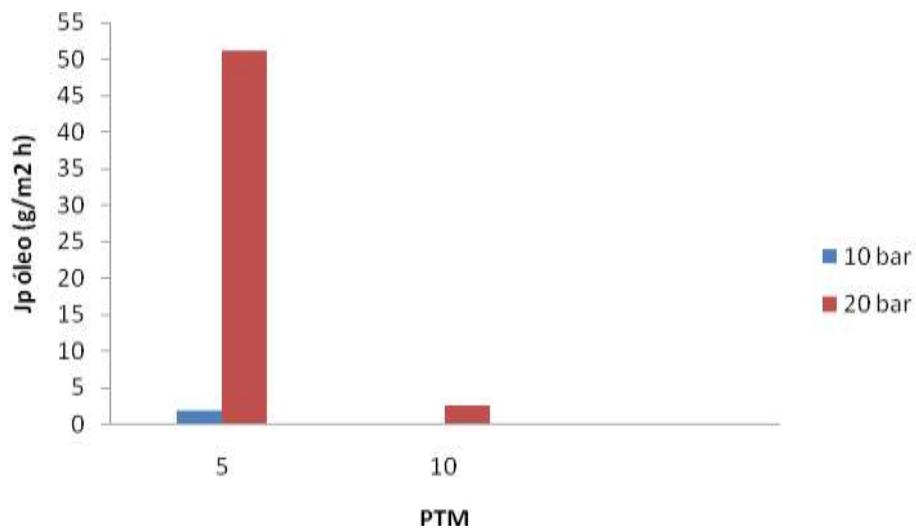


Figura 45. Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa GH (1kDa) com GLP.

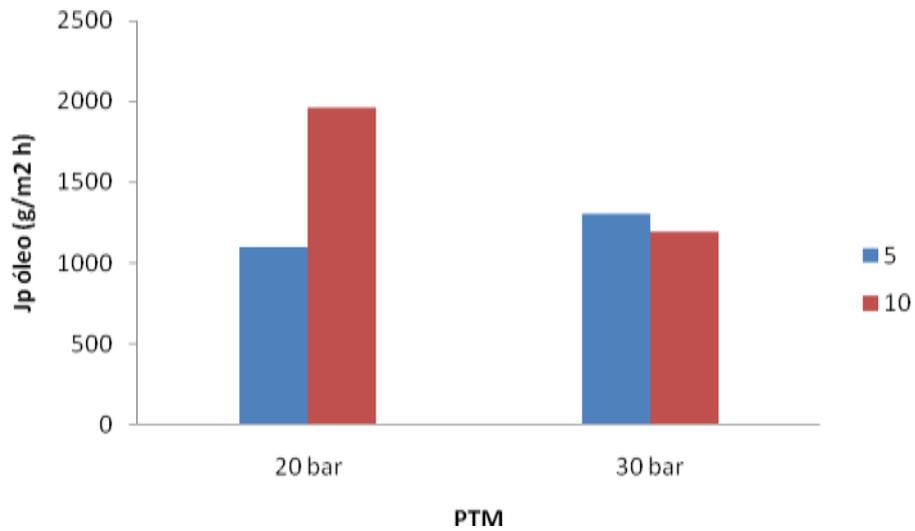


Figura 46. Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa HL (98% MgSO₄) com *n*-butano.

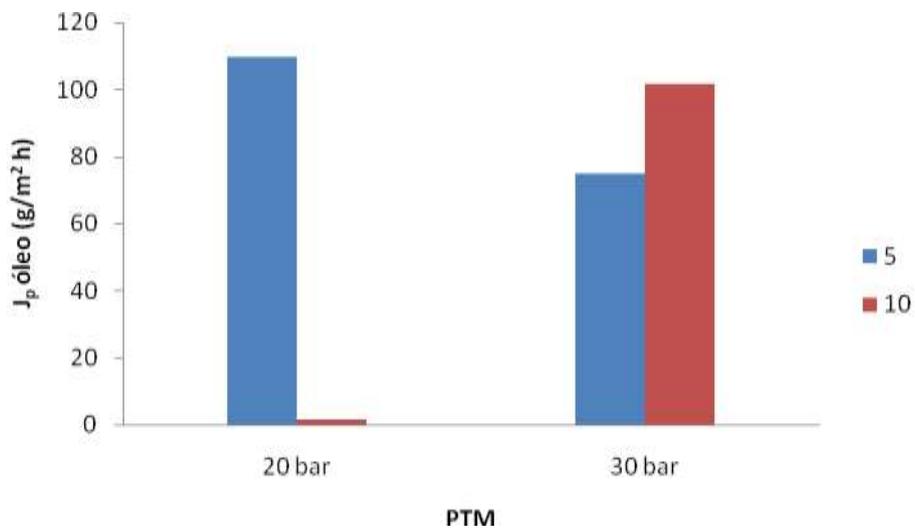


Figura 47. Correlação dos resultados de fluxo de óleo em relação à pressão de alimentação e pressão transmembrana de todos os experimentos realizados para a membrana Sepa DK (98% MgSO₄) com GLP.

A Tabela 11 apresenta um resumo dos resultados de permeação utilizando GLP como solvente. Os resultados mostram que com as menores PTM foram obtidos os melhores valores de fluxo de óleo para a maioria das condições testadas. Este efeito pode estar relacionado aos fenômenos da polarização de concentração e a incrustação.

Tabela 11. Retenção de óleo e fluxos de permeados de óleo de soja /GLP: razão de alimentação de 1:3 (m/m).

Membrana	Pressão de alimentação (bar)	Pressão Transmembrana (bar)	Retenção de óleo (%)	Fluxo do permeado (g/m ² h)
Sepa GM 4 kDa	20	10	98,7	50
		5	95,6	163
	10	5	99,4	25
Sepa GH 1 kDa	20	10	99,8	5,5
		5	99,5	19
	10	5	99,4	25
Sepa DK 98% MgSO ₄	30	10	97,1	115
		5	98,1	74
	20	10	99,5	19
		5	97,0	119
		1	87,8	458
Sepa HL 98% MgSO ₄	30	10	75,0	994
		5	70,5	1109
	20	10	46,6	2007
		5	68,2	1216

Com a membrana HL obteve- se o melhor fluxo de óleo para a pressão de alimentação de 20 bar em comparação com mesma membrana testada com *n*-butano e com pré tratamento com etanol, com conseqüente perda de capacidade de retenção. Como comentado anteriormente, esta grande diferença pode ser devido ao fato que o GLP pode ter alterado a estrutura da membrana.

6 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o sistema de dessorção utilizando óleo de soja/propano foi o de mais fácil remoção do solvente, devido à liberação de gás mais rápida em relação ao sistema utilizando óleo de soja/*n*-butano.

Os resultados mostraram que as membranas de ultrafiltração e nanofiltração analisadas no presente trabalho apresentaram grande potencial na separação de óleos vegetais usando gases pressurizados. Esta tecnologia pode ser utilizada na recuperação de óleo e gás pressurizado a partir da mistura, sem precisar utilizar a expansão e recompressão do gás.

O pré-tratamento com etanol foi mais eficiente para aumentar o fluxo de permeado. Contudo, há perda de seletividade da membrana, que pode ser verificada pela diminuição das retenções observadas.

Entre todas as membranas testadas as que conduziram aos melhores resultados com pré tratamento em etanol e com *n*-butano foram a membrana Sepa GM 4 kDa que apresentou uma melhor retenção de óleo de 95,5 a 99,9% livre de *n*-butano, e fluxo de óleo de 5,4 a 121,9 (g/m²h), e a membrana Sepa HL que apresentou boa retenção de óleo 83,4 a 97,2% e fluxo de óleo de 110 a 673,2 (g/m²h).

A operação com misturas de óleo em GLP se mostrou mais complicada do que em misturas com *n*-butano, devido à alta pressão de vapor do GLP em relação ao *n*-butano, que leva à necessidade de aumento de pressão de alimentação, para garantir que o gás esteja líquido quando chegar à superfície da membrana.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das observações constatadas durante o desenvolvimento deste trabalho, podem-se sugerir as seguintes considerações para trabalhos futuros nesta área:

- Obtenção de dados de equilíbrio e dessorção com GLP.
- Realização de ensaios com outros tipos de óleos.
- Realização de ensaios com óleo bruto e degomado.
- Estudo de separação de óleo com membranas inorgânicas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ARAKIA, M.S.; COUTINHO, C. M.; GONÇALVES, L. A.G.; VIOTTO, L. A. **Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane**. *Separation and Purification Technology* p. 13–21. 2010.

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

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. John Wiley & Sons, Ltd. Second Edition. Menlo Park, California. 2004.

BASSO, R.C. **Estudo do processo de limpeza de membrana cerâmica e obtenção de lecitina de soja por ultrafiltração seguida de diafiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP Campinas, 2007.

BEI, N. **Otimização do processo de degomagem de óleo e soja por membrana cerâmica**. 2005. 120f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, Campinas, 2005.

BHANUSHALI, D.; KLOOS, S.; KURTH, C.; BHATTACHARYYA, D. **Performance of Solvent-resistant Membranes for Non-aqueous Systems: Solvent Permeation Results and Modeling**. *Journal of Membrane Science*. v. 189, p. 1 – 21, 2001.

BHOSLE, B.M.; SUBRAMANIAN, R. **New approaches in deacidification of edible oils—a review**. *Journal of Food Engineering*. V. 69, p. 481–494. 2005.

CARLSON, L. H. C.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. **Separation of d-limonene from supercritical CO₂ by means of membranes**. *Journal of Supercritical Fluids*. p. 143–147. 2005.

CARLSON, L.H.C. **Otimização de um Sistema de Separação da Mistura CO₂ Supercrítico/D-Limoneno com Membranas de Osmose Inversa**. Dissertação (Doutorado de Engenharia de Produção) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

CAVALETT, O. **Análise do ciclo de vida da soja**. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2008.

CHERYAN, Munir. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, Illinois, 1998.

CHERYAN, M. **Membrane technology in the vegetable oil industry**. *Membrane Technology*. p.5 – 7. 2005.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento de safra brasileira: grãos, Terceiro levantamento, dezembro 2010** / Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília Conab, 2010.

CORSO, M.P.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; SILVA, E. A.; CARDOZO FILHO L.; SANTOS, J. N.; FREITAS, L. S., DARIVA, C. **Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide.** Journal of Supercritical Fluids v.52,p. 56–61. 2010.

COUTINHO, C. M. **Aplicação de membranas poliméricas no processo de degomagem do óleo de girassol.** 2008.180 f. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2008.

COUTINHO, C. M.; CHIU, M. C.; BASSO, R. C.; RIBEIRO, A. P. B.; GONÇALVES, L. A. G.; VIOTTO, L. A. **State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review.** Food Research International v.42. p. 536 – 550. 2009.

ERNST, M.; BISMARCK, A.; SPRINGER, J.; JEKEL M. **Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions.** Journal of Membrane Science. v.165. p. 251–259. 2000.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas.** Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAFIDIA, Abdellatif; PIOCHB, Daniel; AJANAA, Hamid. **Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils .** Innovative Food Science and Emerging Technologies p. 203– 212. 2005.

HILAL, N; AL-ZOUBP, H; DARWISH, N.A.; MOHAMMAD, A.W.; ABU ARABI, M. **A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy.** *Desalination*, v. 170, p. 281 - 308, 2004.

JEŻOWSKA, A.; SCHIPOLOWSKI, T.; WOZNY, G. **Influence of simple pre-treatment methods on properties of membrane material.** *Desalination* v.189,p. 43–52. 2006.

KLEIN, B. **Redução de Brix e Acidez em Sucos de Frutas através de Nanofiltração.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina. 2009.

LI, N. N.; FANE, A. G.; HO, W. S. W.; MATSUURA, T. **Advanced membrane technology and applications.** New Jersey. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2008.

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

MANJULA, S.; NABETANI, H.; SUBRAMANIAN, R. **Flux behavior in a hydrophobic dense membrane with undiluted and hexane-diluted vegetable oils.** Journal of Membrane Science, v. 366, p.43–47. 2011.

MARENCHINO R., PAGLIERO C., MATTEA M. **Vegetable oil degumming using inorganic membranes,** *Desalination*. v. 200, p. 562 – 564. 2006. NUNES, S. P.; PEINEMANN, K.-V. **Membrane Technology in the Chemical Industry.** Federal Republic of German. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2001.

MEHTA, A.; ZYDNEY, A.L. **Permeability and selectivity analysis for ultrafiltration membranes.** Journal of Membrane Science v. 249, p. 245–249. 2005.

- MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; SARMENTO, L.A.V.; PETRUS, J.C.C. **Purification of structured lipids using SCCO₂ and membrane process.** Journal of Membrane Science v. 299, p. 138–145. 2007.
- 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 v. 70, p. 473–478. 2005.
- Mulder, M. **Basic principles of membrane technology.** Amsterdam: Kluwer Academic Publishers. 1996.
- OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTEA M. **Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes.** Separation and Purification Technology v. 22 – 23. p. 417 – 422. 2001.
- PAOLUCCI-JEANJEAN, D., RIOS, G.M., SARRADE S. Membrane Technologies and Supercritical Fluids: Recent Advances. in: PABBY, A. K.; RIZVI, S. S.H.; SASTRE, A. M.. **Handbook of membrane separations : chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications.** CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- PAGLIERO, C.; MATTEA, M.; OCHOA, N.; MARCHESE, J. **Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil.** Journal of Food Engineering v.78. p. 194 – 197. 2007.
- POMIER, E.; GALY, J.; PAOLUCCI-JEANJEAN, D.; PINA, M.; SARRADE, S.; RIOS, G.M. **A new reactor design combining enzyme, membrane and SC CO₂: application to castor oil modification.** Journal of Membrane Science. v. 249. p. 127–132. 2005.
- POMIER, E.; DELEBECQUE, N.; PAOLUCCI-JEANJEAN, D.; PINA, M.; SARRADE, S.; RIOS, G.M. **Effect of working conditions on vegetable oil transformation in an enzymatic reactor combining membrane and supercritical CO₂.** Journal of Supercritical Fluids. v. 41. p. 380–385. 2007.
- PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology.** New Jersey: Noyes Publications, Reprint Edition, 1990.
- REZENDE, D. F. **Estudo exploratório da aplicabilidade dos meios supercríticos para a extração e o processamento de óleos vegetais com ênfase em controle aplicado á unidade extratora.** Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP, Campinas, 1998.
- RIBEIRO, A. P. B. **Recuperação de solvente em micelas óleo de soja/hexano utilizando tecnologia de membranas.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, Campinas, 2005.
- RIBEIRO, A. P. B.; MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; PETRUS, J.C. C.; VIOTTO, L.A. **Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes.** Journal of Membrane Science. v. 282 p. 328–336. 2006.
- 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 v. 87. p. 514–521. 2008.
- SABLANI, S S; GOOSENA, M F A; AL-BELUSHI; R; WILF M. **Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review.** Desalination v.141, p. 269-289. 2001.
- SARMENTO, L.A.V.; SPRICIGO, C.B.; PETRUS, J.C. C.; CARLSON, L.H.C.; MACHADO, R. A.F. **Performance of reverse osmosis membranes in the separation of supercritical CO₂ and essential oils.** Journal of Membrane Science. v. 237 p. 71–76. 2004

- SHUKLA, R.; CHERYAN, M. **Performance of ultrafiltration membranes in ethanol–water solutions: effect of membrane conditioning.** Journal of Membrane Science v.198, p. 75 – 85. 2002.
- SILVA, D. **Estudo da recuperação de lignossulfonatos de baixa massa molar por nanofiltração.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP, Campinas, 2007.
- SIMONE, S; FIGOLI, A., CRISCUOLI, A., CARNEVALE, M.C., ROSSELLI, A., DRIOLI, E. **Preparation of hollow fibre membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD,** Journal Membrane. Science. V. 364, p. 219–232, 2010.
- SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M. **Processing of Agricultural Fats and Technology Oils using Membrane.** Journal of Food Engineering v. 30. p. 1 – 41, 1996.
- SPRICIGO, C. B.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F.; CARLSON, L. H. C.; PETRUS, J. C. C. **Separation of nutmeg essential oil and dense CO₂ with a cellulose acetate reverse osmosis membrane.** Journal of Membrane Science. v. 188. p. 173–179, 2001.
- SONI, V.; ABILDSKOV, J.; JONSSON, G.; GANI, R. **A general model for membrane-based separation processes.** Computers and Chemical Engineering. v.33, p. 644–659, 2008.
- SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMAL, M.; KAWAKATSU, T. **Processing of Vegetable Oils Using Polymeric Composite Membranes.** Journal of Food Engineering, v.38 p. 41-56. 1998.
- TEPELLI F. **Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils.** Journal of Supercritical Fluids v.47, p.583–590, 2009.
- TANG, C.Y., LECKIE, J.O. **Membrane independent limiting flux for RO and NF membranes fouled by humic acid.** Environmental Science and Technology. V. 41, p. 4767–4773, 2007.
- TRES, M. V. **Separação da mistura óleo de soja refinado/n-butano utilizando membranas poliméricas.** 2009. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Engenharia de Alimentos. URI, Erechim, 2009.
- TRES, M.V.; MOHR, S.; CORAZZA, M. L.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J. Vladimir. **Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes.** Journal of Membrane Science, V. 333. p. 141–146, 2009.
- TRES, M.V.; MOHR, S.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J. Vladimir. **Low-pressure solubility of propane and n-butane in refined soybean oil.** The Journal of Chemical Thermodynamics, V 41, p. 1378-1381, 2009.
- TRES, M. V.; FERRAZ, H.C.; DALLAGO, R. M.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J. Vladimir. **Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation.** Journal of Membrane Science p. 495–500. 2010.
- TSUI, E.M.; CHERYAN, M. **Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol.** Journal of Membrane Science. v. 237, p. 61–69. 2004.
- USDA, 2011. Oilseeds: World Markets and Trade. Disponível em <http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2011/January/oilseedsfull01-11.pdf>. Acesso em 28/01/11.
- VAN DER BRUGGEN, B.; MANTTARI, M.; NYSTROM, M. **Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them:** A review. Separation and Purification Technology. v. 63. p. 251 – 263. 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WANG, X.L.; SHANG, W.J.; WANG, D.X.; WU, L.; TU, C.H. **Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art.** Desalination. v. 236, p. 316 – 326. 2007.

YACUBOWICZ, H.; YACUBOWICZ, J. **Nanofiltration: properties and uses.** Filtration and Separation. p.16 – 21. 2005.

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

ANEXO

Tabela 14. Dados da taxa de dessorção e do R^2 para cada concentração de *n*-butano.

Concentração	Rpm	Constante de taxa dessorção (h^{-1})	R^2
1%	0	0,033	0,987
	100	0,254	0,989
	200	0,429	0,994
2,5%	0	0,007	0,960
	100	0,146	0,998
	200	0,182	0,993
	500	0,193	0,995
5%	0	0,009	0,983
	100	0,324	0,998
	200	0,206	0,998
	500	0,265	0,936
7,5%	0	0,015	0,986
	100	0,260	0,986
	200	0,337	0,997
	500	0,761	0,962
10%	0	0,021	0,916
	100	0,262	0,994
	200	0,276	0,988
	500	0,858	0,955

Tabela 15. Dados da taxa de dessorção e do R^2 para cada concentração de propano.

Concentração	rpm	Contante da Taxa de dessorção (h^{-1})	R^2
1%	0	0,728	0,970
	100	0,065	0,979
	200	0,149	0,927
	500	0,065	0,833
2,5%	0	0,091	0,963
	100	0,147	0,976
	200	0,071	0,953
	500	0,160	0,945
5%	0	0,098	0,972
	100	0,092	0,992
	200	0,198	0,988
	500	0,485	0,932
7,5%	0	0,060	0,985
	100	0,141	0,966
	200	0,176	0,982
	500	0,546	0,979
10%	0	0,056	0,909
	100	0,056	0,982
	200	0,416	0,974
	500	0,284	0,833