

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

**DEGOMAGEM DE ÓLEO DE SOJA POR
ULTRAFILTRAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

MARINÊS SCHUCK

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Florianópolis, agosto de 2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

MARINÊS SCHUCK

**DEGOMAGEM DE ÓLEO DE SOJA POR
ULTRAFILTRAÇÃO**

Florianópolis, agosto de 2004.

“Degomagem de Óleo de Soja por Ultrafiltração”

Marinês Schuck

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos, área de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Orientador

Profa. Dra. Gláucia Maria Falcão de Aragão
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Alimentos

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Prof. Dr^a. Elane Schwinden Prudêncio

Prof. Dr^a. Sandra Regina Salvador Ferreira

Florianópolis, 19 de agosto de 2004

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	10
RESUMO	11
ABSTRACT.....	12
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 SOJA.....	17
3.1.1 Os fosfolipídios da soja.....	18
3.1.2 A lecitina de soja.....	18
3.1.3 Obtenção do óleo de soja.....	19
3.1.4 Processo tradicional da obtenção da lecitina.....	21
3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS.....	23
3.3 MEMBRANAS.....	29
3.3.1 Preparação das membranas.....	31
3.3.2 Determinação da curva e do ponto de corte de uma membrana.....	31
3.4 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS E A INDÚSTRIA DE ÓLEOS VEGETAIS.....	32
3.4.1 Processamento para remoção dos fosfolipídios de óleos vegetais..	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 MATERIAIS.....	37
4.1.2 Equipamentos e Dispositivos Utilizados nos Experimentos.....	37
4.1.2.1 Célula de ultrafiltração.....	38
4.1.2.2 Equipamentos periféricos utilizados nos experimentos.....	39
4.1.2.3 Equipamentos de grande porte.....	39

4.2 MÉTODOS.....	40
4.2.1 Preparação das membranas.....	40
4.2.2 Caracterização das membranas.....	41
4.2.3 Preparação das micelas.....	42
4.2.4 Análises do teor de fósforo.....	42
4.2.5 Ensaio de ultrafiltração.....	42
4.2.5.1 Efeito da temperatura e pressão no fluxo permeado.....	43
4.2.5.2 Variação da proporção hexano / óleo bruto no fluxo permeado.....	44
4.2.5.3 Variação da agitação no fluxo permeado.....	44
4.2.6 Determinação da curva e do ponto de corte.....	44
4.2.7 Resistência das membranas frente ao hexano.....	44
4.2.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.2.9 Comportamento das membranas após condicionamento em solução de hexano/etanol.....	45
4.2.10 Cálculo das resistências ao fluxo de permeado.....	46
4.2.11 Utilização de membranas de Osmose Inversa.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO BRUTO DE SOJA.....	50
5.2 COMPOSIÇÃO DAS MEMBRANAS UTILIZADAS NOS EXPERIMENTOS.....	51
5.3 ESTUDO MORFOLÓGICO DA MEMBRANA DE PES.....	52
5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
5.4 DESEMPENHO DAS MEMBRANAS.....	53
5.4.1 Permeabilidade à água.....	53
5.4.2 Fluxo permeado da micela hexano/óleo bruto.....	56
5.5 RETENÇÃO DE FOSFOLIPÍDIOS PELAS MEMBRANAS.....	57
5.5.1 Retenção de fósforo em função do tempo de filtração.....	59
5.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO NO FLUXO PERMEADO.....	59
5.7 INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NO FLUXO PERMEADO.....	61

5.8 INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO HEXANO/ÓLEO BRUTO DA MICELA NO FLUXO PERMEADO.....	63
5.9 CURVA DE RETENÇÃO E PONTO DE CORTE DA MEMBRANA MR4.	65
5.10 RESISTÊNCIA DA MEMBRANA FRENTE AO HEXANO.....	66
5.11 FTIR.....	68
5.12 COMPORTAMENTO DA MEMBRANA DE PES FRENTE À ALTERAÇÃO NA POLARIDADE DA SOLUÇÃO.....	71
5.13 TESTE DAS RESISTÊNCIAS AO FLUXO PERMEADO.....	72
5.14 UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA.....	75
CONCLUSÕES.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma simplificado do processamento da soja para obtenção do farelo desengordurado, do óleo refinado e lecitina.....	20
Figura 2 – Alternativa para o processamento do óleo de soja utilizando membranas na degomagem e na dessolventização.....	23
Figura 3 – Representação esquemática dos fenômenos presentes durante a ultrafiltração tangencial de soluções moleculares: zona de polarização e formação da camada de gel, difusão e perfis de velocidade e de concentração estabelecidos durante o processo.....	29
Figura 4 – Desenho esquemático da célula de ultrafiltração perpendicular utilizada nos experimentos.....	38
Figura 5 – Fotografia da célula de ultrafiltração perpendicular utilizada nos experimentos.....	39
Figura 6 – Micrografias das fraturas da membrana MR4 com diferentes ampliações: a) 200 X e b) 1000 X.....	52
Figura 7 – Fluxo de água através das membranas MR2, MR3, MR4, MR5 e MR6..	53
Figura 8 – Fluxo de água através da membrana MR7.....	55
Figura 9 – Fluxo permeado da micela hexano/óleo bruto através das membranas MR2, MR3, MR4, MR5 e MR7, sob temperatura de 40 °C e pressão de 3 bar.....	56
Figura 10 – Variação do fluxo de micela obtido sob diferentes condições de temperatura (40 °C, 50 °C e 60 °C) e pressão (3 bar, 4 bar e 5 bar).....	61
Figura 11 – Comportamento do fluxo permeado de micela hexano/óleo bruto através da membrana MR4, com e sem agitação, a 60°C e pressão de 4 bar.....	63
Figura 12 – Comportamento do fluxo permeado durante a ultrafiltração da micela a 60°C e pressão de 4 bar, com diferentes proporções hexano/óleo bruto.....	64
Figura 13 – Curva e ponto de corte da membrana MR4.....	65
Figura 14 – Micrografias da membrana MR3: a – antes e b – após imersão em hexano por sete dias à temperatura ambiente.....	67
Figura 15 – Fluxo de água através da membrana, antes e depois da imersão em hexano por 7 dias à temperatura ambiente.....	68
Figura 16 – Espectro de FTIR da membrana MR4, antes e após a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto.....	69

Figura 17 – Espectro de FTIR da membrana MR4, após a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto e após imersão em óleo ultrafiltrado (degomado).....	70
Figura 18 – Espectro de FTIR da membrana MR4, após a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto e após a limpeza.....	71
Figura 19 – Fluxo permeado obtido através da ultrafiltração da micela utilizando-se a membrana MR3, antes e após sua imersão em solução de etanol/hexano.....	72
Figura 20 – Fluxos permeados obtidos pela ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto (3:1), através da membrana MR4, a 60 °C e pressão de 3 bar e utilizados para o cálculo das resistências.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição percentual do grão de soja.....	17
Tabela 2 – Principais processos de separação com membranas e a força motriz necessária para a separação	25
Tabela 3 – Códigos e composição das membranas utilizadas nos experimentos.....	41
Tabela 4 – Resumo dos ensaios de ultrafiltração realizados neste trabalho	48
Tabela 5 – Características e composição físico-química do óleo bruto de soja utilizado.....	50
Tabela 6 – Retenção de fosfolipídios pelas membranas.....	57
Tabela 7 – Características e composição físico-química do óleo de soja filtrado através de MR4.....	58
Tabela 8 – Retenção de fosfolipídios em função do tempo de filtração para a Membrana MR4.....	59
Tabela 9 – Influência da agitação magnética no fluxo permeado e retenção de fosfolipídios da micela hexano/óleo bruto, utilizando-se a membrana MR4 a 60°C e pressão de 4 bar.....	62
Tabela 10 – Fluxos permeados obtidos após 2 horas de ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto (3:1), através da membrana MR4, a 40 °C e pressão de 3 bar e utilizados para o cálculo das resistências.....	74
Tabela 11 – Valores para as resistências ao fluxo de permeado durante a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto (relação 3:1)	74

RESUMO

O refino tradicional do óleo de soja bruto consiste em submeter o produto às etapas de degomagem (retirada dos fosfolipídios), neutralização, branqueamento e desodorização. Recentemente, os processos de separação por membranas, notadamente a ultrafiltração, vêm despertando a atenção dos pesquisadores como uma alternativa viável, na etapa de degomagem do óleo, em substituição ao processo tradicional que utiliza adição de água quente ou vapor. A ultrafiltração apresenta algumas vantagens em relação ao processo tradicional, como redução no consumo de energia, eliminação do tratamento de águas residuárias e obtenção dos fosfolipídios, sem adição de produtos químicos. Neste trabalho, membranas de PES (Polietersulfona), puras ou combinadas com aditivos orgânicos e inorgânicos, foram preparadas através da técnica de inversão de fase. As membranas foram testadas quanto a permeabilidade à água, ao óleo puro e à micela hexano/óleo bruto em diferentes concentrações. Nos ensaios de filtração, utilizou-se uma célula de ultrafiltração, pressurizada com nitrogênio e operada com fluxo perpendicular. As membranas foram testadas sob diferentes condições operacionais. A membrana, denominada de MR4, composta de 20% de PES, apresentou os melhores resultados quando se considerou o fluxo permeado e a retenção de fosfolipídios. Conseguiu-se uma retenção de fosfolipídios da ordem 98,4%, utilizando-se a micela hexano/óleo bruto (3:1). Através de análise morfológica e funcional verificou-se a resistência físico-química da membrana frente ao hexano. A maior resistência que limita o fluxo de permeado foi devida à própria membrana durante a filtração. Foi testada ainda a dessolventização da micela através de membranas de osmose inversa.

ABSTRACT

The traditional soybean oil refining process consists of submitting the product to degumming stage (removal of phospholipids), neutralization, bleaching and deodorization. Recently, membrane filtration processes, actually the ultrafiltration, is coming up as a suitable alternative on the stage of crude oil degumming, in replacement to the traditional process of adding boiling water or steam. The ultrafiltration shows some advantages over the traditional method, like energy saving, elimination of the residual water treatment and removal of phospholipids, without the use of chemical products. In this work, PES (Polyethersulfone) membranes, pure or blended with organic and non-organic additives, were prepared by phase inversion technique. The membranes were tested of water permeability, of pure crude oil test and of hexane/oil micelle in different concentrations. In the filtering tests, an ultrafiltration cell was used, pressurized with nitrogen and cross flow operated. The membranes were tested under different operational conditions. The membrane composed by 20% of PES, named MR4, presented the best results when permeation flux and phospholipids retention were considered. Phospholipids retention of 98,4% was reached, using the hexane/oil micelle (3:1). The major restriction that limits the permeation flux was due to the membrane during the process.

1 INTRODUÇÃO

A busca constante pela qualidade, redução de custos e a disputa por novas fatias do mercado, têm feito com que as indústrias de alimentos atualizem-se rapidamente, incorporando novas tecnologias. Produtos agregados de maior qualidade, processos mais racionais e econômicos, e ecologicamente corretos, incluindo a valorização dos subprodutos, são hoje, os principais objetivos das indústrias de alimentos.

Tanto os processos de separação por membranas (osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e a microfiltração) quanto os de extração supercrítica, vêm sendo utilizados pelas indústrias de alimentos em substituição aos processos tradicionais de separação.

A degomagem de óleos vegetais através da ultrafiltração tem despertado o interesse das indústrias processadoras de óleo, desde os anos 90. Porém, poucos são os trabalhos referentes ao processo de degomagem de óleos por membranas. Este processo substitui, com vantagens, pelo menos em termos tecnológicos, a retirada de gomas destes óleos, que são representadas principalmente pela lecitina. No processo convencional, as gomas são retiradas através da injeção de água quente ou vapor no óleo, após a extração e dessolventização, resultando na hidratação destes compostos com conseqüente aumento da densidade, seguida de precipitação. Membranas de ultrafiltração, com ponto de corte compatível, poderiam ser utilizadas para retirar estas gomas, que serão denominadas, a partir de agora neste trabalho, de fosfolipídios. O processo pode ser feito com o óleo dessolventizado ou na etapa anterior quando ainda se tem a micela (óleo + solvente que é utilizado na extração). Neste último caso têm-se algumas vantagens, já que a viscosidade da solução é menor, resultando em maior fluxo permeado (óleo degomado), sendo este um dos parâmetros mais importantes no desempenho e viabilidade econômica de uma unidade de filtração. Porém, a membrana precisa ser quimicamente resistente ao hexano, solvente freqüentemente utilizado para a extração dos óleos vegetais.

Introdução

O principal objetivo deste trabalho foi a preparação de membranas microporosas e assimétricas, a partir do polímero PES (Polietersulfona) puro ou associado ao PVP (Polivinilpirrolidona) com e sem adição do LiCl (Cloreto de Lítio) como aditivo inorgânico e a verificação de seus desempenhos na degomagem de óleo de soja bruto antes e após a dessolventização. Avaliou-se também a resistência física e química das membranas de PES, frente ao hexano e a eficiência do processo de limpeza. Foram também determinadas as resistências ao fluxo de massa durante o processo de ultrafiltração e uma tentativa de dessolventização da micela através de membranas de osmose inversa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo principal verificar o desempenho das membranas poliméricas preparadas no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LABSEM) da Universidade Federal de Santa Catarina com relação à retenção dos fosfolipídeos do óleo de soja bruto e os fluxos de permeado da micela, composta pela mistura de óleo bruto e solvente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir dos resultados obtidos dos testes iniciais, escolher a membrana que apresentar a melhor retenção dos fosfolipídeos do óleo bruto de soja e o melhor fluxo de permeado. Esta membrana será então avaliada com relação aos seguintes aspectos:

- Resistência frente ao hexano, através da comparação do fluxo de água antes e após a imersão no solvente puro, juntamente com as micrografias da sua estrutura.
- Determinação do seu ponto de corte.
- Características físico-químicas do óleo de soja bruto permeado através da membrana.
- Influência da agitação, pressão, temperatura e concentração de solvente da micela, durante o processo de ultrafiltração.
- As resistências oferecidas pela membrana, pela camada de gel e a colmatagem ao fluxo permeado.

Objetivos

- Comportamento da membrana frente à alteração na polaridade do solvente.
- Testar a dessolventização da micela com membranas de osmose inversa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SOJA

A soja, ou *Glycine max*, pertence à família das leguminosas e é originária da Ásia Oriental. Têm-se registros do seu uso como alimento desde a época da construção das Pirâmides do Egito. A utilização da soja tem crescido muito, à medida que novas propriedades nutricionais e terapêuticas de seus componentes têm sido descobertas e divulgadas (MORSE, 1950; MACHADO, 1999).

A produção mundial de soja cresceu oito vezes nos últimos cinquenta anos. Este crescimento deve-se ao aumento da produção nos Estados Unidos entre 1950 e 1970 e ao início do cultivo de soja no Brasil na década de 60. Outro fator importante no aumento da produção foi o desenvolvimento de novas cultivares e o avanço das técnicas empregadas no cultivo (BERK, 1992).

A soja é uma semente oleaginosa, constituída principalmente por lipídeos, proteínas, carboidratos e constituintes minerais, conforme mostrado na **Tabela 1**.

Tabela 1- Composição percentual do grão de soja

Parte do grão	% da semente	% (Base seca)			
		Proteínas	Lipídeos	Carboidratos*	Cinzas
Semente inteira	100	40	20	35	4,9

Fonte: BERK (1992)

* No percentual de carboidratos estão incluídas as fibras.

3.1.1 Os fosfolipídios da soja

Os fosfolipídios são substâncias de composição química similar aos lipídeos, mas contendo nitrogênio e fósforo. Estes compostos são encontrados na maioria das sementes oleaginosas e estão presentes na soja em maiores

quantidades. Os fosfolipídios são bons agentes emulsificantes, são solúveis em álcool e insolúveis em acetona (SMITH & CIRCLE, 1972).

Os fosfolipídios da soja são removidos da semente junto com o óleo de soja, através do processo de extração por solvente, e denominados de lecitina de soja (SMITH & CIRCLE, 1972).

A estrutura molecular dos fosfolipídios é derivada da estrutura dos triglicerídios, com a substituição de uma molécula de ácido graxo por um éster de ácido fosfórico. Dependendo da molécula ligada ao grupo fosfatídio, geralmente um aminoálcool, os fosfolipídios mais comumente encontrados são denominados de fosfatidilcolina, fosfatidilatenolemina e fosfatidilinositol (SCHOLFIELD, 1985).

3.1.2 A lecitina de soja

Historicamente, o termo lecitina originou-se da palavra grega *Lekithos*, denominação utilizada para a gema do ovo. Além dos fosfolipídios, a lecitina contém triglicerídios, açúcares e glicolipídios, sendo um produto natural, biodegradável, estável à temperatura ambiente, com características emulsionantes. Podem ser de origem animal (gema do ovo) ou vegetal (soja, semente de algodão e milho), sendo que a principal fonte comercial da lecitina é a soja (SCHOLFIELD, 1985; CEVAL, 2000).

Hoje, sabe-se que a lecitina refere-se a uma complexa mistura de fosfatídios e é removida do óleo através da hidratação da micela a uma temperatura elevada, seguida de centrifugação (MENDES, 2000).

A superfície ativa da lecitina, ou seja, a porção dos fosfolipídios, confere ao composto uma estrutura molecular ambifílica: a parte hidrofílica, composta pelo ácido fosfórico e a parte hidrofóbica, pela cadeia de ácidos graxos. O tamanho desta cadeia de ácidos graxos, confere à estrutura o caráter mais ou menos hidrofóbico. Este comportamento lhe atribui uma de suas principais aplicações que é o uso como emulsificantes para substâncias que têm superfícies ativas diferentes, como a água e óleo, permitindo que eles se misturem facilmente (MENDES, 2000).

3.1.3 Obtenção do óleo de soja

Do processamento dos grãos de soja, obtém-se três produtos primários: o óleo degomado, o farelo de soja e a lecitina. Os demais produtos obtidos, como proteínas isoladas e concentradas, proteínas texturizadas, fibras, óleos refinados, gorduras, ácidos graxos, glicerina, isoflavonas, sabões entre outros, são derivados ou frações isoladas dos produtos primários, obtidos através do emprego de tecnologias específicas (MENDES, 2000).

O fluxograma simplificado do processamento da soja é apresentado na **Figura 1**.

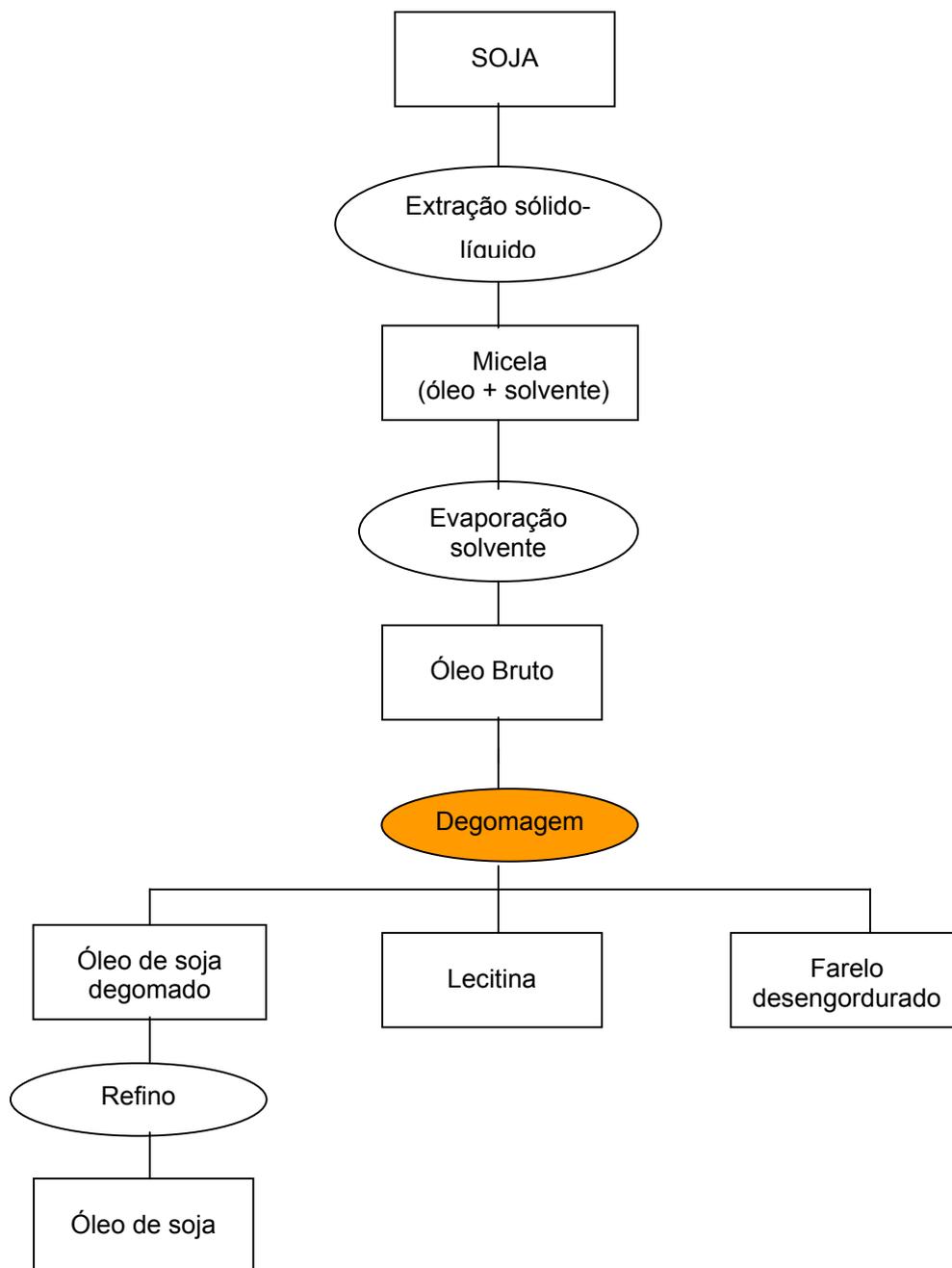


Figura 1 – Fluxograma simplificado do processamento da soja para obtenção do farelo desengordurado, do óleo refinado e lecitina.

Nas indústrias processadoras, a soja é recebida e classificada de acordo com sua umidade e impurezas. Logo após, a soja sofre uma limpeza para retirada de materiais grosseiros e finos (galhos, meio grãos, etc.) através de um sistema de peneiras. Após a limpeza, a soja é seca a fim de reduzir sua umidade até 12% e armazenada em silos, que mantém a umidade adequada destes grãos (BARTHOLOMAI, 1987).

O grão armazenado segue, então, para o processamento onde acontece a quebra do grão, separação da casca, trituração, laminação e, em alguns casos, extrusão. Estas etapas são realizadas para aumentar a superfície de contato do grão, preparando-o para a extração (MACHADO, 1999).

Na extração, realizada com hexana (mistura dos solventes orgânicos n-hexano, ciclohexano, metilciclohexano, 2-metilpentano e outros) (RECH et. al., 1998), é obtido o óleo da soja. Esta extração consiste em colocar a matéria-prima em contato com o solvente que tem afinidade com o óleo. Esta micela, mistura de solvente e óleo, é separada do farelo desengordurado e depois dessolventizada. O óleo bruto pode ser refinado e comercializado como óleo vegetal. O farelo obtido da extração é seco para remoção do solvente residual e, a partir dele, são obtidos produtos como farinha integral pré-cozida, farinha desengordurada, proteína concentrada, proteína isola, proteína texturizada, extrato hidrossolúvel em pó e hidrolisados. Outra etapa intermediária é a adição de água ao óleo para remoção dos fosfolipídios, levando à formação de uma goma insolúvel na fase oleosa, que é separada do óleo por centrifugação (MACHADO, 1999).

3.1.4 Processo tradicional da obtenção da lecitina

Todas as operações realizadas para obtenção da lecitina de soja podem afetar a qualidade do produto final. Lecitinas de qualidade superior são obtidas de soja madura, contendo o mínimo de germens e grãos fragmentados (MENDES, 2000).

A degomagem é a adição de água ao óleo, em tanques com agitação, para hidratação, separação e remoção do fósforo. Historicamente, a operação de degomagem tem importância na extração do óleo de soja, devido à sua maior estabilidade e maior facilidade no refino, atingida com a retirada dos fosfolipídios. A afinidade dos fosfolipídios com a água é a base para obtenção das lecitinas: quando é adicionada ao óleo, os fosfolipídios hidratáveis formam uma goma que pela sua grande insolubilidade em óleo, separa-se por precipitação (MENDES, 2000).

A água utilizada na hidratação do óleo deve ser preferencialmente deionizada, pois altos índices dos íons cálcio e magnésio podem causar floculação ou inativação da fosfatidiletanolamina e do ácido fosfatídico. A quantidade de água utilizada deve corresponder à aproximadamente a quantidade de fosfolipídios presentes no óleo. No processo em batelada, a quantidade de água usualmente utilizada é de 2% do volume de óleo. Parte desta água pode ser substituída por peróxido de hidrogênio. A separação da goma de fosfolipídios, lecitina bruta, é feita através de centrifugação (FLIDER, 1985).

Um processo alternativo para a remoção dos fosfolipídios, emprega processos de separação por membranas. O processamento da soja para obtenção do óleo continuaria idêntico até o momento da extração. Após esta etapa, a micela de óleo e solvente é filtrada através de uma membrana de ultrafiltração, para remoção dos fosfolipídios. Esta micela, sem a presença de tais compostos, poderia ser filtrada novamente, desta vez por uma membrana de nanofiltração, que permitiria a passagem do solvente e reteria o óleo já degomado. A partir daí, o óleo estaria pronto a passar pelas etapas posteriores de refino. Um esquema deste processamento é apresentado na **Figura 2**.

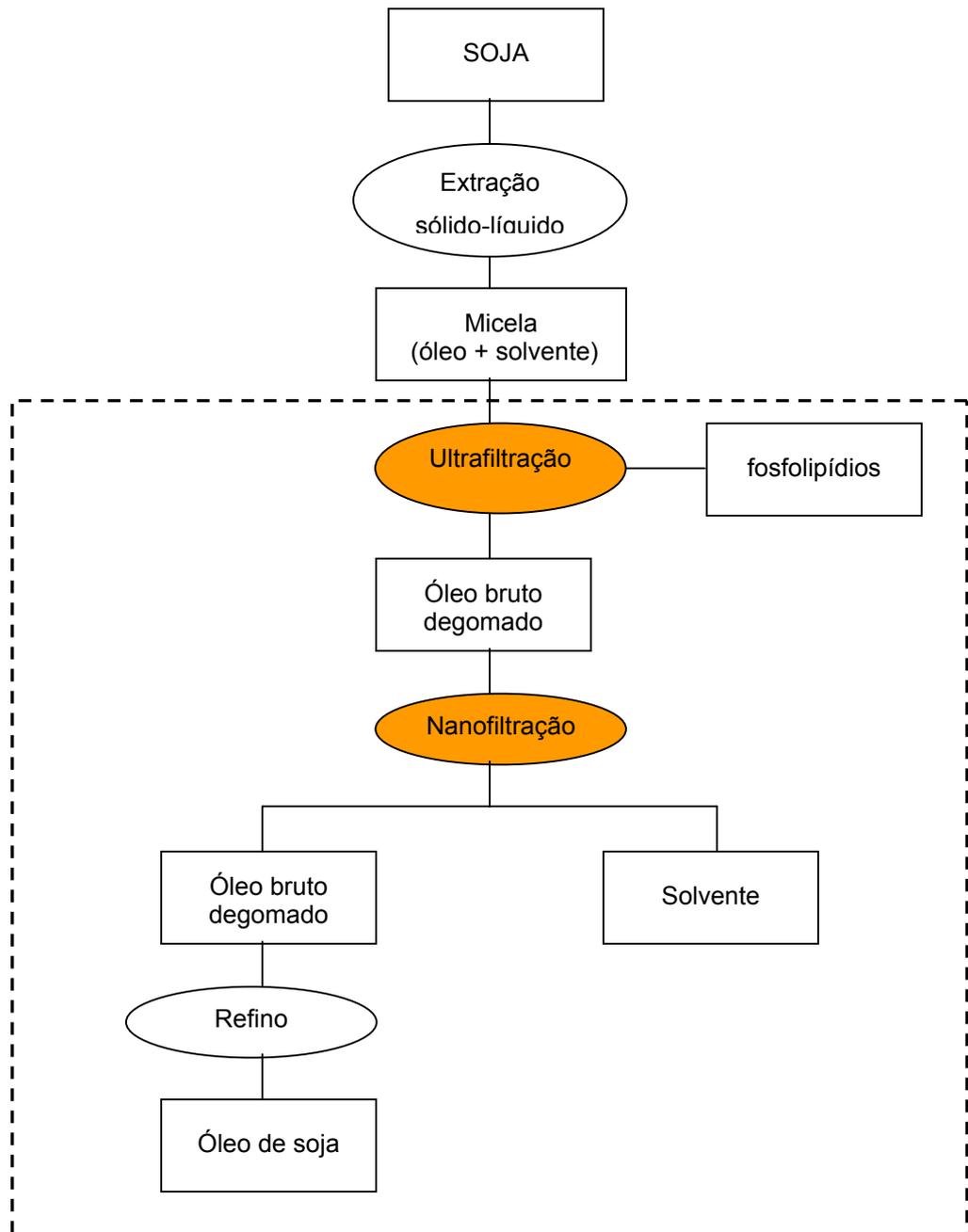


Figura 2 - Alternativa para o processamento do óleo de soja utilizando membranas na degomagem e na dessolventização

3.2 Processos de separação com membranas

“As operações unitárias são a base da indústria química e de alimentos. Todos os processos de transformação utilizados visam à obtenção de produtos com especificações definidas. O caminho para chegar aos produtos finais passa por processos de separação, concentração e purificação. O aprimoramento destas

transformações, para obtenção de produtos finais cada vez melhores e com menor custo, tem sido um dos maiores desafios da indústria” (HABERT, 1995).

Os processos com membranas apresentam uma série de vantagens que lhes permitem competir com as técnicas clássicas de separação. Entre estas vantagens, podem ser destacadas: a economia de energia, seletividade, separação de compostos orgânicos termolábeis, simplicidade de operação e facilidade na mudança de escala do processo (HABERT, 1995).

Os processos de separação por membranas foram adotados pelas indústrias, sendo que em 1995, os processos de diálise, microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa, eletrodialise, separação de gases e pervaporação, já movimentavam cerca de 4,5 bilhões de dólares. Estima-se que este montante tenha ultrapassado os 12 bilhões de dólares em 2003 (HO, 1992; HABERT, 1995).

Atualmente os processos de separação por membranas têm sido utilizados em diversos setores industriais, desde os de alimentos e bebidas, através da concentração de leite, soro de queijo e clarificação de suco de frutas, vinhos e cervejas, além do tratamento de águas através da dessalinização e tratamento de esgotos municipais até o setor médico, que utiliza membranas nos processos de hemodiálise (HABERT, 1995).

Os processos mais comuns de separação por membranas são a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e a osmose inversa. A **Tabela 2** mostra a diferença entre estes processos em termos da força motriz necessária à separação e os intervalos de pressão normalmente utilizados (HABERT, 1995).

Por definição, membranas de osmose inversa retém todos os compostos que não seja o solvente (normalmente água), a nanofiltração os sais di e trivalentes, a ultrafiltração retém macromoléculas e a microfiltração, os sólidos em suspensão, mesmo quando microscópicos (CHERYAN, 1986).

Tabela 2 - Principais processos de separação com membranas e a força motriz necessária para a separação

Processos com membranas	Força motriz na separação
Osmose inversa	Diferença de pressão (15 a 80 atm)
Nanofiltração	Diferença de pressão (10 a 25 atm)
Ultrafiltração	Diferença de pressão (1 a 7 atm)
Microfiltração	Diferença de pressão (0,5 a 2 atm)
Diálise	Diferença de concentração
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico
Pervaporação	Diferença na pressão de vapor

Fonte: HABERT (1995)

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas, baseado na exclusão pela diferença do tamanho entre as moléculas. Normalmente, as membranas de UF apresentam tamanho dos poros variando na faixa entre 10 e 1000 Å e são capazes de reter espécies com massa molar na faixa de 300 a 500.000 Da. As espécies mais comumente separadas por membranas deste tipo são as biomoléculas, polímeros e partículas coloidais. A maioria das membranas de UF é descrita através do seu ponto de corte. O ponto de corte de qualquer membrana pode variar com as características químicas da solução de alimentação, tanto quanto a orientação molecular, configuração molecular ou condições de operação, por exemplo. A separação por UF não é baseada somente no tamanho relativo das moléculas. Em muitos casos, a interação química do soluto com a membrana também é importante (CHERYAN, 1986).

A força que rege o transporte através da membrana de ultrafiltração é a pressão diferencial. Como as membranas de UF não chegam a rejeitar moléculas do tamanho dos sais, os diferenciais de pressão utilizados são menores se comparados à osmose inversa. Os processos de UF operam geralmente na faixa de 2 a 10 bar. Estas membranas são geralmente utilizadas na indústria de alimentos, bebidas e

laticínios, também para o tratamento de efluentes e ainda para aplicações na biotecnologia e na medicina (CHERYAN 1986; PETRUS, 1997).

Fenômenos envolvidos no processo de ultrafiltração

Durante o processo de ultrafiltração, observa-se um decréscimo do fluxo permeado com o tempo, indicando a ocorrência de alguns fenômenos. Os principais são a concentração de polarização (na maioria das vezes reversível) e o “fouling”. Os efeitos da queda de fluxo referente ao “fouling” da membrana são muitas vezes confundidos com o fenômeno da queda de fluxo associado com as mudanças nas propriedades da solução de alimentação ou com a camada de polarização (CHERYAN, 1986).

Outra forma prática de se diferenciar os dois fenômenos é a sua dependência com o tempo de processo. A camada de polarização é dependente dos parâmetros de operação como pressão, temperatura, características da alimentação e velocidade, mas não é uma função do tempo, enquanto que o “fouling” é parcialmente dependente destas variáveis, particularmente da concentração da alimentação, porém, além disso, também depende do tempo. Podem existir, ainda, outros mecanismos responsáveis pela redução do fluxo permeado, como a compactação da membrana e as mudanças da composição da alimentação ao longo do tempo de processo (CHERYAN, 1986).

Polarização por concentração

A camada de polarização está presente em todos os processos com membranas governados pela diferença de pressão. O soluto, rejeitado pela membrana, forma uma camada em sua superfície e apresenta concentração c_w . O valor de c_w é determinado pelo balanço entre o soluto trazido até a superfície da membrana (pelo fluxo convectivo do solvente) e o que difunde de volta através da camada (fluxo difusivo, proporcionado pelo gradiente de concentração estabelecido na região) (HO, 1992).

A severidade dos efeitos da camada de polarização pode ser amenizada pelas condições de operação e é particularmente significativa com os altos fluxos atingidos pelas membranas de ultrafiltração. A camada de polarização leva à diminuição do fluxo até atingir-se um equilíbrio. Depois de atingido este equilíbrio, o fluxo não apresenta acréscimo com o aumento de pressão, e neste ponto é chamado de fluxo limitante (HABERT, 1995).

Além disso, a camada de polarização, resultante do aumento da concentração de soluto localizado na superfície da membrana, também diminui o fluxo permeado, tanto pelo aumento da resistência hidrodinâmica da camada formada sobre a membrana quanto pelo aumento da pressão osmótica diminuindo a força motriz que promove a separação. Entretanto, os efeitos da camada de polarização podem ser reversíveis. Eles podem ser reduzidos pela diminuição da pressão transmembrana ou diminuindo-se a concentração de solutos na alimentação (CHERYAN, 1986).

Camada de gel

Quando as moléculas em suspensão atingem uma determinada concentração na camada de polarização, ocorre a formação de uma camada de gel, que atua como uma nova barreira à permeação do solvente e de solutos de baixa massa molar. Por exemplo, quando a concentração c_w atinge um ponto onde o soluto precipita ou forma um gel, uma resistência adicional em série é oferecida com a própria membrana (HO, 1992).

Segundo Petrus (1997), o fluxo permeado num processo de ultrafiltração é dependente de alguns parâmetros, conforme mostrado na equação 1:

$$J_v = (\Delta P - \Delta \pi) / \mu(R_m + R_p + R_g + R_c) \quad \text{equação 1}$$

onde,

J_v = fluxo permeado em função do tempo [m/s]

Δp = pressão transmembrana [Pa]

$\Delta\pi$ = pressão osmótica [Pa]

μ = viscosidade [Pa.s]

R_m = resistência da própria membrana ao transporte de massa [1/m]

R_p = resistência da camada de polarização [1/m]

R_g = resistência da camada de gel [1/m]

R_c = resistência do entupimento dos poros superficiais [1/m]

Colmatagem ou “Fouling”

O soluto ainda pode ser depositado dentro dos poros da membrana como consequência de fatores, tais como sua geometria/tortuosidade ou interação do soluto com as paredes destes poros. Os poros podem também sofrer um bloqueio total ou ter seus diâmetros efetivamente reduzidos. Como resultado de ambos os mecanismos, o fluxo através da membrana é reduzido, enquanto que a rejeição de partículas pode se manter constante ou aumentar, dependendo do tamanho médio dos solutos presentes na solução (CHERYAN, 1986).

Uma consequência prática do entupimento das membranas, mesmo quando parcial, é o custo mais alto do processo e a dificuldade e tempo necessário para a limpeza. Além disso, dependendo da natureza e da extensão do entupimento, restaurar o fluxo pode exigir potentes agentes de limpeza que podem danificar as membranas (HO, 1992).

Embora a colmatagem possa ser revertida pela limpeza, casos irreversíveis podem ocorrer, necessitando proceder a troca das membranas (HO, 1992).

Na **Figura 3** são mostrados, de forma esquemática, os fenômenos envolvidos durante a ultrafiltração.

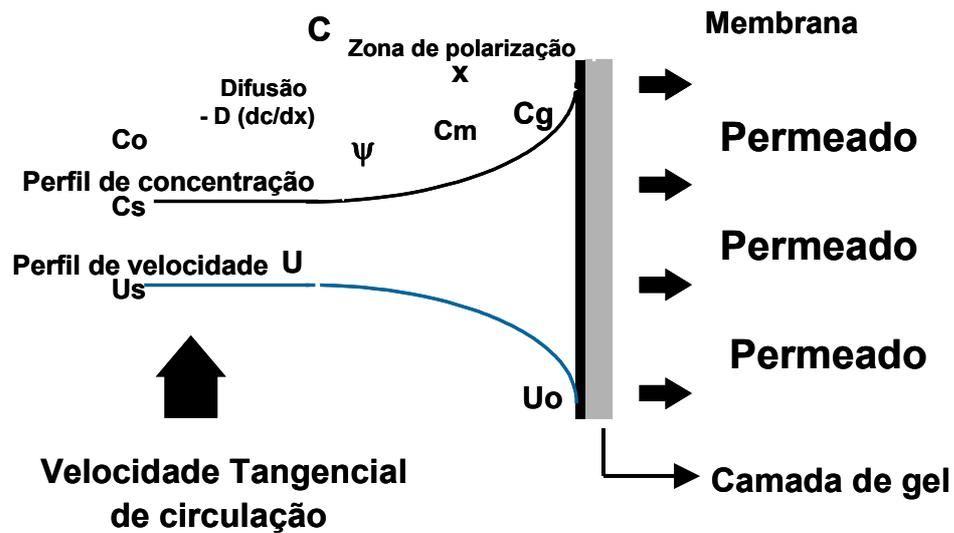


Figura 3 - Representação esquemática dos fenômenos presentes durante a ultrafiltração tangencial de soluções moleculares: zona de polarização e formação da camada de gel, difusão e perfis de velocidade e de concentração estabelecidos durante o processo.

3.3 Membranas

As membranas atuam como uma barreira seletiva nos processos de separação: são as interfaces entre duas fases distintas, denominadas de retentado (concentrado) e permeado (filtrado). Elas são responsáveis, em função de suas características físicas, químicas e estruturais, por controlarem o transporte de massa entre as duas fases, permitindo seletivamente a passagem de alguns componentes da solução e a retenção de outros. (HABERT, 1995)

As membranas podem ser classificadas como simétricas ou assimétricas. A diferença entre elas é o gradiente referente ao tamanho dos poros, apresentado pelas membranas assimétricas. Elas são compostas por uma fina camada no topo, a pele filtrante, responsável pela seletividade da membrana e por uma subestrutura porosa mais aberta, permitindo um maior fluxo de permeado (HO, 1992).

A maioria das membranas de ultrafiltração é polimérica, entretanto, membranas inorgânicas, metálicas ou cerâmicas também se tornaram disponíveis no mercado. Via de regra, as membranas orgânicas apresentam menor custo que as membranas inorgânicas, porém apresentam vida útil menor e permitem limpezas menos eficientes (CHERYAN, 1986).

Enquanto muitos materiais têm sido estudados para preparação de membranas, apenas alguns deles têm sido largamente utilizados, entre eles: Polissulfona, Polietersulfona, Acetato de celulose, Celulose regenerada, Poliamidas, Polifluoreto de vinilideno e Poliacrilonitrila (CHERYAN, 1986).

As características das membranas são importantes para sua adequação ao processo de separação e podem ser definidas em função da porosidade, morfologia e as propriedades funcionais. A resistência química e a mecânica da membrana dependem tanto dos materiais envolvidos na sua preparação (natureza dos polímeros componentes, o solvente utilizado e a presença de aditivos) quanto das condições em que é realizada a preparação. Entretanto, as propriedades mais importantes das membranas são a produtividade (fluxo permeado) e a seletividade (rejeição dos componentes da alimentação do sistema) (HO, 1992).

Segundo Cheryan (1986), o fluxo de uma solução ou suspensão durante o processo com membranas é usualmente menor que o fluxo de água pura por muitas razões, dentre elas:

- propriedades físico-químicas das membranas,
- propriedades da solução de alimentação,
- polarização por concentração e
- entupimento da membrana pelos solutos presentes na solução de alimentação.

3.3.1 Preparação das membranas

As membranas microporosas assimétricas, preparadas partir de uma solução polimérica, são usualmente obtidas a partir do método de inversão de fases. Neste processo, uma solução polimérica (polímero base + solvente) é espalhada sobre um suporte, formando um filme de espessura uniforme ente 100 e 200 μm e imerso em um banho de coagulação formado por um componente não-solvente ao polímero. Assim, quando o solvente presente na solução polimérica difunde através do banho de coagulação, forma-se a estrutura porosa da membrana. A fase rica em polímero da solução dará origem à parte estrutural da membrana e a fase rica em solvente dará origem aos poros da membrana (HO, 1992; HABERT, 1995).

Assim que o solvente da solução começa a se difundir para o banho de coagulação, a concentração de polímero na interface solução/banho de coagulação aumenta, já que o solvente é retirado mais rapidamente da superfície, formando-se a pele filtrante. Depois de sua formação, o solvente continua se difundindo mais lentamente na mistura, resultando na formação de uma subcamada mais porosa (CHERYAN, 1986).

Mudanças nas propriedades da membrana podem ocorrer como resultado de deteriorações químicas ou físicas. Como a osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração, são processos conduzidos pelo gradiente de pressão, é possível que, sob altos valores de pressão, possa ocorrer a compactação, ou mesmo ruptura da membrana alterando sua permeabilidade, apesar deste fato ocorrer somente com a utilização de pressões muito elevadas (CHERYAN, 1986).

3.3.2 Determinação da curva e do ponto de corte de uma membrana

Para análise da superfície porosa e medida do tamanho dos poros, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta muito útil. Este método é limitado ao poder de resolução de poros maiores que 50 angstroms. O MEV combinado com a análise de imagens tem sido utilizado para se verificar a porosidade da superfície de membranas microporosas.

As características de rejeição de membranas de ultrafiltração são geralmente expressas através do ponto de corte nominal (MWCO – “Molecular Weight Cut-Off”) das mesmas. Este valor refere-se à menor massa molar (expressa em daltons ou em g/mol) das espécies retidas, das quais espera-se obter um valor para o coeficiente de retenção igual ou superior a 90%. “O perfil do MWCO ou a curva de retenção é construída pelas medidas do valor dos coeficientes de retenção de compostos quimicamente similares de várias massas molares diferentes. Os compostos devem ser similares devido à afinidade com a membrana. Assim, o perfil pode ser caracterizado por uma média do MWCO” (HO, 1992)

3.4 Tecnologia de membranas e a indústria de óleos vegetais

A utilização prática dos processos de separação com membranas iniciou-se na década de 60 com a dessalinização da água do mar. Desde então, esta tecnologia de separação vem sendo utilizada no processamento de alimentos, em razão de seus baixos custos de concentração, fracionamento e purificação (LIN, 1997).

A degomagem é o processo chave no refino do óleo de soja. É tipicamente realizada pela adição de água ou ácido ao óleo, para formação da goma de fosfolipídeos. Este processo gera grande quantidade de água, com alto valor de Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) (HANCER, 2002; OCHOA, 2001).

A degomagem de óleos através de membranas iniciou-se em 1977. Desde então, outras técnicas foram estudadas em associação à ultrafiltração, como a percolação com sílica gel e à pré-cristalização. Entretanto, a literatura recente não traz informações suficientes sobre a degomagem com a utilização de membranas e os problemas associados à estabilidade delas frente ao fouling e à limpeza. As membranas estudadas até então, não apresentam a seletividade necessária (retenção dos fosfolipídios) ou um fluxo permeado necessário à viabilidade industrial desta tecnologia (LIN, 1997).

As principais vantagens na utilização de membranas na indústria de óleos vegetais incluem o baixo consumo de energia, a não utilização de produtos químicos, a retenção de nutrientes e outros compostos desejáveis, redução ou eliminação de água no processo e seu conseqüente tratamento, simples procedimento operacional e fácil mudança de escala (HABERT, 1995).

O potencial de economia de energia com a implantação desta tecnologia, apenas nos EUA, é estimada em 15 a 22 trilhões de kJ por ano. Além disso, a perda de óleo que fica retida aos fosfolipídios pode ser reduzida em 75% (LIN, 1997).

No caso da dessolventização da micela de hexano e óleo, estima-se que 1,7 kg de vapor de hexano, por tonelada de sementes processadas, é liberada no meio-ambiente. Se considerarmos apenas a produção de óleo de soja e de semente de colza, na escala em que é gerada apenas pela União Européia, este valor representa 20.000 toneladas de solvente por ano. Com a utilização de nanofiltração na dessolventização do óleo, este desperdício poderia ser reduzido para apenas 5% deste valor (EBERT, 2000).

A degomagem de óleo bruto com membranas produz um permeado contendo uma fração rica em triglicerídios e outra, o retentado, rica em fosfolipídios. Grande parte dos pigmentos, alguns ácidos graxos livres e outras impurezas são incorporadas aos fosfolipídios, sendo assim também retidas pelas membranas. Outro benefício advindo da utilização do processo de refinamento físico através de membranas seria o rótulo de ecologicamente correto, pela não utilização de produtos químicos (OCHOA, 2001).

Entretanto, para implementação da tecnologia com membranas na degomagem de óleos vegetais, ainda são necessários alguns estudos sobre a estabilidade e resistência físico-químicas das membranas frente ao hexano, a análise de custos de investimento e uma melhoria no fluxo permeado, para que o processo se torne viável em escala industrial (EBERT, 2000).

3.4.1 Processamento para remoção dos fosfolipídios de óleos vegetais

Diferentes alternativas têm sido propostas na remoção dos fosfolipídios de óleos vegetais. Algumas delas são baseadas em sua remoção a partir da micela (mistura de óleo e hexano) e outras a partir do óleo puro, sem adição de solventes orgânicos. No primeiro caso uma dificuldade encontrada é a baixa estabilidade da membrana frente ao solvente, e no segundo, os baixos fluxos permeados obtidos, como consequência da alta viscosidade do óleo (OCHOA, 2001).

A similaridade na massa molar entre os triglicerídios (900 g/mol) e os fosfolipídios (700 g/mol) poderiam proporcionar dificuldade na separação destes componentes por uma membrana. Entretanto, os fosfolipídios têm algumas características específicas, por serem surfactantes naturais e apresentarem grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, como formar micelas em soluções não aquosas. Estas micelas apresentam “massa molar aparente” de aproximadamente 20.000 g/mol, possibilitando, assim, a sua separação dos triglicerídios pela utilização de membranas com seletividades adequadas (OCHOA, 2001).

Lin et al. (1997) estudaram o comportamento de duas membranas comerciais de ultrafiltração em escala de laboratório, na degomagem de óleo vegetal: uma denominada de DS-7 (fabricada por *Desalination Systems*[®]) com ponto de corte de 1.000 Da e outra denominada de AN03 (fabricada por *Osmonics*[®]) com ponto de corte de 15.000 Da. As membranas foram testadas quanto ao fluxo permeado da micela de óleo de algodão e suas propriedades de rejeição dos fosfolipídios. A membrana DS-7 apresentou retenção de fosfolipídios de 99,4% e fluxo de permeado equivalente a 22,4 L/h.m²; já a membrana AN03 apresentou menor retenção de fosfolipídios (94,6%), porém o fluxo de permeado foi mais elevado: 49,4 L/h.m². As condições de operação utilizadas foram pressão de 20 bar e temperatura de 40° C. A membrana DS-7 também foi testada para o óleo bruto de arroz, com resultados similares: fluxo de permeado de 31,5 L/h.m² e retenção de fosfolipídios de 98,7%. Estes resultados mostram que a tecnologia pode ser aplicada efetivamente para vários óleos brutos que apresentam diferentes teores de fosfolipídios.

Em trabalho realizado por Ong (1999) estudou-se o desempenho de um módulo de membrana “PCI” dotado de membranas de PES (polietersulfona), com ponto de corte de 9.000 Da. O teor de fósforo (indicativo do teor de fosfolipídios) no retentado foi de 0,3 ppm, indicando uma retenção de 96,4%. A cor, medida pelo método Lovibond, foi reduzida de 27R50Y para 20R 30Y. O percentual de remoção do caroteno foi de 15,8%. Os ácidos graxos livres e a matéria volátil não foram removidos e, como esperado, o fluxo permeado reduziu com o tempo de processo. Segundo os autores, deve ser desenvolvido um método eficiente para limpeza das membranas, permitindo que o fluxo permeado retorne ao valor inicial, após cada processamento.

Koris et al (2002) utilizaram a tecnologia com membranas para remoção de fosfolipídios de óleo bruto de soja e de semente de girassol. As duas membranas, na configuração plana, denominadas de FP055A e SP015A, com pontos de corte de 55 kDa e 15 kDa, respectivamente, foram testadas com óleo de semente de girassol, obtendo-se a maior retenção de fosfolipídios e o menor fluxo para membrana SP015A, aquela com menor ponto de corte. Na seqüência dos testes, esta membrana foi testada também para o óleo de soja, com diferentes teores de fosfolipídios e sob diferentes pressões transmembranas. Naquelas amostras com maior teor de fósforo houve menor retenção de fosfolipídios e as amostras testadas sob pressões mais elevadas tiveram maior retenção destes compostos. Testando-se a filtração do óleo bruto sem adição de qualquer componente, obtiveram-se índices de retenção de no máximo 77%. Foi testada também a filtração da amostra, adicionada de 1% de água. Melhorou-se a retenção dos fosfolipídios, alcançando-se um valor de retenção de até 96,7%. A formação de micelas de fosfolipídios foi também investigada em meio não-aquoso. Soluções coloridas foram utilizadas para determinar a Concentração Crítica de Micela (CMC) de micelas reversas de fosfolipídios num ambiente de hexano-óleo. A concentração crítica, que representa a concentração total de monômeros de fosfolipídios, também foi estudada como função da quantidade de água presente no sistema. Verificou-se que a CMC diminuiu com a adição de água. As micelas reversas de fosfolipídios parecem exibir uma carga negativa mesmo em meio não aquoso como consequência de um traço de quantidade de água presente no interior da parte polar da molécula. Estes resultados são significativos para entender o processo de separação com

membranas, já que o objetivo é extrair os agregados micelares de misturas de óleo e hexano (KORIS, 2002).

A formação de micelas afeta a retenção de uma maneira positiva, já que se acredita que os monômeros passam através da membrana mais facilmente que as micelas. Por outro lado, a adsorção de algumas espécies na superfície da membrana é freqüentemente citada como a principal causa do “fouling” que resulta no entupimento dos poros (HANCER, 2002).

Trabalhos realizados por Hancer et al (2002) mostraram que a adsorção de fosfolipídios, mais especificamente as lecitinas, em superfícies modelo (alumina e sílica) aumenta à medida que a polaridade do solvente diminui.

De significativa importância é a descoberta de que a adição de água diminui a concentração crítica das micelas, sendo assim esperado que a água induza a formação das micelas sob baixas concentrações de fosfolipídios. Isto pode ser vantajoso nos processos de separação por membranas, já que a quantidade de monômeros presentes é diminuída e acredita-se, como afirmado anteriormente, que estes monômeros passem através da membrana com mais facilidade do que as micelas agregadas. Através de análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), estes mesmos autores mostraram que há adsorção preferencial do óleo de soja pela membrana de Polietersulfona (PES), ao invés da lecitina. Resultados similares também foram obtidos para as membranas de Politetrafluoretileno (PTFE), policarbonato (PC), poliamida (PA) e acetato de celulose (CA). Deve ser registrado, também, que foi identificada a presença de fosfolipídios na superfície de polímeros quando foram utilizadas membranas porosas em substituição aos filmes planos. A maior área superficial das membranas porosas pode levar à maiores adsorções. Neste mesmo trabalho, foi observado que membranas hidrofóbicas tem maior tendência ao fouling resultante de matéria orgânica natural do que as membranas hidrofílicas em meio aquoso (HANCER, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Materiais poliméricos

Os materiais poliméricos utilizados na preparação das membranas foram a Polietersulfona (PES) da marca 3M, com massa molar de 110.000 g/mol e a Polivinilpirrolidona (PVP), da marca Aldrich, com massa molar de 360.000 g/mol.

Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação das membranas, foram a N'N' dimetilformamida (DMF) da marca Fluka, como solvente para os polímeros e o Cloreto de Lítio (LiCl), da marca VETEC, como aditivo inorgânico, visando aumentar a porosidade das membranas sem perda de seletividade. Para a composição da micela, utilizou-se o solvente Hexano PA, da marca Nuclear.

Soluções de Polietilenoglicol (PEG) 6%, com massas molares de 1.000 g/mol (Merck[®]), 10.000 g/mol (Sygma[®]) e 35.000 g/mol (Merck[®]) foram utilizadas para determinação das curvas de ponto de corte.

Óleo de soja

O óleo de soja bruto foi gentilmente cedido pela Empresa Bunge Alimentos, localizada no Parque Industrial de Esteio – RS. A composição físico-química do óleo é apresentada na **Tabela 3**, apresentada posteriormente.

Membranas comerciais

Foram utilizadas também membranas comerciais de Ultrafiltração (Millipore[®]), denominada neste trabalho de MR7, e de Osmose Inversa (Osmonics[®]).

4.1.2 Equipamentos e dispositivos utilizados nos experimentos

4.1.2.1 Célula de ultrafiltração

A célula de ultrafiltração foi utilizada em fluxo perpendicular, e projetada para os experimentos de bancada, conforme esquema e fotografia mostrados nas **Figuras 4 e 5**. A célula, com capacidade para 200 mL, era dotada de camisa para circulação de água para manutenção da temperatura do processo no nível desejado em cada experimento. A pressão no sistema foi exercida pela introdução de nitrogênio, regulada através de uma válvula para controle da pressão e leitura em manômetro analógico.

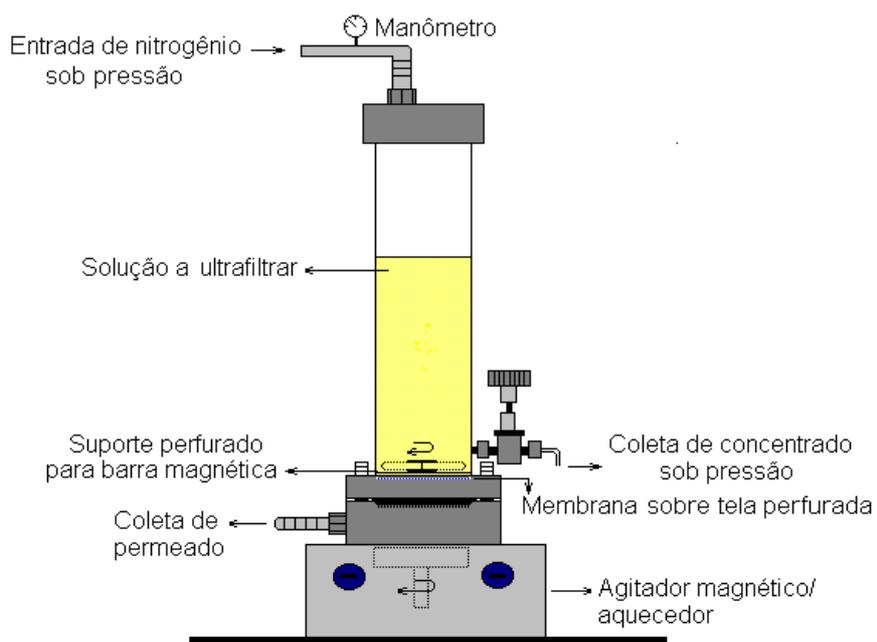


Figura 4 – Desenho esquemático da célula de ultrafiltração perpendicular utilizada nos experimentos



Figura 5 – Fotografia da célula de ultrafiltração perpendicular utilizada nos experimentos

4.1.2.2 Equipamentos periféricos utilizados nos experimentos

- Banho termostático, modelo MOBCTA – 100 da marca Microquímica Ind. e Com. Ltda.
- Cilindro de nitrogênio – White Martins
- Válvula Prostar PGR86N
- Balança ACCULAB GS 200, com capacidade para 200g e precisão de 0,1g.
- Estufa BIOMATIC com circulação de ar forçado
- Refratômetro ESPECTRONIC UNICAM, modelo GENESYS 10 VIS

4.1.2.3 Equipamentos de grande porte

- Espectrofotômetro, modelo FTLA 2000
- Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips, modelo XL-30

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das membranas

As membranas poliméricas MR2, MR3, MR4, MR5 e MR6 utilizadas neste trabalho foram preparadas no Laboratório de Processos de Separação com Membranas - LABSEM, utilizando-se da técnica de coagulação da solução polimérica em banho de não-solvente. A solução polimérica foi preparada pela diluição dos polímeros no solvente N'N' dimetilformamida, sob agitação lenta e temperatura aproximada de 35°C. Após dissolução completa dos polímeros, a solução permaneceu em repouso por pelo menos 48 horas, para a completa remoção de bolhas, formadas durante o período de agitação, necessário para a dissolução dos polímeros. Na seqüência, a solução foi espalhada sobre um suporte polimérico (polietileno + propileno) macroporoso, com auxílio de um bastão de vidro, que era deslizado sobre fios de náilon, e determinavam a espessura da membrana. Todo este sistema era apoiado sobre uma placa de vidro.

Imediatamente após o espalhamento, o conjunto placa de vidro, suporte e solução polimérica (pré-membrana) foi mergulhado em um recipiente plástico contendo água recém-destilada à temperatura de 22°C. Ao se mergulhar a solução polimérica no banho aquoso, ocorre imediata transferência de massa entre este e a solução polimérica, devido à grande diferença entre os seus potenciais químicos. A saída de solvente da solução polimérica para o banho de não-solvente e a entrada de água do banho de não solvente para a solução polimérica, provoca a coagulação dos polímeros que são insolúveis em água. Nesta etapa, são formados os poros das membranas, cujos diâmetros médios vão depender de vários fatores. Dentre eles os mais importantes são o tipo e concentração dos polímeros na solução, a presença de aditivos, a composição e a temperatura do banho de coagulação. Para que haja boa reprodutibilidade na preparação das membranas é relevante que sejam mantidas sempre as mesmas condições de preparo. Após a completa coagulação dos polímeros, já estava formada a membrana que permaneceu imersa no banho de coagulação por pelo menos 4 horas, para que todo o solvente (N'N' dimetilformamida) fosse eliminado. Após esta etapa, preparavam-se amostras de

membranas, cortando-as na forma circular, com área filtrante útil filtrante de $10,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Na **Tabela 3** estão indicados os códigos e a composição das membranas utilizadas neste trabalho. Todas as membranas, exceto a comercial denominada neste trabalho de MR7, foram preparadas tendo como base o PES. Na preparação da membrana MR5 foi adicionado o PVP, como aditivo orgânico e na membrana MR6, o LiCl, como aditivo inorgânico. Os aditivos são comumente utilizados na preparação de membranas visando melhorar suas características morfológicas e propriedades funcionais, principalmente a permeabilidade e seletividade.

Tabela 3 – Códigos e composição das membranas utilizadas nos experimentos

Código da membrana	Composição
MR2	15 % PES
MR3	18 % PES
MR4	20 % PES
MR5	17% PES + 2% PVP
MR6	20% PES + 0,5% LiCl
MR7	Celulose regenerada

4.2.2 Caracterização das membranas

Análise morfológica das membranas

As membranas, completamente secas e livre de solvente, foram imersas e fraturadas em nitrogênio líquido ($-193 \text{ }^\circ\text{C}$), para que fossem mantidas intactas as suas subestruturas. Após a fratura, as amostras foram metalizadas (recobertas por ouro) para permitir a condução eletrônica, essencial para a obtenção das imagens de sua estrutura. As análises morfológicas das membranas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural – LCM, do Departamento de Engenharia Mecânica. Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da

marca Phillips, modelo XL-30. Após a obtenção das imagens, estas foram gravadas e impressas para posterior análise.

4.2.3 Preparação das micelas

O óleo recebido em uma única partida foi armazenado a temperatura ambiente, em local fresco e seco. A cada amostragem, o óleo foi agitado por pelo menos cinco minutos, com ajuda de uma haste metálica, para garantir que todo o material presente no produto estivesse em suspensão, principalmente os fosfolipídios.

Foram preparadas micelas de hexano/óleo bruto de soja na proporção de 3:1 (p/p), similar à proporção utilizada no processo de extração industrial do óleo da soja. Outras proporções hexano/óleo bruto foram também utilizadas para se verificar a influência da viscosidade da micela no fluxo permeado.

4.2.4 Determinação do teor de fosfolipídeos

As análises para determinação do teor de fosfolipídios (expresso em teor de fósforo) das amostras ultrafiltradas foram realizadas pelo Laboratório de Físico-Química do Departamento de Ciência dos Alimentos (CAL) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), através do método oficial CA 12-55, recomendado pela AOCS (1993).

As análises foram realizadas a partir de dois ensaios para cada membrana testada e o valor de retenção de fósforo foi obtido a partir da média destes experimentos.

4.2.5 Ensaios de ultrafiltração

Todas as membranas utilizadas foram condicionadas antes dos experimentos através de filtração de água destilada por 8 horas. As condições operacionais utilizadas neste condicionamento foram 40°C de temperatura e 3 bar de pressão. O fluxo de água através das membranas não é destrutivo e é utilizado

como uma das mais importantes formas de caracterizá-las. Após o condicionamento, as membranas foram secas em estufa a 40°C, por 8 horas. Posteriormente, as membranas foram utilizadas para determinação do fluxo permeado das micelas hexano/óleo bruto.

Os experimentos para determinação do fluxo permeado de água e micela foram realizados em duplicata para cada membrana estudada (MR2, MR3, MR4, MR5, MR6 e MR7), e tiveram em sua maioria, duração de 4 horas, com coleta de permeado para determinação do fluxo em intervalos de 30 minutos. Estes ensaios preliminares de ultrafiltração, para escolha da membrana com melhor desempenho em termos de fluxo permeado e retenção de fosfolipídios, foram realizados à temperatura de 40°C e pressão de 3 bar.

Os fluxos permeados, tanto para a água e solvente puro, quanto para o óleo e a micela, foram expressos em kg/h.m² (quilos de filtrado, por hora de filtração, por metro quadrado de membrana), após recolhimento e pesagem do filtrado. O recolhimento foi feito em recipiente fechado para evitar perda de massa por evaporação do solvente.

Após a avaliação dos ensaios, foi escolhida aquela membrana que obteve melhor desempenho, para que seu comportamento funcional fosse estudado sob diferentes condições operacionais. Neste sentido, foram utilizadas as seguintes metodologias:

4.2.5.1 Efeito da temperatura e pressão no fluxo permeado

Realizou-se um experimento com duração de 6 horas, sob temperatura constante de 40°C, variando-se a pressão a cada 2 horas, testando-se os valores de 3, 4 e 5 bar, para determinação do fluxo permeado. Também foram realizados experimentos similares à temperatura constante de 50°C e 60°C.

4.2.5.2 Variação da proporção hexano/óleo bruto no fluxo permeado

Para determinação do fluxo permeado, foram realizados seis experimentos com 3 horas de duração cada, nas condições de temperatura e pressão de 40 °C e 3 bar respectivamente, utilizando-se as proporções de 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 e 1:0 (solvente puro) de hexano/óleo bruto na micela.

4.2.5.3 Variação da agitação no fluxo permeado

Foram realizados dois experimentos de 3 horas cada, sob agitação máxima e sem agitação. A condição de temperatura e pressão estabelecidos para a comparação entre os fluxos permeados foi de 60°C e 4 bar, respectivamente.

4.2.6 Determinação da curva e do ponto de corte

O ponto de corte de uma membrana expressa a massa molar da menor molécula retida pela membrana em condições operacionais específicas. Esta medida nos indica a capacidade ou poder de retenção da membrana, frente à discriminação ou seletividade entre solutos de massas molares distintas.

Para determinação do ponto de corte das membranas, filtraram-se soluções de Polietilenoglicol (PEG) na concentração de 6%, com massas molares de 1.000 g/mol, 10.000 g/mol e 35.000 g/mol. Foram coletadas amostras em intervalos de 0, 60 e 120 minutos, para cada solução filtrada. Todos os experimentos foram realizados à 50°C, sob pressão de 4 bar, com agitação constante. A retenção foi determinada através de análises do índice de refração do permeado por comparação com curvas-padrão, elaboradas a partir de concentrações distintas e conhecidas de PEG.

4.2.7 Resistência das membranas frente ao hexano

Muitas membranas são química e fisicamente sensíveis à ação de solventes, sendo necessária a realização de testes de integridade físico-química na presença de solventes nos quais estas membranas terão contato, principalmente,

quando por longos períodos de tempo. Neste experimento, para se analisar o comportamento da estrutura do polietersulfona (PES) frente ao solvente, a membrana MR3 (escolhida por ser composta exclusivamente pelo polímero) foi imersa por sete dias em hexano, à temperatura ambiente. Após este período, foram realizadas análises microscópicas de suas estruturas para verificação de possíveis alterações morfológicas, comparando-as com membranas que não foram submetidas a este tratamento.

Para avaliação da permeabilidade da membrana MR4, foram realizados testes de ultrafiltração com água destilada por 3 horas (sob 40 °C de temperatura e 4 bar de pressão), antes e após a submissão da membrana ao fluxo de hexano por 3 horas.

4.2.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Antes de serem submetidas às análises de FTIR, as amostras foram secas em estufa com circulação de ar forçado a 35 °C durante 2 horas. A análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, utilizando-se um espectrofotômetro, modelo FTLA 2000. O *software* Grams LT foi utilizado para leitura e sistematização dos espectros.

4.2.9 Comportamento das membranas após condicionamento em solução de hexano/etanol.

Pode-se alterar o comportamento funcional de uma membrana, principalmente sua permeabilidade, com a alteração da polaridade da solução de condicionamento. Para observar o comportamento das membranas elaboradas a partir do PES, a MR3 (preparada a partir de uma solução de 18% do polímero), foi mantida submersa em solução composta por 50% de hexano e 50% de etanol durante 6 horas. Após este período, a mesma solução foi permeada através da membrana por 30 minutos, seguida de filtração da micela.

4.2.10 Cálculo das resistências ao fluxo de permeado

As resistências ao fluxo permeado foram determinadas através de ensaios (duração de duas horas cada), onde foram utilizadas micelas preparadas na relação 3:1 de hexano/óleo bruto e conduzidos à temperatura de 60°C e pressão de 3 bar. As resistências foram então calculadas conforme se segue:

- resistência oferecida pela membrana (R_m), através da medida do fluxo permeado do solvente (hexano) puro, através da equação 2.

$$J_{hexano} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad \text{equação 2}$$

- resistência total (R_T) oferecida pela membrana (R_m), pela camada de gel (R_g) e pela colmatagem (R_c). O valor da soma destas resistências ($R_m + R_g + R_c$) foi obtido através do valor do fluxo obtido pela filtração da micela logo após a filtração do solvente puro, através da equação 3.

$$J_{micela} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_g + R_c)} \quad \text{equação 3}$$

- resistência da camada de gel (R_g) e da colmatagem (R_c)

Estas resistências foram determinadas pela medição do fluxo de hexano, através da equação 4, realizada após a filtração da micela (seguida de uma rápida lavagem da membrana com hexano).

$$J_{hexano} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_g + R_c)} \quad \text{equação 4}$$

- resistência da colmatagem da membrana (R_c)

Esta resistência foi determinada através da medição do fluxo de hexano, após a remoção completa da camada de gel depositada sobre a superfície da membrana (realizada através de sua imersão no solvente por 3 horas, seguida de enxágüe abundante) e calculada através da equação 5.

$$J_{hexano} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_c)} \quad \text{equação 5}$$

onde:

J = fluxo permeado em função do tempo [m/s]

ΔP = pressão transmembrana [Pa]

μ = viscosidade [Pa.s]

R = resistência [m^{-1}]

A **Tabela 4** mostra um resumo de todos os ensaios de ultrafiltração realizados neste trabalho, apresentando os objetivos, as membranas utilizadas, os parâmetros variados, as condições e a duração de cada experimento.

4.2.11 Utilização de membranas de Osmose Inversa

Antes do uso das membranas de Osmose Inversa CG e SG (Osmonics®), na dessolventização da micela hexano/óleo bruto, elas foram imersas durante meia hora em solução 50% de hexano em etanol. O processo foi conduzido a 40°C e 5 bar.

Tabela 4: Resumo dos ensaios de ultrafiltração realizados neste trabalho

Ensaio	Objetivo	Experimento	Membranas utilizadas	Parâmetro variado	Condições	Duração cada experimento
Preliminares	Determinar a membrana que apresentasse	UF água destilada	MR2, MR3, MR4, MR5, MR6, MR7	Utilização de diferentes membranas	Temperatura = 40°C Pressão = 3 bar	240 minutos
Preliminares	melhor desempenho para testes seguintes	UF micela 3:1 solvente/óleo bruto	MR2, MR3, MR4, MR5, MR6, MR7			240 minutos
Avaliação comportamento do processo	Verificar influência da pressão e temperatura	UF micela 3:1 solvente/óleo bruto	MR4	Temperatura ou pressão	Temperatura = 40 °C, 50°C e 60°C Pressão = 3 bar, 4 bar e 5 bar	360 minutos
Avaliação comportamento do processo	Verificar influência da viscosidade da solução	UF micela de diferentes composições	MR4	Proporção de solvente/óleo bruto (5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 1:0)	Temperatura = 60°C Pressão = 4 bar	180 minutos
Avaliação comportamento do processo	Verificar influência da agitação	UF micela 3:1 solvente/óleo bruto	MR4	Utilização de agitação	Temperatura = 60°C Pressão = 4 bar	180 minutos
Determinação da curva de retenção e ponto de corte	Verificar o ponto de corte da membrana	UF de soluções de PEG	MR4	Massa molar PEG (1.000 g/mol, 10.000 g/mol e 35.000 g/mol)	Temperatura = 50°C Pressão = 4 bar	120 minutos
Resistência da membrana frente ao hexano	Verificar a influência do hexano nas características do fluxo permeado	UF água destilada	MR4	Fluxo água destilada permeado antes e após UF de hexano por 3 horas	Temperatura = 40°C Pressão = 4 bar	180 minutos

Materiais e Métodos

Ensaio	Objetivo	Experimento	Membranas utilizadas	Parâmetro variado	Condições	Duração cada experimento
Comportamento das membranas frente à alteração na polaridade	Verificar a influência da alteração da polaridade no condicionamento sobre o fluxo permeado	UF micela 3:1 solvente/óleo bruto	MR3	Condicionamento da membrana com etanol/hexano (1:1)	Temperatura = 40°C Pressão = 3 bar	240 minutos
Cálculo das resistências oferecidas ao fluxo permeado	Verificar o valor das resistências oferecidas ao fluxo permeado	UF micela 3:1 solvente/óleo bruto	MR4	Não se aplica	Temperatura = 60°C Pressão = 3 bar	120 minutos

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características do Óleo Bruto de Soja

As análises do óleo bruto de soja foram realizadas pelo laboratório do Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTA – da Empresa Bunge Alimentos, e foram encaminhadas juntamente com a única partida de amostra que foi utilizada em todos os experimentos. As características e composição físico-química do óleo de soja são apresentadas na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Características e composição físico-química média do óleo bruto de soja utilizado nos experimentos

Parâmetro	Concentração/indicador
Umidade (%)	0,12
Acidez (% ácido oléico)	0,87
Índice de Acidez (mg KOH/g)	1,73
Índice de Peróxido (meq/Kg)	2,2
Solúveis em Acetona (%)	0,62
Teor de Fósforo (ppm)	350
Cor Lovibond	R = 11,9 Y = 71,9 B = 2,9 N = 0,0
Cor Munsell	2,5Y 8/10

5.2 – Composição das Membranas Utilizadas nos Experimentos

O PVP, por ser hidrofílico, reduz a hidrofobicidade de polímeros como o PES, mesmo quando utilizado em pequenas concentrações na solução polimérica. A redução da hidrofobicidade facilita o transporte de solvente e de solutos hidrofílicos. Além disto, muitos trabalhos ainda não publicados têm mostrado que o PVP favorece a interconectividade entre os poros da subcamada das membranas, favorecendo o fluxo de solvente.

À membrana MR6 foi adicionado LiCl, que é um sal inorgânico altamente higroscópico, sendo ele um dos principais aditivos utilizados na formulação de membranas. De uma maneira geral, os sais têm a propriedade de aumentar a porosidade da membrana, aumentando, como conseqüência, sua permeabilidade. Muitas das vezes este aumento na porosidade não resulta em perda de seletividade. Neste caso, em particular, ocorre um aumento no número de poros (densidade de poros) e não em seus tamanhos médios.

Como estes aditivos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, são adicionados à solução polimérica (antes da formação da membrana), faz-se importante verificar a permanência destes na membrana final. Normalmente, os sais são lixiviados em sua quase totalidade para o banho de coagulação, devido a sua baixa massa molar, enquanto os aditivos poliméricos, principalmente aqueles de maior massa molar, permanecem na membrana final porque ocorre, provavelmente, um entrelaçamento entre as cadeias deste e do polímero base.

Trabalho realizado por Petrus (1997), mostrou que o LiCl quando adicionado à solução polimérica têm grande influência nas características morfológicas e nas propriedades funcionais de membranas de PVDF, mas não permanece na membrana depois do processo de coagulação. Portanto, a sua ação sobre a membrana ocorre apenas durante a sua coagulação, alterando de alguma forma a cinética e a termodinâmica de coagulação do polímero.

5.3 Estudo Morfológico da Membrana de PES

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por ser a membrana que obteve o melhor desempenho de fluxo permeado *versus* retenção de fosfolípidos, escolheu-se a MR4, preparada a partir de uma solução de 20% de PES, para o estudo da estrutura morfológica. Esta pode ser observada nas micrografias obtidas através de Microscópio Eletrônico de Varredura, apresentada na **Figura 6**. A membrana apresentou estrutura assimétrica, onde na superfície observa-se a pele filtrante, responsável pela sua funcionalidade e, logo abaixo, uma sub-camada porosa mais aberta.

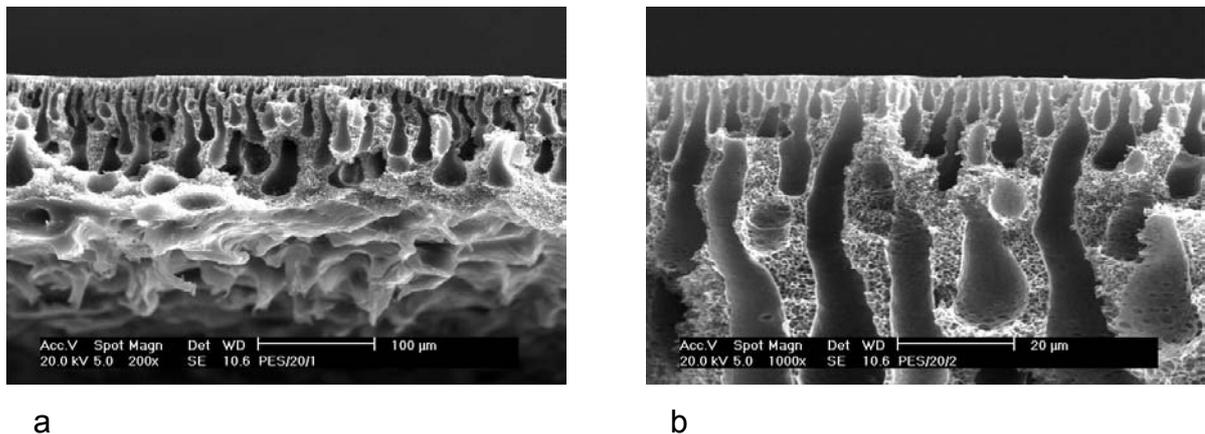


Figura 6 - Micrografias das fraturas da membrana MR4 com diferentes ampliações: a) 200 X e b) 1000 X

A estrutura assimétrica é caracterizada pela desuniformidade na estrutura interna da membrana, com porosidade decrescente em direção à superfície filtrante. Pode-se observar com nitidez os canais internos e bem definidos formados no processo de coagulação que vão se reduzindo em tamanho e espessura, em direção à superfície filtrante. A maior porosidade da subcamada assegura uma menor resistência ao fluxo de massa através da membrana, sendo a superfície a responsável pela sua seletividade e pela maior resistência ao fluxo de massa.

As membranas assimétricas são também caracterizadas por possuírem pele filtrante com espessura variando entre 0,5 e 3 micra, sendo suportada por uma

subcamada de alta porosidade com estrutura tipo esponja e/ou com cavidades, que lhe conferem resistência mecânica oferecendo pouca resistência ao fluxo de solvente, quando comparadas com membranas densas ou simétricas (KESTING apud PETRUS, 1997).

5.4 Desempenho das membranas

5.4.1 Permeabilidade à água

Os resultados dos testes de filtração com água, com as membranas previamente condicionadas, são mostrados na **Figura 7**.

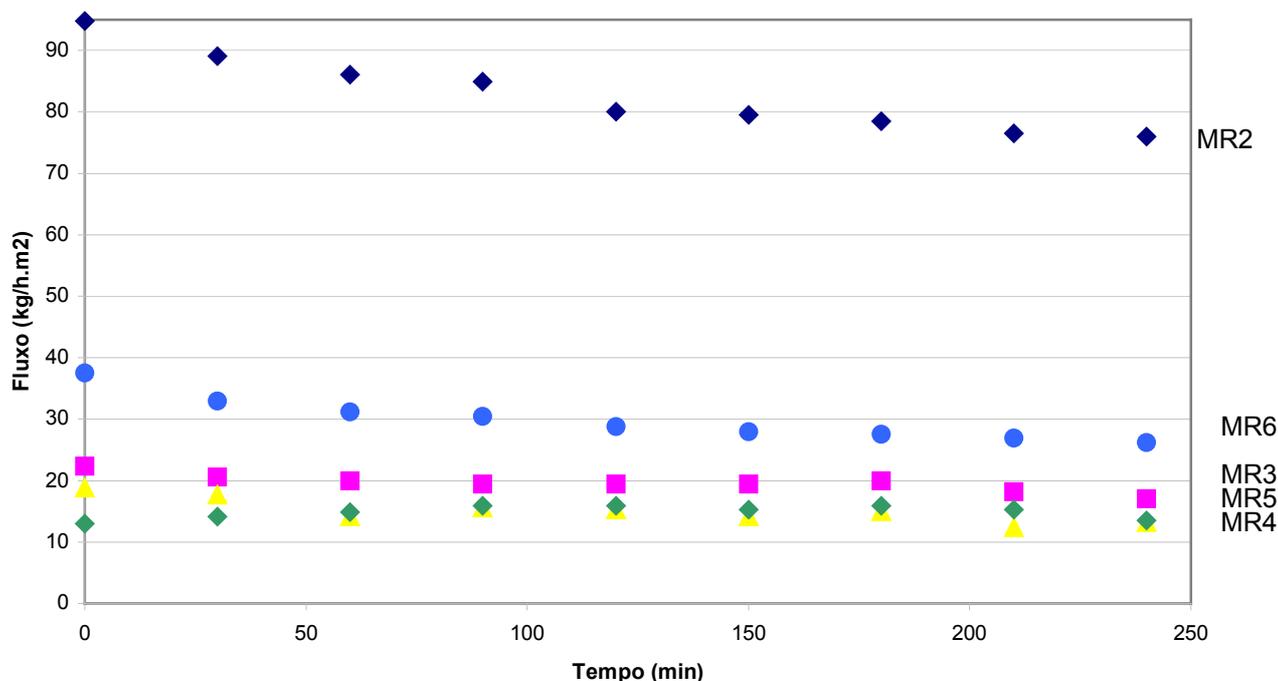


Figura 7: Fluxo de água destilada através das membranas MR2, MR3, MR4, MR5 e MR6, sob temperatura de 40°C e pressão de 3 bar.

Todas as membranas apresentaram intensidade de fluxo características de membranas de ultrafiltração de baixo ponto de corte, sendo que MR2, por ser a membrana preparada a partir da menor concentração do polímero, é aquela que coerentemente apresenta o maior valor de fluxo de água permeado. Observa-se que o fluxo de água da membrana MR3, preparada a partir de solução com 18% de PES,

é ligeiramente superior ao fluxo obtido pela membrana MR4, preparada a partir de solução com 20% de PES. Este resultado está relacionado à concentração do polímero em cada uma das soluções de preparo. Membranas preparadas a partir de soluções mais concentradas em polímero tendem a apresentar poros com diâmetros médios menores e, geralmente, apresentam menor permeabilidade. Isto acontece porque as cadeias do polímero estão mais próximas uma das outras em uma solução mais concentrada e, portanto, a solução está mais próxima de sua inversão de fases quando ocorre a coagulação em banho de não-solvente; ou seja, P/S (Polímero em Solvente) para S/P (Solvente em Polímero). Quando a solução polimérica mais concentrada (pré-membrana) é imersa no banho de coagulação, a inversão de fases ocorre mais rapidamente resultando em uma membrana mais fechada e, portanto, com menor permeabilidade.

Ainda em relação à **Figura 7**, a utilização do PVP como aditivo orgânico na preparação da membrana MR5 (17% PES), conferiu-lhe um fluxo de água similar a uma membrana com maior concentração do polímero (MR4), de estrutura mais fechada. Os efeitos dos aditivos na estrutura de membranas poliméricas são fortemente dependentes de vários fatores. Segundo Kang (2004), a adição de PVP no preparo de membranas de polimida funciona como um supressor dos canais formados na sua estrutura. Este efeito é mais evidente quando se utiliza maior concentração de PVP, ou PVP de maior massa molar. De uma maneira geral o PVP apresenta efeitos diferentes nas características morfológicas e nas propriedades funcionais das membranas, dependendo do polímero base utilizado em sua preparação.

Petrus (1997), utilizando-se da técnica de FTIR, mostrou que a adição de PVP, indiferente de sua massa molar, sempre aumentava a porosidade de membranas preparadas a partir de PVDF. No trabalho ficou evidente que quanto maior a massa molar do PVP, maior a quantidade deste polímero permanecia entrelaçado na estrutura do PVDF e, portanto, maior quantidade deste polímero permanecia na membrana final. Além disto, foi mostrado que o PVP reduzia a hidrofobicidade das membranas de PVDF que são, por natureza, fortemente hidrofóbicas. A redução da hidrofobicidade (ou aumento da hidroflicidade) é

importante quando se trabalha com soluções aquosas ou polares. Desta forma, tem-se maior permeabilidade do solvente através destas membranas.

Na **Figura 7**, também se observa que, entre as membranas que utilizam PES, a MR6 foi a que apresentou o maior fluxo de água, pois a adição de LiCl como aditivo inorgânico na solução polimérica pode ter influenciado nas propriedades funcionais desta membrana, ocasionando um aumento em sua porosidade.

O fluxo de água, referente à membrana comercial MR7, está representado na **Figura 8** e foi muito mais elevado do que aqueles apresentados pelas membranas preparadas neste trabalho. Segundo informações do fabricante esta membrana apresenta ponto de corte de 30 kDa.

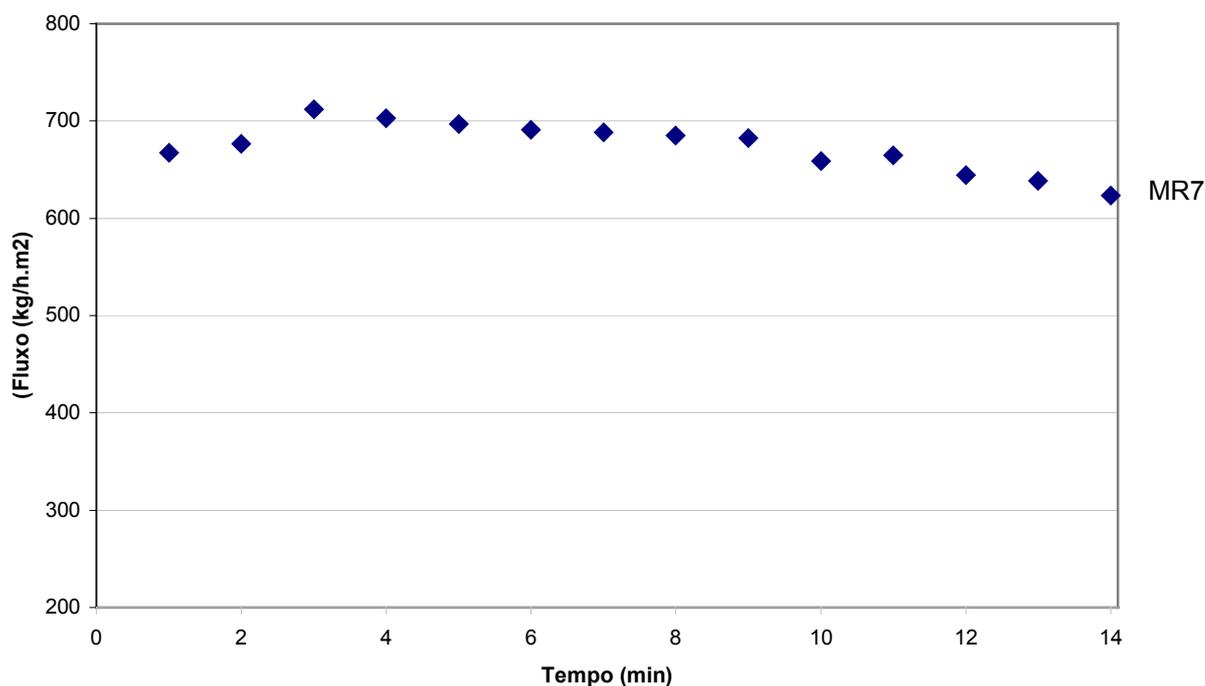


Figura 8: Fluxo de água destilada através da membrana MR7, sob temperatura de 40°C e pressão de 3 bar.

Após a determinação da permeabilidade das membranas à água, procedeu-se a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto.

5.4.2 Fluxo permeado da micela hexano/óleo bruto

A ultrafiltração para verificação do fluxo permeado de micela, na razão 3:1 de hexano/óleo bruto, foi conduzida por até 4 horas, à temperatura de 40°C e pressão de 3 bar. Neste teste, utilizaram-se as mesmas membranas caracterizadas anteriormente quanto à permeabilidade à água.

Como mostrado na **Figura 9**, observa-se que a membrana MR7 apresentou o melhor desempenho no início da filtração, porém, após 30 minutos, este valor diminuiu drasticamente. Este comportamento pode ser explicado, pelo fenômeno de “fouling”, onde os poros são parcialmente obstruídos pelos componentes da micela, possivelmente devido à similaridade entre os seus diâmetros.

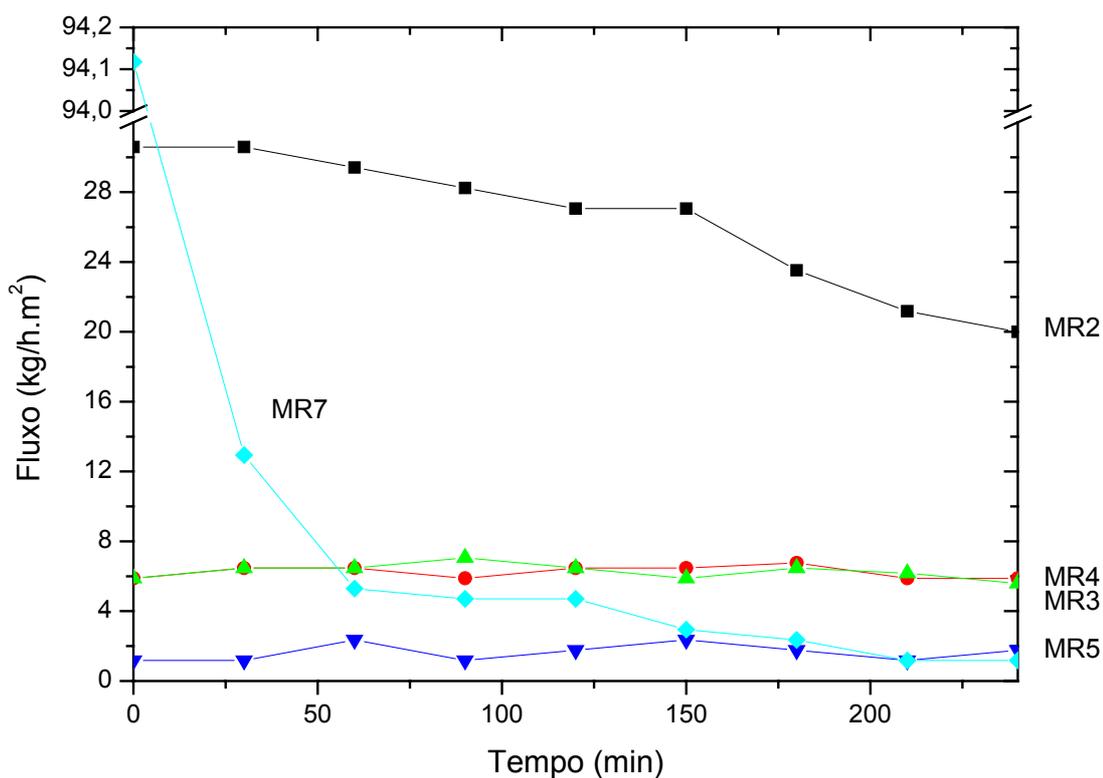


Figura 9 - Fluxo permeado da micela hexano/óleo bruto através das membranas MR2, MR3, MR4, MR5 e MR7, sob temperatura de 40°C e pressão de 3 bar.

Quando se ultrafiltrou o óleo bruto (sem adição de hexano) com a membrana MR3, somente após 3 horas de filtração, conseguiu-se coletar amostra de permeado, sendo o fluxo obtido igual a 0,35 kg/h.m². O baixíssimo fluxo permeado evidencia a influência da viscosidade de uma solução em sua difusividade e permeabilidade através de um meio microporoso. Desta forma, nos ensaios seguintes de ultrafiltração, utilizou-se apenas a micela, mistura de óleo bruto com hexano.

A membrana MR2 apresentou o maior fluxo permeado e as demais finalizaram a filtração com fluxos baixos, da ordem de 5 a 8 kg/h.m². A membrana MR6, embora tenha apresentado um fluxo de água aproximadamente 80% maior do que aquele obtido pela membrana MR4 apresentou um fluxo nulo para a micela, sob as mesmas condições utilizadas. O fluxo de água e o fluxo nulo para a micela (óleo e solvente) sugere que a adição do LiCl na solução polimérica aumentou a porosidade da membrana, porém reduziu o diâmetro médio dos poros, não permitindo assim a permeação da micela nas condições operacionais utilizadas.

5.5 Retenção de fosfolipídios pelas membranas

A retenção de fosfolipídios obtida pelas membranas de ultrafiltração é apresentada na **Tabela 6**.

Tabela 6: Retenção de fosfolipídios pelas membranas

Código da membrana	Retenção de fosfolipídios (%)
MR2	94,4
MR3	94,2
MR4	98,4
MR5	98,0
MR6 (Millipore®)	12,9

Os maiores índices de retenção de fosfolipídios foram alcançados com as membranas MR4 e MR5, com 98,4% e 98,0%, respectivamente. A membrana MR7 apresentou a menor retenção, com apenas 12,9%.

Ochoa et al. (2001) obtiveram resultados similares quanto à retenção de fosfolipídeos, utilizando membranas compostas por 15% PVDF e 5% de PVP e outra por 17% PVDF e 5% PVP, onde as retenções foram iguais a 98,8% e 99,3%, respectivamente. Para uma membrana de PES e PVP, com concentração similar à MR5, a retenção foi de 83,6%, inferior ao valor de 98% obtido neste trabalho.

Embora a Membrana MR5 tenha apresentado resultado similar à membrana MR4 em termos de retenção de fosfolipídios, o seu fluxo permeado, quando se utilizou a micela, foi inferior àquele obtido com a membrana MR4. Desta forma, a membrana MR4 foi escolhida para a continuação dos testes, por ter apresentado a melhor combinação entre fluxo permeado e retenção de fosfolipídios.

Na **Tabela 7** é mostrado o resultado das análises do óleo filtrado (degomado) utilizando-se a membrana MR4.

Tabela 7 – Características e composição físico-química do óleo de soja filtrado através da membrana MR4

Análise Óleo Filtrado	
Solúveis em Acetona (%) (AOCS)	1,57
Teor de Fósforo (ppm) (AOCS)	< 10
Cor Munsel (Cartas de Munsel)	2,5Y 8/10

Visualmente não houve alteração de cor do óleo filtrado em relação ao óleo bruto. De acordo com a escala de Munsel ambas as amostras apresentaram a descrição 2,5Y 8/10. Já o teor de fósforo do óleo filtrado é inferior ao óleo bruto, e será melhor discutido posteriormente.

5.5.1 Retenção de fósforo em função do tempo de ultrafiltração

Foram realizados experimentos com a membrana MR4 para se verificar a retenção de fosfolipídios em função do tempo de ultrafiltração. Esta informação é importante, pois indica o comportamento da membrana com o tempo de processo. Em algumas situações pode ocorrer redução na taxa de retenção de solutos por uma membrana devido ao acúmulo destes na superfície filtrante favorecendo, de acordo com a natureza dos solutos, perda de retenção. Os resultados destes experimentos são apresentados na **Tabela 8**. Observa-se que não houve alteração no nível de retenção de fosfolipídios pela membrana MR4, ao longo das 5 horas de processo. A concentração inicial de fosfolipídios do óleo bruto utilizado na solução era de 374 ppm.

Tabela 8 – Retenção de fosfolipídios em função do tempo de filtração para a Membrana MR4

Tempo de filtração (h)	Teor de fosfolipídios no permeado (ppm)
1	< 1
2	< 1
3	< 1
5	< 1

A seguir são mostrados os efeitos das condições operacionais no fluxo permeado durante a ultrafiltração da micela, utilizando-se a membrana MR4.

5.6 Influência da temperatura e da pressão no fluxo permeado

Temperaturas mais altas influenciam o fluxo permeado tanto na região controlada pela pressão (conseqüência da influência da temperatura na densidade e viscosidade do fluido), quanto na região controlada pela transferência de massa (aumento da difusividade com a temperatura). Por estas razões, o ideal é que a temperatura de processo seja a maior possível, porém consistente com os limites térmicos da solução de alimentação e da membrana (KIM, 2002).

Sabe-se que o desempenho de uma unidade de ultrafiltração está diretamente relacionado com a retenção de solutos no nível desejado e com o fluxo permeado. Quanto maior forem estes dois parâmetros, melhor será o desempenho e a produtividade do sistema. Quando se consegue alta retenção de solutos e alto fluxo permeado a baixas pressões e baixas temperaturas, melhor resultado energético é conquistado. Desta forma é importante se conhecer a influência dos parâmetros operacionais sobre o fluxo permeado e a retenção de solutos para otimização do processo.

Nos experimentos realizados para verificar a influência da temperatura e da pressão sobre o fluxo permeado, percebe-se que ele aumenta com o aumento da temperatura e da pressão, porém de forma não-linear, conforme mostrado na **Figura 10**. Observa-se ainda que o efeito da pressão no fluxo permeado foi maior para valores maiores de temperatura.

De uma maneira geral, o efeito da pressão mostrou-se de importância menor sobre o fluxo permeado do que a temperatura, pelo menos nos intervalos utilizados. Observa-se, porém, um decréscimo acentuado do fluxo permeado na condição de operação de 5 bar e 60°C. Sob estas condições, a queda do fluxo pode ter sido influenciada pela obstrução parcial dos poros. Pode-se ainda considerar que o efeito da pressão na compactação da membrana é mais intenso a temperaturas mais elevadas. Sabe-se que a compactação, dependendo de sua intensidade, aumenta a densidade da membrana, reduzindo-se o tamanho médio de seus poros. Isto pode explicar também a queda do fluxo permeado quando se utilizou maior pressão sob maior temperatura.

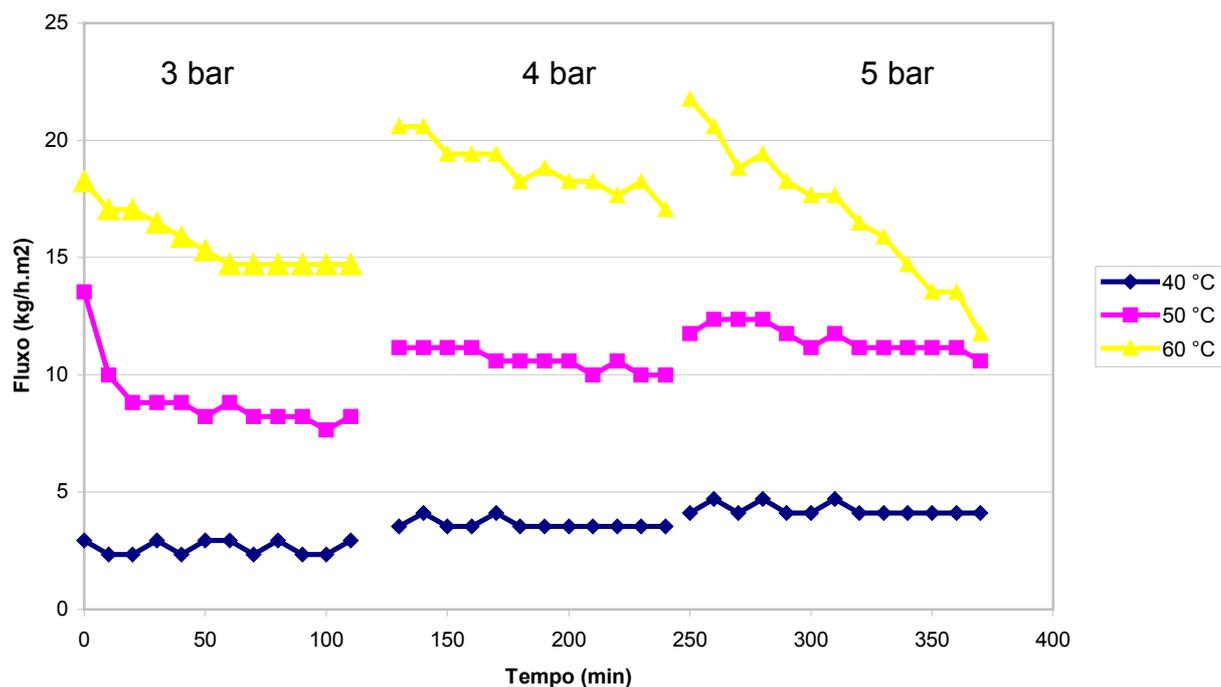


Figura 10 - Variação do fluxo de micela obtido sob diferentes condições de temperatura (40 °C, 50 °C e 60 °C) e pressão (3 bar, 4 bar e 5 bar)

5.7 Influência da agitação no fluxo permeado

Num processo de filtração tangencial, o deslocamento da solução a filtrar junto à superfície filtrante, promove um deslocamento dos solutos ou partículas retidas. Isto ajuda a manter a superfície filtrante com baixas concentrações destes componentes, reduzindo a camada de polarização e a formação da camada de gel, minimizando o entupimento das membranas. A filtração tangencial também favorece maiores fluxos permeados quando se compara com a filtração perpendicular. Neste caso, não havendo fluxo tangencial, a agitação exerceria esta função, embora com menor eficiência. Dependendo da natureza da solução e dos tamanhos médios dos solutos, a própria deposição destes na superfície da membrana pode colmatá-la parcialmente e reduzir, artificialmente, o tamanho médio dos poros, com aumento gradual da retenção no decorrer do processo. Isto freqüentemente ocorre quando há grande dispersão no diâmetro dos solutos ou quando o diâmetro médio destes está próximo do diâmetro médio dos poros da membrana.

Neste trabalho, a influência da agitação no fluxo permeado e na retenção de fosfolipídios, foi avaliada sob temperatura de 60°C e pressão de 4 bar, após 3 horas de filtração. Observa-se, pela **Tabela 9**, que a agitação teve um efeito muito positivo no fluxo permeado e aumentou discretamente a retenção de fosfolipídios.

Tabela 9: Influência da agitação magnética no fluxo permeado e retenção de fosfolipídios da micela hexano/óleo bruto, utilizando-se a membrana MR4 a 60°C e pressão de 4 bar.

Agitação	Fluxo (kg/h.m ²)	Retenção de fosfolipídios (%)
Sem agitação	2	96,5
Com agitação	8	97,1

Na ultrafiltração da micela, utilizou-se a ultrafiltração perpendicular por não se dispor no laboratório de uma unidade em fluxo tangencial que pudesse atender aos requisitos de segurança para trabalhar com solvente orgânico inflamável.

A **Figura 11** mostra o comportamento do fluxo permeado durante a ultrafiltração da micela, cujos resultados, após 3 horas de processo, são mostrados na **Tabela 8**.

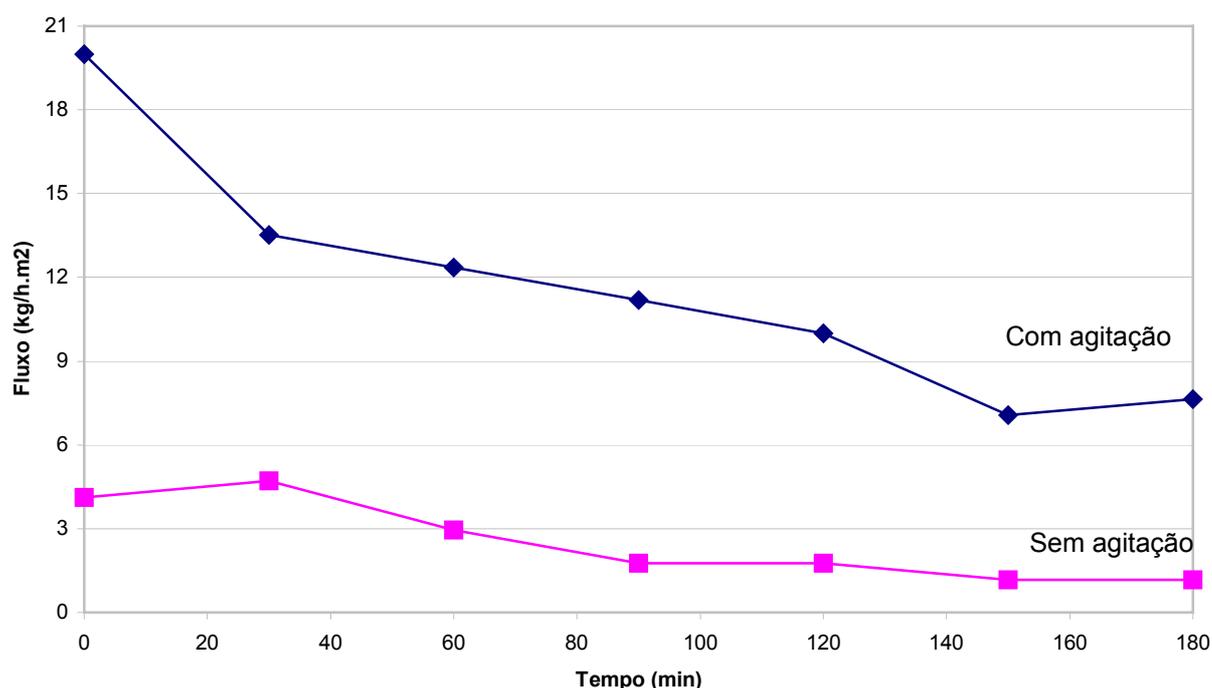


Figura 11 - Comportamento do fluxo permeado de micela hexano/óleo bruto através da membrana MR4, com e sem agitação, a 60°C e pressão de 4 bar

Observa-se que, embora o fluxo permeado para o experimento com agitação seja superior ao experimento sem agitação, o comportamento dos fluxos permeados foi semelhante. Isto pode ser atribuído à camada de fosfolípidios que se forma na superfície da membrana, logo após iniciado o processo, o que pode levar a uma colmatagem gradual. Deve-se considerar ainda o efeito do aumento da viscosidade da micela, em função da concentração de fosfolípidios na célula de filtração, na redução do fluxo permeado.

5.8 Influência da proporção hexano/óleo bruto da micela no fluxo permeado

A viscosidade da solução a filtrar é extremamente importante no desempenho do processo. De acordo com a equação 1, apresentada anteriormente, o fluxo permeado é inversamente proporcional à viscosidade da solução. Isto é fácil de entender quando consideramos a menor difusividade de soluções viscosas através de um meio microporoso como uma membrana. Portanto, mantidas todas as outras condições e parâmetros constantes, quanto menor a viscosidade da solução maior será o fluxo permeado. Uma forma de se reduzir a viscosidade de uma solução, sem

alterar a sua composição, é trabalhando-se a temperaturas mais elevadas, respeitando-se a estabilidade térmica da solução e da membrana.

Neste trabalho, reduziu-se a viscosidade da solução através da alteração da proporção hexano/óleo bruto. O comportamento do fluxo permeado, durante a ultrafiltração da micela com diferentes proporções hexano/óleo bruto, é apresentado na **Figura 12**.

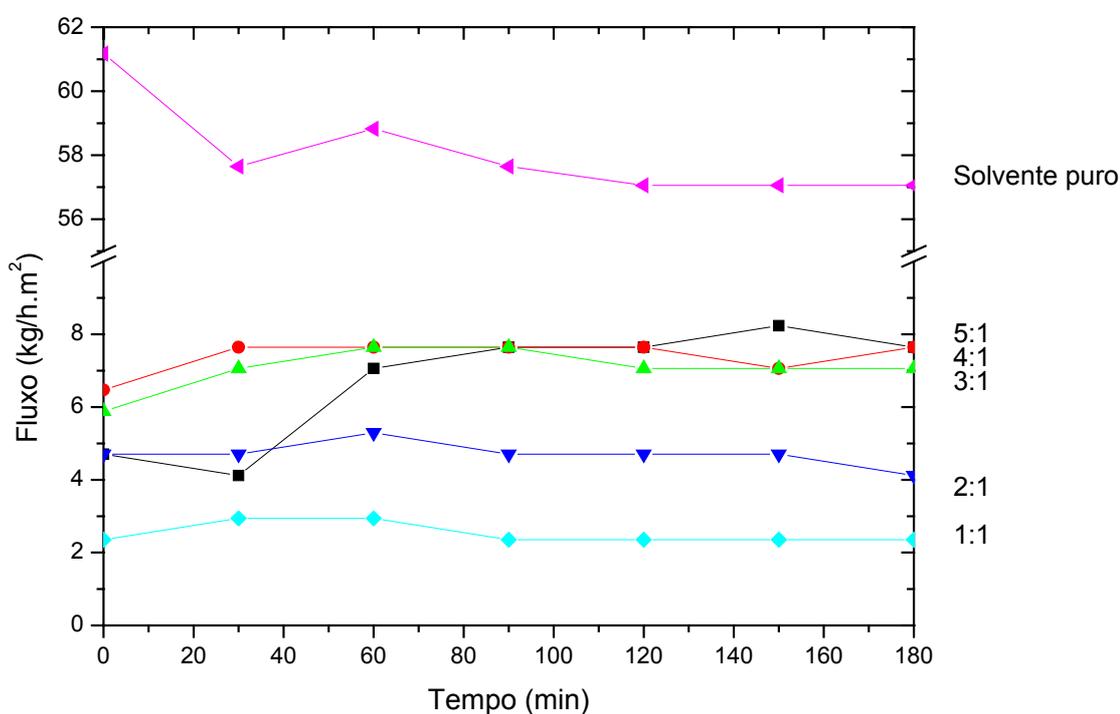


Figura 12 - Comportamento do fluxo permeado durante a ultrafiltração da micela a 60°C e pressão de 4 bar, com diferentes proporções hexano/óleo bruto

Observou-se um maior fluxo permeado para maiores relações hexano/óleo bruto, ou seja, para menores viscosidade, embora as diferenças nos fluxos permeados sejam maiores para valores menores da relação hexano/óleo bruto. Tak (2002) também observou os efeitos do aumento do fluxo da micela com a redução da viscosidade devido à maior concentração de solvente na micela.

5.9 Curva de retenção e ponto de corte da membrana MR4

O ponto de corte de uma membrana é um importante indicativo sobre a sua capacidade de retenção de solutos de diferentes massas molares. Para as membranas de osmose inversa, nanofiltração e ultrafiltração o ponto de corte é definido como a massa molar da menor molécula retida pela membrana, sob condições previamente estabelecidas de concentração do soluto, temperatura e pressão. Havendo alteração nestas condições, haverá alteração no nível de retenção. Normalmente, maiores concentrações de soluto e maiores pressões transmembrana tendem a reduzir o nível de retenção.

Neste experimento foi utilizado o PEG – Polietilenoglicol de diferentes massas molares como soluto teste para se determinar a curva de retenção e o ponto de corte da membrana MR4. Todas as amostras de permeado, indiferente do tempo de coleta, apresentaram o mesmo índice de retenção para o PEG para as três diferentes massas molares, individualmente. A curva e o ponto de corte são apresentados na **Figura 13**.

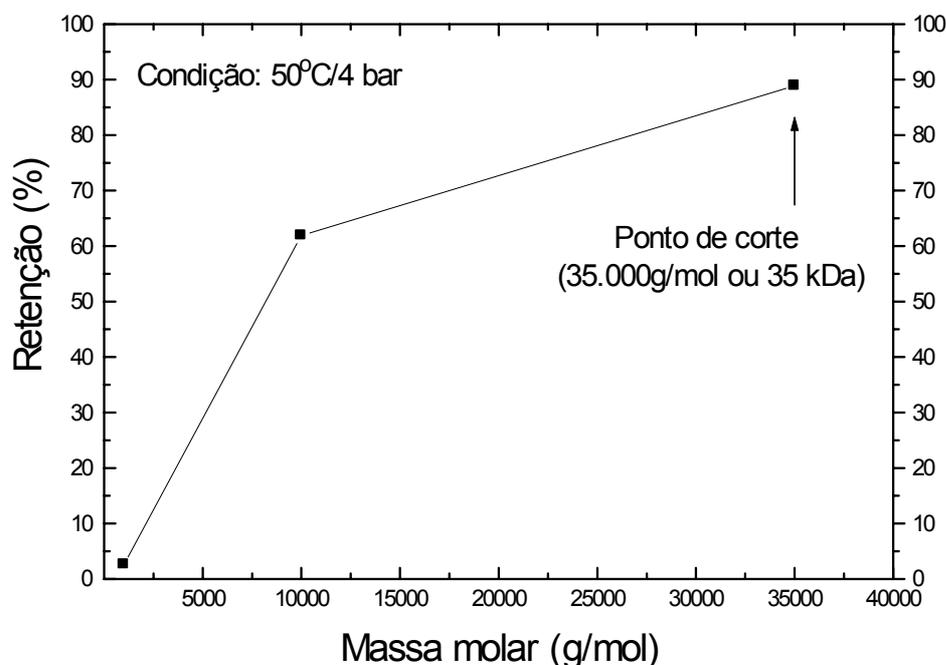


Figura 13 – Curva e ponto de corte da membrana MR4

A retenção de pelo menos 90% de um soluto, indica o ponto de corte de uma membrana. Neste experimento, mostrado na **Figura 13**, considera-se como sendo de 35kDa o ponto de corte da membrana MR4. A alta retenção de fosfolipídios, que em sua maioria apresenta massa molar inferior à 1kDa, pode ser explicada quando se considera a formação de micelas por agregação dos fosfolipídios. Desta forma, têm-se aumentado artificialmente a massa molar aparente, o que permite a retenção destes compostos pela membrana. Dentro deste raciocínio, é possível aumentar o fluxo de permeado trabalhando-se com membranas de maior ponto de corte, sem perda de retenção de fosfolipídios, desde que se favoreça a formação de micelas de maior tamanho.

5.10 Resistência da membrana frente ao hexano

Como as membranas poliméricas normalmente são sensíveis à ação de solventes orgânicos como o hexano, é necessária a realização de testes para comprovação ou não de sua resistência, quando houver necessidade de contato íntimo e de longa duração com este solvente. Devido à pequena espessura da pele filtrante de uma membrana, da ordem de 10^{-6} metros, qualquer agressão física ou química pode alterar sensivelmente a sua morfologia e, conseqüentemente, as suas propriedades funcionais relativas à permeabilidade e seletividade (retenção de solutos). Segundo Ochoa (2001), são necessários mais estudos para se entender a ação de solventes orgânicos sobre a estrutura física das membranas que acabam por afetar o seu desempenho quanto à permeabilidade e seletividade.

No presente trabalho investigou-se a influência do hexano na estrutura morfológica e na funcionalidade das membranas preparadas a partir de solução de PES, através da análise de MR3. São mostradas na **Figura 14**, micrografias da fratura desta membrana antes e após imersão em hexano puro por sete dias, à temperatura ambiente. Observa-se que não houve alteração morfológica em sua estrutura interna, pelo menos na magnitude de aumento utilizado, de 4.000 vezes.

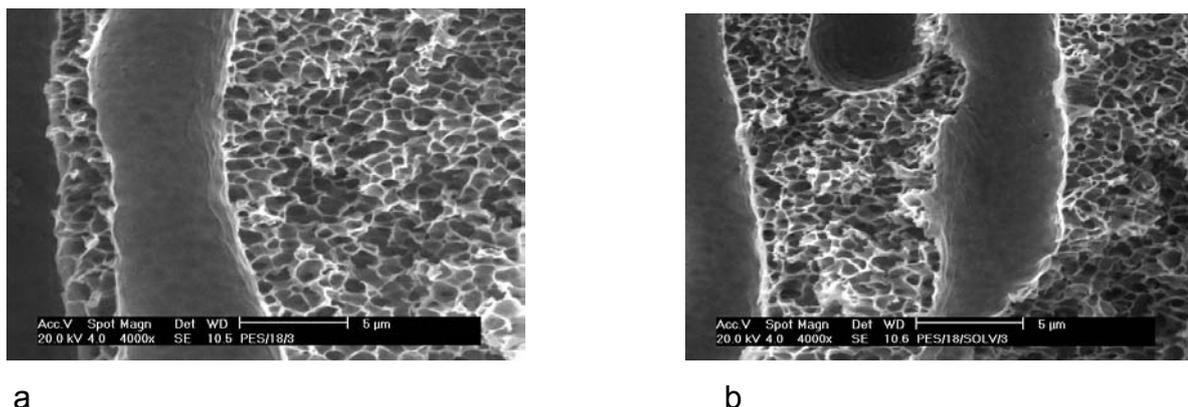


Figura 14 - Micrografias da membrana MR3: a - antes e b - após imersão em hexano por sete dias à temperatura ambiente

Um polímero é considerado quimicamente resistente a um solvente quando ele não é dissolvido. Entretanto, o solvente pode induzir o polímero ao inchamento através de sua adsorção (do solvente), ocasionando a formação de algumas fissuras e alterando a morfologia da membrana. No presente trabalho, verifica-se a integridade física da membrana MR3 quando se observa a sua região esponjosa e os canais bem definidos, mesmo após contato prolongado com o hexano.

A permeabilidade à água da membrana MR4 foi testada antes e após a ultrafiltração de hexano durante 3 horas, à temperatura ambiente. Os resultados do fluxo de água pré e pós-contato da membrana com o solvente são apresentados na **Figura 15**. Observa-se uma pequena redução no fluxo de água, após a permeação de hexano.

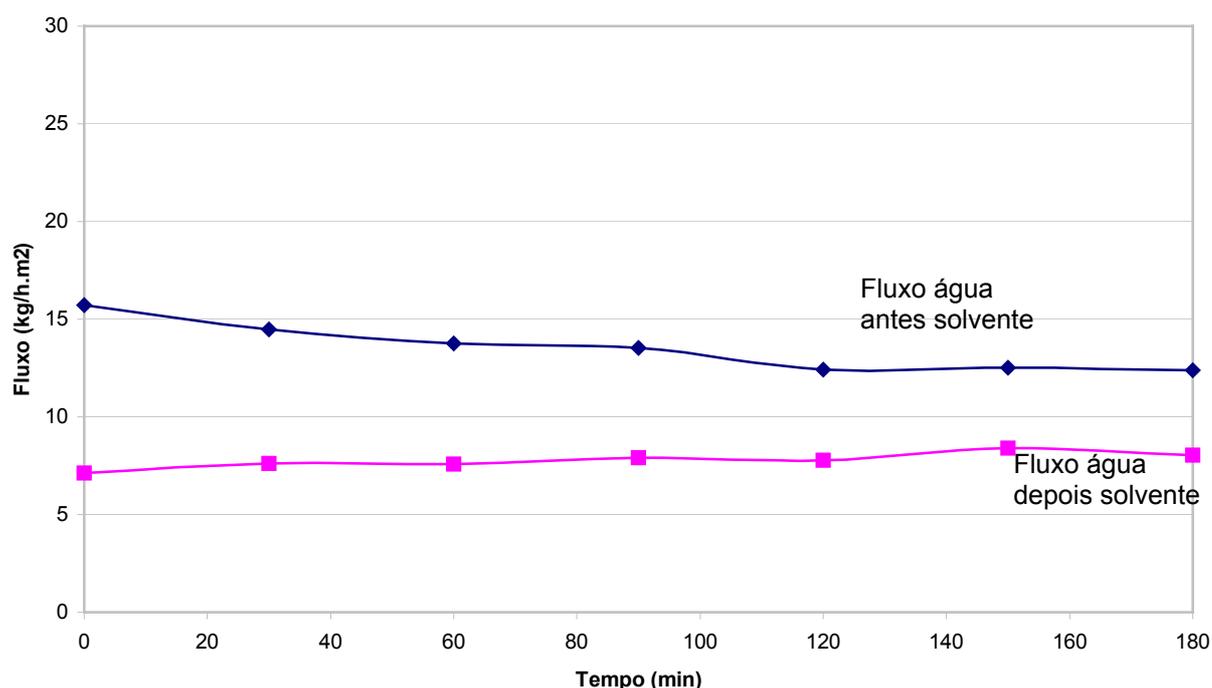


Figura 15 - Fluxo de água através da membrana, antes e depois do fluxo de hexano permeado à temperatura ambiente

Alguns polímeros podem se contrair na presença de solventes orgânicos, reduzindo o tamanho médio dos poros das membranas onde são empregados e, como consequência, reduzir a permeabilidade. Trabalho realizado por Petrus (1997) mostrou que membranas de PVDF na presença de clorofórmio têm sua estrutura reduzida em até 2%, pela contração da rede polimérica.

5.11 FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho nos fornece importantes informações sobre a natureza de uma substância e as possíveis interações desta com outras substâncias, através da análise das energias vibracionais entre as ligações químicas/eletrostáticas.

Estas informações são importantes quando se estuda a eficiência do processo de limpeza estabelecido para as membranas, após o uso. Através desta técnica, é possível identificar os compostos responsáveis pela colmatagem e

estabelecer, com mais propriedade, um programa eficiente de limpeza capaz de recuperar o fluxo permeado.

Para se analisar as possíveis interações entre os componentes da micela hexano/óleo bruto e a membrana, foi feita uma análise FTIR da membrana antes e após a ultrafiltração da micela. O resultado é apresentado na **Figura 16**, onde são mostrados os dois espectros na região do infravermelho da membrana MR4.

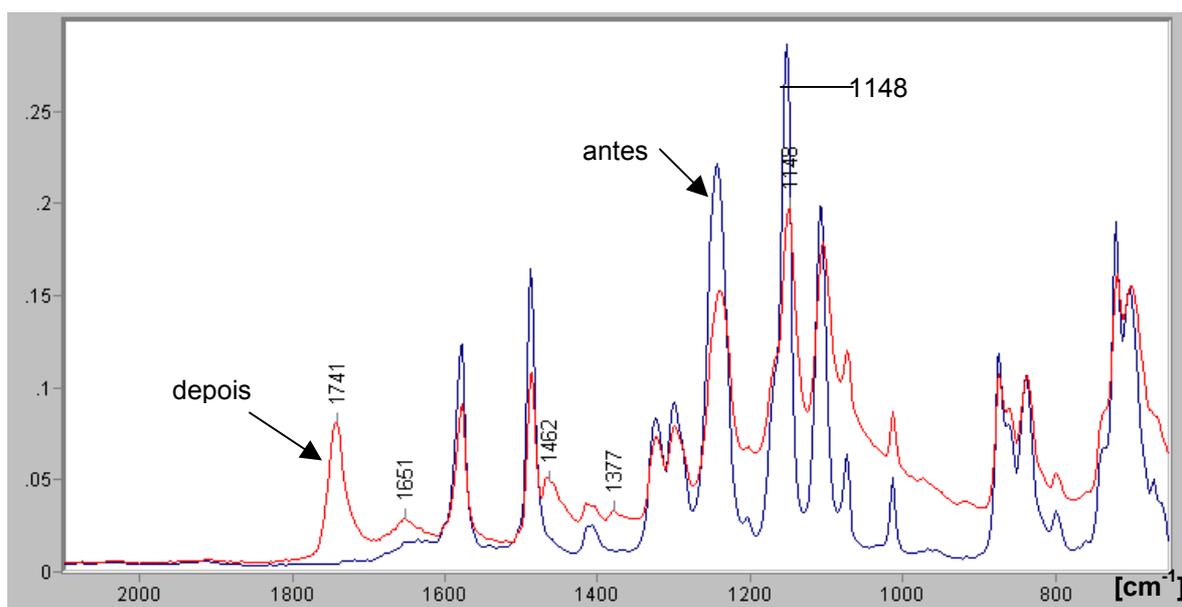


Figura 16 - Espectro de FTIR da membrana MR4, antes e após a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto

Analisando os espectros, observa-se a banda típica do grupo sulfona (SO_2) localizada a 1148 cm^{-1} , característica do polímero PES. Todas as bandas de mesmo comprimento de onda e, portanto, sobrepostas, são referentes ao PES. De acordo com Silverstein (1963), bandas de comprimentos de 1741 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} são típicas das estruturas orgânicas dos lipídios.

Continuando este estudo, determinaram-se os espectros da membrana MR4, após ser utilizada na ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto e após permanecer sete dias em contato com o óleo degomado, isento de fosfolipídios. Desta forma, torna-se possível determinar qual a banda relativa aos fosfolipídios.

Analisando-se a **Figura 17**, evidencia-se a ausência de compostos fosforilados no espectro apresentado pela membrana MR4, que foi mantida imersa em óleo ultrafiltrado (degomado).

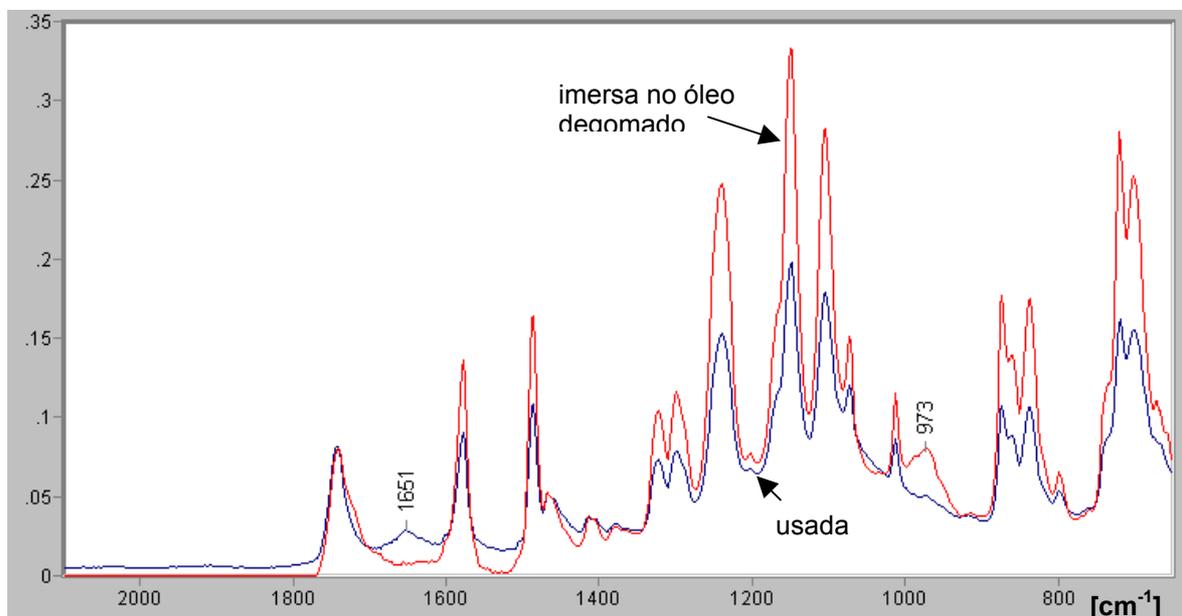


Figura 17 - Espectro de FTIR da membrana MR4, após a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto e após imersão em óleo ultrafiltrado (degomado)

A banda no comprimento de onda 1651 cm^{-1} , registrado para a membrana MR4, que foi utilizada na ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto, é característica do grupo fosfatídio dos fosfolipídios.

Após ser submetida ao processo de limpeza, utilizando-se o próprio solvente hexano, a membrana MR4 foi novamente analisada para se investigar a presença de fosfolipídios em sua superfície ou imediatamente abaixo desta.

Os espectros da membrana antes e após a limpeza são mostrados na **Figura 18**.

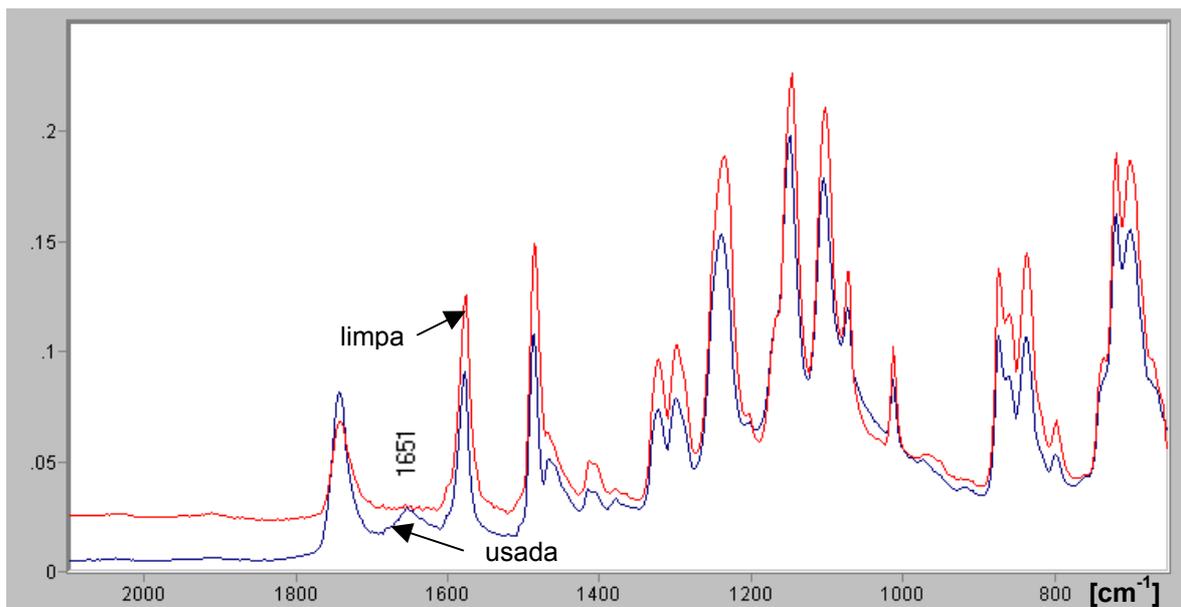


Figura 18 - Espectro de FTIR da membrana MR4, após a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto e após a limpeza

Analisando-se a **Figura 18**, evidencia-se que a única banda não sobreposta é aquela no comprimento de onda 1651 cm^{-1} , que se refere aos compostos fosfatídicos (fosfolipídios), presentes na membrana antes da limpeza e ausente no espectro da mesma membrana, após limpeza com hexano. Esta observação está coerente com os resultados que serão a seguir apresentados, referentes ao cálculo das resistências ao transporte de massa, inerentes ao processo de ultrafiltração. Portanto, os fosfolipídios são eliminados da superfície da membrana apenas pelo uso do hexano, o que facilitaria a limpeza da mesma em um processo de escala industrial.

5.12 Comportamento da membrana de PES frente à alteração na polaridade

O condicionamento de membranas poliméricas na presença de soluções de diferentes polaridades, vem sendo utilizado com o objetivo de aumentar o fluxo permeado durante a filtração. Neste trabalho, a membrana MR3, preparada a partir de uma solução de 18% de PES, foi imersa em solução de etanol/hexano, na razão de 1:1 antes da ultrafiltração da micela. O resultado do fluxo permeado antes e após o tratamento é mostrado na **Figura 19**.

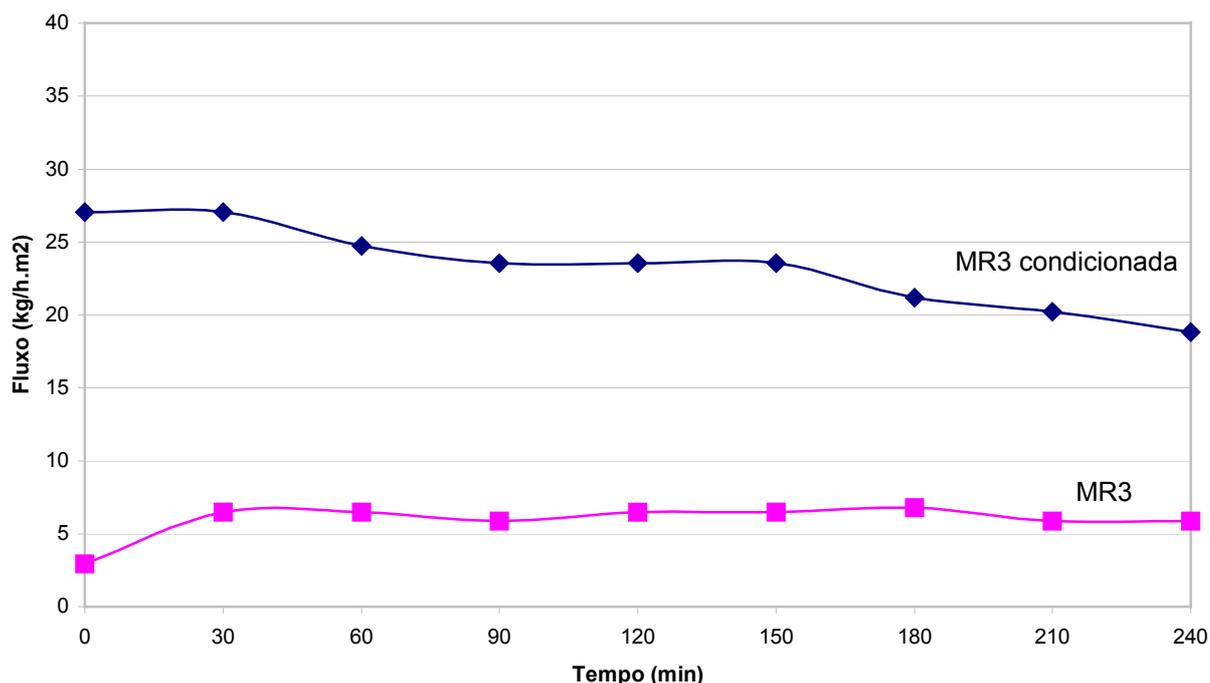


Figura 19 - Fluxo permeado obtido através da ultrafiltração da micela utilizando-se a membrana MR3, antes e após seu condicionamento em solução de etanol/hexano (1:1)

Ainda não são encontradas na literatura informações específicas que permitam discutir com profundidade a razão desta alteração na permeabilidade das membranas poliméricas. Pode-se afirmar, a partir dos resultados deste experimento, que o fluxo permeado obtido com a membrana MR3, submetida ao tratamento com etanol/hexano (1:1), foi 300% maior do que o fluxo permeado obtido quando se utilizou a mesma membrana sem tratamento. Portanto, o contato da membrana com a solução de etanol/hexano aumentou a sua afinidade pela micela de hexano/óleo bruto, possivelmente devido à alteração de sua polaridade.

5.13 Teste das resistências ao fluxo permeado

O experimento, realizado em quatro etapas, para medição das resistências (R_t , R_m , R_g e R_c) ao fluxo permeado, pode ser observado na **Figura 20**. Os valores obtidos para cada uma delas, são apresentados na seqüência em que foram realizadas, conforme a indicado na **Tabela 9**.

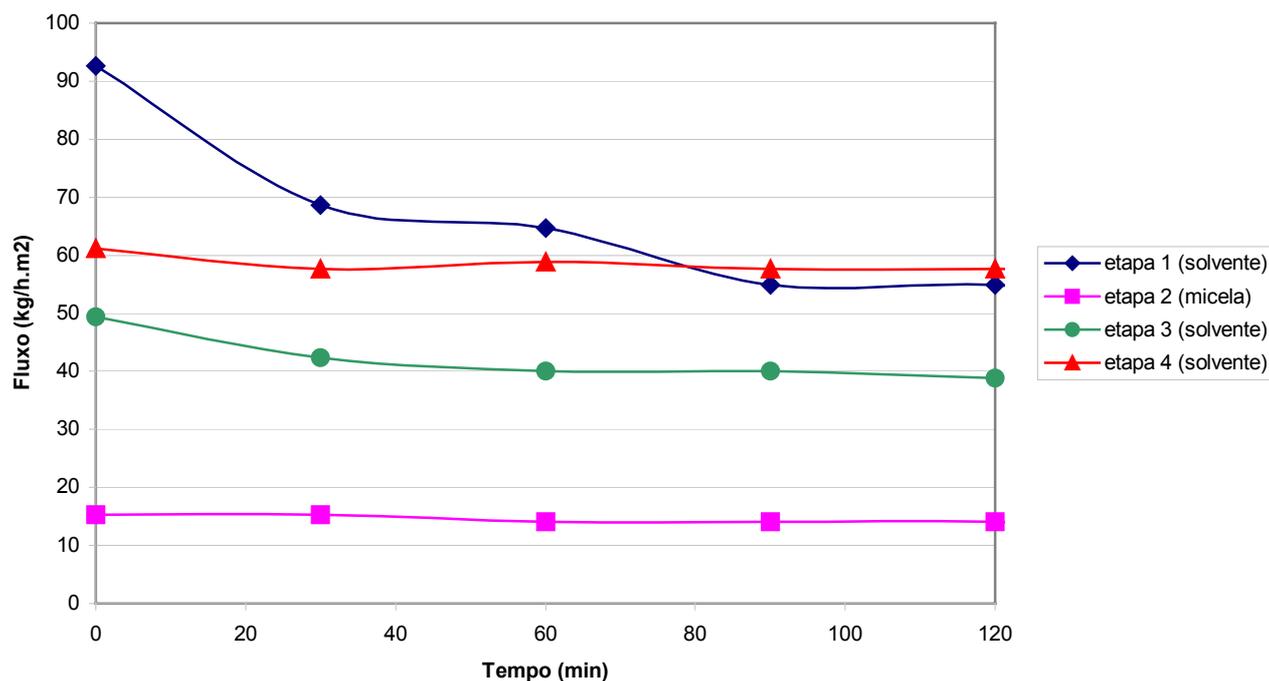


Figura 20 - Fluxos permeados obtidos pela ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto (3:1), através da membrana MR4, a 60 °C e pressão de 3 bar e utilizados para o cálculo das resistências

Observa-se que o fluxo do solvente (etapa 3), após a ultrafiltração da micela, tem valor inferior àquele obtido antes da ultrafiltração. Além da resistência oferecida pela própria membrana, o processo encontra as resistências oferecidas pela colmatagem e pela camada de gel, inerentes ao próprio processo, conforme observado através da **Tabela 10**.

Tabela 10: Fluxos permeados obtidos após 2 horas de ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto (3:1), através da membrana MR4, a 40 °C e pressão de 3 bar e utilizados para o cálculo das resistências

Etapa	Alimentação	Fluxo (kg/h.m ²)
1	Hexano	57
2	Micela solvente e óleo (3:1)	14
3	Hexano*	39
4	Hexano**	57

* Fluxo imediatamente após a filtração da micela

* Fluxo após retirada da camada de gel (material aderido à superfície da membrana)

Após a “lavagem” da membrana com solvente para remoção da camada de gel, o efeito da resistência oferecida pela mesma foi eliminado, e o fluxo do solvente foi restabelecido a valores similares aos apresentados antes da ultrafiltração da micela. Portanto, os efeitos de colmatagem interna da membrana MR4 são desprezíveis, quando se considera a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto nas condições empregadas.

Os valores das resistências para a membrana MR4 são apresentados na **Tabela 11**.

Tabela 11 - Valores para as resistências ao fluxo de permeado durante a ultrafiltração da micela hexano/óleo bruto (relação 3:1)

Resistências	Valores em [m ⁻¹]
R _t	6,74.10 ¹³
R _m	4,43.10 ¹³
R _g	2,31. 10 ¹³
R _c	0

A resistência oferecida pela camada de gel é relativamente alta quando comparada às outras resistências, representando aproximadamente 35% do total e atuando como uma segunda barreira ao fluxo permeado, já que este valor corresponde a mais de 50% da resistência oferecida pela própria membrana.

O efeito da camada de gel é geralmente grande em equipamentos cuja geometria propicia fluxo perpendicular ao permeado, mesmo com a utilização de agitação.

5.14 Utilização de membranas de osmose inversa

A utilização de membranas de osmose inversa teve como objetivo estudar a possibilidade de retenção do óleo e permeação do solvente, em um processo para a dessolventização da micela.

O pré-tratamento realizado com a solução 50% de etanol em hexano, a fim de aumentar a afinidade entre a membrana e o solvente, não foi suficiente para permitir que a mesma solução permeasse a membrana. Não houve fluxo permeado após 90 minutos de filtração, a 40°C e 5 bar.

Como as membranas de osmose inversa possuem uma superfície filtrante densa, faz-se necessário o uso de pressões mais elevadas que não poderiam ser atingidas com o equipamento piloto utilizado neste experimento.

CONCLUSÕES

- As membranas preparadas a partir de PES apresentaram estrutura assimétrica e uma pele filtrante bem definida.
- Verificou-se que as membranas preparadas neste trabalho levaram a uma redução acentuada nos fosfolipídios presentes no óleo bruto de soja.
- A membrana MR4, preparada a partir de uma solução de 20% do polímero polietersulfona, com ponto de corte determinado de 35 kDa, foi a que apresentou o melhor desempenho em termos de fluxo permeado e retenção de fosfolipídios.
- Observou-se que a adição de LiCl na preparação da membrana MR6 (20% PES) provocou um aumento de sua porosidade. Porém, houve uma redução do tamanho médio dos poros em sua superfície, impossibilitando a permeação da micela de hexano/óleo bruto.
- O efeito da pressão no sistema de ultrafiltração, utilizando-se a membrana MR4, é mais acentuado para temperaturas mais elevadas (60 °C), evidenciando-se também os efeitos da colmatagem resultante do aumento da permeação.
- Houve efeito positivo da agitação durante o processo de ultrafiltração, verificado através do aumento de fluxo permeado e um ligeiro aumento na retenção dos fosfolipídios da micela.
- O fluxo permeado foi maior quando se utilizaram soluções com maior proporção de hexano.
- A análise de FTIR foi eficiente para se comprovar a não colmatagem interna das membranas de PES pela micela hexano/óleo bruto.

Conclusões

- Verificou-se que durante a ultrafiltração da micela de hexano/óleo bruto, utilizando-se a membrana MR4, a maior resistência foi aquela apresentada pela própria membrana.
- A imersão da membrana MR3, preparada a partir de uma solução de 18% de PES, em solução etanol/hexano, na razão 1:1, resultou em aumento de fluxo permeado da ordem de 300%.
- A membrana de PES se mostrou resistente ao hexano, mesmo quando imersa neste solvente por 7 dias.
- Não houve permeação de solvente quando se utilizaram as membranas de osmose inversa, no nível de pressão utilizado.

Finalmente, conclui-se da viabilidade técnica da degomagem do óleo de soja, acreditando-se na possibilidade da extensão desta tecnologia a outros tipos de óleos vegetais. Para implementação em nível industrial, serão necessários ajustes na preparação destas membranas, no sentido de buscar maiores fluxos permeados, sem comprometimento dos níveis de retenção de fosfolipídeos já alcançados. Desta forma, torna-se o processo mais atrativo economicamente.

Sugestões:

- De membranas de PES com maiores fluxos permeados de micela, mantendo-se a retenção dos fosfolipídeos
- Testar a ultrafiltração tangencial da micela
- Purificação dos fosfolipídeos (lecitina) a partir do concentrado resultante da ultrafiltração da micela de hexano/óleo bruto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALICIEO, T.V.R.; MENDES, E.S.; PEREIRA, N.C. et al. Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**, n. 148, p. 99-102, 2002.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY) **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 3d. Washington, 1993.

BARTHOLOMAI, A. **Fábricas de alimentos: processos, equipamentos, custos**. Zaragoza: Acribia, 1987. 293p.

BASSETTI, Fatima de Jesus. **Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas Assimétricas**. Campinas: UNICAMP, 2002. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

BERK, Z. **Technology of Production of Edible Flours and Protein Products from Soybeans**. Disponível em < <http://www.fao.org/docrep/t0532e/t0532e00.htm> >. Acesso em 15 abril 2004

BEERLAGE, M. A. M. **Polyimide ultrafiltration membranes for non-aqueous systems**. Noruega, 1994. Tese de PhD, University of Twente. Disponível em: <<http://www.membrane.nl/>> Acesso em: 2 maio 2004

BLANPAIN, P.; LALANDE, M. Investigation of fouling mechanisms governing permeate flux in the crossflow microfiltration of beer. **Filtration & Separation**, Amsterdam, p. 1065-1069, 1997.

_____ ; HERMIA, J.; LEONËL, M. Mechanisms governing permeate flux and protein rejection in the microfiltration of beer with a Cyclopore membrane. **Journal of Membrane Science**, n. 84, p. 37-51, 1993.

BRUGGEN, B. Van der; GEENS, J.; VANDEEASTEELE, C. Fluxes and refections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, etanol and *n*-hexane. **Chemical Engineering Science**, n. 57, p. 2511-2518, 2002.

CASSANO, A.; DRIOLI, E.; GALAVERNA, G. et al. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane process. **Journal of Food Engineering**, p. 01-11, 2002.

CEVAL ALIMENTOS. **Lecitina de Soja**. Catálogo comercial. Esteio: [2000?].

CHERYAN, Munir. **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster, Pensylvania: Technomic Publishing, 1986. 369p.

DOUNG, Anna; CHATTOPADHYAYA, Goutam; KWOK, Wellington Y. et al. An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes. **Fuel**, v. 76, n. 09, p. 821-828, 1997.

EBERT, 2000, Katrin; CUPERUS, F. Petrus. Solvent resistant nano-filtration membranes in edible oil procesing. **Membrane Technology**. n. 107, p. 05-08, 2000.

FABIANI, C.; PIZZICHINI, M.; SPADONI, M. et al. Treatment of waste water from silk degumming processes for protein recovery and water reuse. **Desalination**, n. 105, p. 01-09, 1996.

FAIBISH, Ron S.; COHEN, Yoram. Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsion and microemulsions. **Colloids and Surfaces**, n. 191, p. 27-40, 2001.

FLIDER, F.J. The manufacture of soybeans Lecithins. In: SZUHAB, B.F.; LIST, G.R. **Lecithins**. p. 21-38, Washington: AOCS, 1985.

HABERT, A. Cláudio; BORGES, Cristiano P.; NOBREGA, Ronaldo. **Processo de Separação de Membranas**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1995.

HANCER, M.; PATISTI, A.; KEAN, R.T. et al. Micellization and adsorption of phospholipids and soybean oil onto hydrophilic and hydrophobic surfaces in nonaqueous media. **Colloids and Surfaces**, n. 204, p. 31-41, 2002.

HO, W.S.Winston; SIRKAR, Kamalesh K. **Membrane Handbook**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453p.

HOWELL, John; FIELD, Robert; WU, Dengxi. Ultrafiltration of high-viscosity solutions: theoretical developments and experimental findings. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n.9, p. 1405-1415, 1996.

KIM, In-Chul; KIM, Jong-Ho; LEE, Kew-Ho et al. Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, n. 205 p. 113-123, 2002.

KORIS, Andras; VATAI, Gyula. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. **Desalination**, n. 148, p. 149-153, 2002.

LEE, Soobok; AURELLE, Yves; ROQUES, Henry. Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, n. 19, p. 23-38, 1984.

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

MACHADO, Rogério Pereira. **Produção de Etanol a partir de Melaço de Soja**. Porto Alegre: UFRGS, 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.

MARCHESE, J.; PONCE, M.; OCHOA, N.A. et al. Fouling behaviour of polyethersulfone UF membranes made with different PVP. **Journal of Membrane Science**, n. 211, p. 01-11, 2003.

MENDES, A.C. **Lecitina de Soja: processo de obtenção e refino**. Porto Alegre: UFRGS, 2000. Monografia (Curso de Engenharia de Alimentos), Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

MORSE, W.J. History of soybean production. In: MARKLEY, K.S. (Ed) **Soybeans and soybean products**. v. 1, cap. 1. New York: Interscience, 1950-1951.

MOSUQUEDA-JIMENEZ, D.B.; NARBAITZ, R.M.; MATSUURA, T. et al. Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, n. 231, p. 209-224, 2004.

MOURA, Juliana Leite Nóbrega de. **Degomagem de Óleos de Soja através de Ultrafiltração**. Campinas: UNICAMP, 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

NABI, N.; AIMAR, P.; MEIRELES, M. Ultrafiltration of an olive oil emulsion stabilized by an anionic surfactant. **Journal of Membrane Science**, n. 166, p. 177-188, 2000.

NUNES, Suzana Pereira; SFORÇA, Maurício Luis; PEINEMANN, Klaus-Viktor. Dense hydrophilic composite membranes for ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, n. 106, p. 49-56, 1995.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESI, J. et al. Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, n. 22-23, p. 417-422, 2001.

ONG, K.K.; FAKHRU'L-RAZI, A.; BAHARIN, B.S. et al. Degumming of crude palm oil by membrane filtration. *MedLine*, v. 27, n. 5-6, p.381-385, set-nov., 1999.

PETRUS, José Carlos Cunha. **Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Suco de Frutas**. Campinas: UNICAMP, 1997. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

PRITCHARD, Mark; HOWELL, John A.; FIELD, Robert W. The ultrafiltration of viscous fluids. **Journal of Membrane Science**, n. 102, p. 223-235, 1995.

RECH, R. et. al. **Curso de Processamento de Soja**. Porto Alegre, UFRGS, 1998. Apostila do curso ministrado na II Semana Acadêmica da Engenharia de Alimentos.

SCHOLFIELD, C.R. Occurrence, structure, composition and nomenclature. In: SZUHAJ, B.F.; LIST, G.R. **Lecithins**. Washington: AOCS, 1985. Cap. 1, p. 01-20.

SCHUCK, Marinês. **Desenvolvimento de um Processo de Filtração de Lecitina de Soja em Escala Piloto**. Porto Alegre: UFRGS, 2001. Monografia (Curso de Engenharia de Alimentos), Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

SILVERSTEIN, Robert M.; BASSLER, G. Clayton. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 2.ed. s.l., 1963.

SMITH, A.K.; CIRCLE, S.J. **Soybeans: chemistry and technology**. v. 1. Westport: The AVI, 1972.

TOMASZEWSKA, M. Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly (vinylidene fluoride) for membrane distillation. **Desalination**, n. 104, p. 01-11, 1996.

WU, Jeffrey Chi-Sheng; LEE, En-Hsien. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, n. 154, p. 251-259, 1999.

YOO, Seong H.; KIM, Joung H.; JHO, Jae Y. et al. Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: effect of PVP molecular weight. **Journal of Membrane Science**, 2004.