

## Área: Engenharia de Alimentos

# SEPARAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA DE GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO (GLP) PRESSURIZADOS UTILIZANDO PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

**Marco Di Luccio, José Vladimir de Oliveira, Jéssica Racoski, Zuleica Novello\***

*Laboratório de Biotecnologia de Alimentos, Curso de Engenharia de Alimentos, Departamento de  
Ciências Agrárias, URI Campus de Erechim*

*\*E-mail: zuleicanovello@hotmail.com*

## RESUMO

A aplicação da tecnologia de membranas permite a produção de óleos vegetais com qualidade superior, e de forma ecologicamente correta, com a diminuição do impacto ambiental pela menor produção de efluentes e racionalização da água, um recurso natural cada vez mais escasso. A extração com fluidos comprimidos pode ser uma tecnologia atraente devido à possibilidade de operação em temperaturas amenas, por ajuste da pressão, e portanto do poder solvente e também fácil recuperação dos gases. As separações das misturas de óleo de soja/gás liquefeito de petróleo (GLP) foram investigadas neste trabalho utilizando membranas de nano e ultrafiltração. Misturas de óleo de soja/GLP nas razões mássicas de 1:3 (m/m) foram continuamente alimentadas em um módulo de escoamento tangencial, sem reciclo das correntes. Os efeitos da pressão de alimentação (10, 20 e 30 bar), da diferença de pressão transmembrana (5 e 10 bar), e do pré-tratamento em etanol sobre o fluxo e retenção de óleo foram investigados. A membrana Sepa GM (4 kDa) apresentou retenção de óleo de 87 a 99%, fluxo de óleo de 25 a 163 g/m<sup>2</sup>h, e a membrana Sepa DK apresentou retenção de óleo de 95 a 99%, fluxo de óleo de 19 a 458 g/m<sup>2</sup>h. Para os ensaios realizados com GLP foi observada uma mudança no comportamento de fluxos e retenções, devido à variação na composição do gás. O processo de separação com membranas utilizando gases pressurizados provou ser uma promissora alternativa para aplicação na área de obtenção de óleos vegetais.

**Palavras-chave:** processos de separação, gases pressurizados, óleo de soja, nanofiltração, ultrafiltração.

## 1 INTRODUÇÃO

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

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

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

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

devem ser adequadas às diversas exigências de separação. O uso dessas membranas disponíveis em um meio não aquoso é ainda limitado devido ao seu baixo fluxo de solventes orgânicos devido à hidrofiliabilidade, baixa resistência química e alta hidrofobicidade (Araki et al., 2010).

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

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

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

estabilidade das membranas em n-hexano, o solvente utilizado no processo de extração (PAGLIERO et al., 2007).

MANJULA et al. (2011) estudaram o comportamento do fluxo de uma membrana hidrofóbica densa (NTGS-2200) com polidimetilsiloxano como camada ativa e polimida como camada de suporte com vários óleos vegetais em condições com hexano puro e diluído. A diluição do hexano melhorou o fluxo de óleo permeado em todos os óleos vegetais, pelo menos, um ordem de grandeza e da pressão aplicada aumentou o fluxo total, bem como o fluxo de óleo. A membrana densa não rejeita triglicerídeos (TG) em uma ampla faixa de diluição hexano (5-80%) da concentração de óleo e com pressão operacional (0,5-4 MPa) devido a um fluxo positivo de engate com hexano. Os resultados revelaram que o fluxo de óleo segue uma relação inversa com a média de pesos molecular de TG apesar de sua estreita faixa (670-961 Da) da existência de diversos óleos vegetais, curiosamente mesmo sob condições de hexano diluída. Embora ambos viscosidade e peso molecular TG apresentou correlação com o fluxo de permeado, o último exibido até então uma correlação muito melhor explorado e inexplorado. Esta observação notável poderá contribuir na caracterização hidrofóbica densa membranas especificamente para aplicações não aquoso.

BASSO et al. (2009) estudaram a recuperação do fluxo de permeado, e diafiltração como meios para obter e purificar a lecitina de soja, foram analisados neste estudo como um meio de retardar o diminuição do fluxo de permeado durante a ultrafiltração (UF) de óleos vegetais e seus derivados. Visando à maximização da exploração do uso deste tipo de tecnologia durante as etapas de processamento. Assim, a influência da pressão transmembrana, da velocidade de fluxo cruzado, e a abertura da válvula do permeado durante o processo de limpeza (circulação hexano) de uma membrana cerâmica com uma área de permeação de 0.2m<sup>2</sup> e um diâmetro de poros de 0.01mm uma unidade piloto com capacidade de processamento de 40 L, foi estudada. Quatro diferentes condições operacionais de limpeza, associando a combinação de pressão (0,5-2,0 bar) e velocidade (1.0-5.0ms<sup>-1</sup>), bem como a influência da abertura da válvula de permeado, foram estudados. Também a produção e purificação da lecitina de soja foi realizado por diafiltração dos retentados derivado da UF da micela, resultando em um produto com cerca de 90% da matéria insolúvel acetona. O processo de diafiltração foi uma forma eficaz de purificar a lecitina de soja, resultando com 69,7% (2 ciclos de diafiltração) e 90,7% (4 ciclos de diafiltração) da matéria insolúvel em acetona. Como procedimento de limpeza, o efeito da baixa pressão (0,5 bar) e alta velocidade

(5.0ms<sup>-1</sup>) permitiu a maior recuperação do fluxo durante a limpeza, embora tenha falhado em evitar a formação de resíduo incrustantes, que só foi detectada a partir da estabilização do fluxo em valores cada vez menores durante as etapas de concentração de miscela. A condição mais favorável de limpeza foi associada com uma baixa pressão (0,5 bar) e velocidade elevada (5.0ms<sup>-1</sup>), com que foi possível recuperar o fluxo de permeado em cerca de 85 min.

TRES et al. (2009) estudaram a separação da mistura de óleo de soja refinado/n-butano utilizando diferentes membranas comercial de nanofiltração e ultrafiltração, com cortes que variam 1-5 kDa. Óleo de soja refinado/n-butano 1:3 (m/m) e 1:1 (m/m) razões de massa foram continuamente alimentados a um módulo de fluxo tangencial. A efeitos da pressão de alimentação (10-25 bar) e da diferença de pressão transmembrana (1-10 bar) sobre o fluxo de óleo e retenção, foram investigados. Resultados de retenção de óleo variou entre 52,8 a 99,1% e fluxo de n-butano até 2730 g/m<sup>2</sup> h foram obtidos. Incrustação da membrana foi observada em todas as condições experimentais estudadas. A processo de separação por membranas tem se mostrado uma alternativa promissora para a recuperação da pressão solvente.

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

Um fenômeno particular pode ocorrer quando as membranas orgânicas estão em contato com CO<sub>2</sub> supercrítico. Sob alta pressão, o material da membrana tende a plastificar. Especificamente, a presença do CO<sub>2</sub> adsorvido em alta pressão tende a amolecer e dilatar o material da membrana. Este fenômeno pode constituir uma grande limitação ao uso de membranas poliméricas, porque induz a uma forte expansão da membrana e, muitas vezes leva a uma falta de estabilidade do sistema a médio e longo prazo. No que se refere às diferentes aplicações são examinados sucessivamente (PAOLUCCI-JEANJEAN et al., 2008).

MOURA et al. (2007) estudaram uma membrana de osmose reversa (BW30 – 4040) e duas de nanofiltração (DL404 – C e HL4040 – F) na avaliação da retenção de triacilgliceróis e permeação de ácidos graxos livres e/ou etil ésteres em meio supercrítico. As membranas

foram submetidas a testes sem qualquer condicionamento e mostraram boa permeabilidade para mistura reacional composta de CO<sub>2</sub> supercrítico e frações lipídicas. A membrana BW30 – 4040 apresentou total resistência à permeação da mistura reacional. Esta resistência pode ser causada por sua camada densa, característica de membranas de osmose reversa e/ou condições de fabricação. A baixa afinidade pode ser devido à presença de compostos polares na superfície da membrana. Assim, um pré-tratamento da membrana BW30 – 4040 foram realizados para a adaptação gradual da membrana as condições hidrofóbicas do CO<sub>2</sub> supercrítico e das frações lipídicas utilizando etanol e hexano por quatro horas cada.

CARLSON et al. (2005) utilizaram quatro membranas comerciais de osmose reversa e nanofiltração para realizar a separação de D-limoneno e dióxido de carbono supercrítica. Os experimentos foram realizados sob uma pressão de 12MPa, pressão transmembrana de 0.5MPa e a uma temperatura de 40°C. O fluxo de CO<sub>2</sub> puro, o fluxo de CO<sub>2</sub> + D-limoneno e o fator de retenção D-limoneno foram medidos. O maior fator de retenção de limoneno foi superior 0,94. utilizando a membrana HL para a separação de D-limoneno com CO<sub>2</sub> supercrítico, mas condições de pressão de 12MPa, pressão transmembrana de 0.5MPa e uma temperatura de 40°C. A membrana HL obteve o maior valor de fluxo de CO<sub>2</sub> (31,3 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) que já era esperado apresentar o fluxo de CO<sub>2</sub> mais elevado e apresentou um fator de retenção de 0,3 após 75 min, apresentou uma boa resistência química à D-limoneno e uma boa resistência mecânica para o ambiente de alta pressão.

Viscosidade de compostos altamente viscoso é um fator limitante para a sua filtração em membrana, em termos de fluxos e custos de energia. Vários anos atrás, algumas tentativas foram feitas para diminuir a viscosidade utilizando altas temperaturas ou a adição de produtos químicos. No entanto, o primeiro processo exige temperaturas muito elevadas que degradam os compostos sensíveis a temperatura do óleo e do segundo processo coloca o problema da remoção do solvente após a filtração. Um novo processo foi desenvolvido agora para reduzir a viscosidade do líquido através da injeção de CO<sub>2</sub> supercrítico em temperatura moderada nos fluidos pegajosos. Trabalho na temperatura ambiente permite preservar produtos termo-sensíveis e CO<sub>2</sub> SC usado como o separador de viscosidade pode ser facilmente removido por queda de pressão. A viabilidade da combinação de fluidificação por injeção de CO<sub>2</sub> pressurizado e filtração de fluxo cruzado nas membranas inorgânicas foi provado para polietilenoglicóis e óleos minerais (POMIER et al., 2005, POMIER et al., 2007).

Este trabalho vem a contribuir com o desenvolvimento de uma alternativa tecnológica para agregar valor aos óleos vegetais extraídos por solventes pressurizados, possibilitando obter óleos livre de solventes, utilizando menos etapas industriais, e com composição diferenciada. Além disso, a execução deste projeto contribuiria para o desenvolvimento de processos para recuperação do solvente empregado, diminuindo substancialmente o gasto energético de uma planta extratora com poucas etapas e utilização de processos alternativos. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo para separação da mistura de óleo de soja e gás liquefeito de petróleo, utilizando membranas de nanofiltração e ultrafiltração.

## **2 DESENVOLVIMENTO**

### **2.1 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **2.1.1 Especificações dos Materiais**

O solvente empregado neste trabalho como componente da mistura óleo de soja refinado/solvente foi o GLP de procedência da Liquigás.

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

As membranas foram adquiridas da GE – Osmonics sendo suas especificações apresentadas na Tabela 1. As membranas foram recebidas em embalagens plásticas, sem solvente. A composição média do GLP é apresentada na Tabela 2.

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

As membranas eram cortadas em discos planos com área de 129,7 cm<sup>2</sup>. O condicionamento era feito pela imersão das membranas em etanol ou n-propanol por 12 h. Após cada condicionamento, montava-se o aparato experimental.

Todos os materiais, exceto as membranas, foram utilizados como recebidos, sem qualquer tratamento prévio e manuseados cuidadosamente devido a sua periculosidade

(inflamabilidade e intoxicação). Os materiais utilizados foram armazenados em local apropriado para não sofrerem qualquer tipo de alteração por interferência de luz, calor ou umidade.

Tabela 1. Especificações das membranas utilizadas na realização deste trabalho.

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

Tabela 2. Composição média do GLP.

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

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



## 2.1.2 Descrição do Aparato Experimental

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

As Figuras 1 e 2 apresentam o diagrama esquemático e foto do aparato experimental construído, o qual consiste basicamente dos seguintes itens com suas respectivas funções:

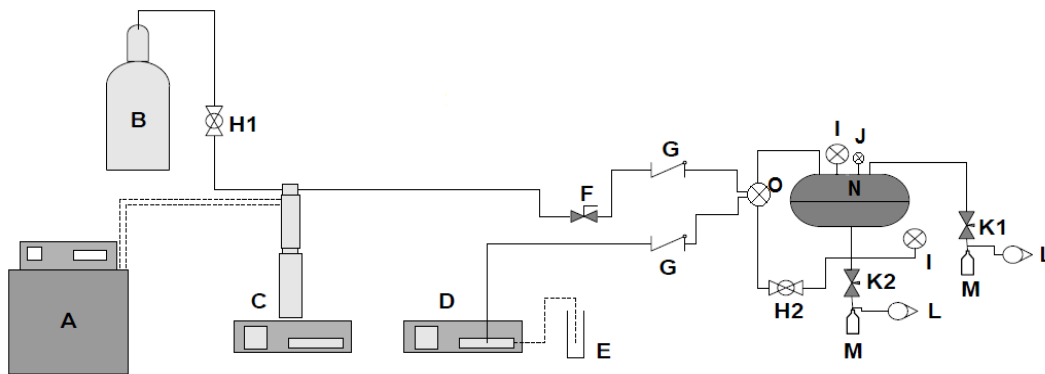


Figura 1. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para a realização dos experimentos.



Figura 2. Vista geral da unidade de separação com membranas

- A) Banho termostático (Nova Ética, modelo 521/3D). Têm por finalidade manter a temperatura constante em 5°C na bomba de seringa, evitando mudanças de densidade do GLP;
- B) Cilindro de GLP (Marca Liquigás). Armazena o GLP empregado nos experimentos, capacidade 20 kg;
- C) Bomba de Seringa (Isco, Modelo 500D). Operada em modo vazão constante, foi utilizada para suprir a vazão do GLP necessária à mistura óleo/solvente para que esta se mantivesse na razão 1:3 ou 1:1 (m/m) óleo/GLP, dependendo da condição experimental;
- D) Bomba de Líquido (Acuflow, Modelo Digital Series III). Esta foi utilizada para alimentar o óleo de soja no interior do módulo de separação. Esta opera a uma taxa constante de bombeamento (1 mL/min);
- E) Proveta graduada. Frasco onde fica armazenado o óleo de soja refinado para realização dos experimentos. Devido à viscosidade elevada do óleo, a bomba de líquido não conseguia, mesmo que programada, enviar o volume de óleo nominal. Este frasco era necessário para monitoramento do volume real de óleo empregado nos experimentos;
- F) Válvula micrométrica tipo agulha (HIP, Modelo 15-11AF1). Controla a vazão de alimentação do GLP no interior do módulo. Esta válvula permite uma abertura gradual possibilitando uma regulagem fina de vazão com um bom controle desta variável;
- G) Válvulas de uma via (Check-Valve) (HIP, Modelo 15-41AF1-T). Estas válvulas somente permitem fluxo em um único sentido. São utilizadas nas alimentações do GLP e óleo para impedir um refluxo tanto de solvente quanto de óleo para uma das bombas (líquido ou seringa);
- H) Válvulas de esfera (Hy-Lok, Modelo THF-2N). São responsáveis pelo fechamento da linha de solvente que vai para a bomba de seringa (H1) e, na etapa de pressurização do módulo, pela pressurização da parte inferior do mesmo (H2). Pelo fechamento da válvula H1 evitava-se a sobre-pressão na válvula do cilindro de GLP e a com a abertura da válvula H2 evitava-se incidentes com a membrana (rasgos e furos);
- I) Indicadores analógicos de pressão (Egipol). Possuem indicações de pressão entre 0 – 60 bar. Indicam as pressões na parte superior (retido) e inferior (permeado) do módulo;
- J) Indicadores de temperatura (Digimec). Tem por finalidade indicar a temperatura exata dentro do módulo.

K) Válvulas micrométricas tipo agulha (Hoke, Modelo 1315G2Y). Estas válvulas eram responsáveis pelo controle de pressão na saída de permeado (K2), bem como na saída de retido (K1). A válvula K2 serve também para controlar a pressão transmembrana (PTM) no permeado;

L) Rotômetros (Applitech, Modelos 1900). Faixa de vazões de 0,5 a 7 nL/h e 5 a 70nL/h,. Utilizados para quantificar as vazões do GLP livre na saída de permeado e na saída de retido. Após as saídas dos rotômetros, estes eram conectados a um sistema de exaustão para eliminação do gás para a atmosfera;

M) Frascos coletores. Eram conectados às saídas de retido e permeado para armazenamento das amostras com a mistura óleo e GLP.

N) Módulo de Separação com Membranas (Fabricado por Mecânica Industrial Perosa Ltda., Erechim, RS). O módulo é composto por duas partes de aço inoxidável 316 com volume útil de aproximadamente 140 mL. O módulo possui quatro conexões superiores, sendo uma utilizada para conectar-se a alimentação do módulo, outra para conectar-se o indicador de pressão, outra utilizada para conectar o termômetro e por último a conexão da saída de retido. A parte inferior possui uma conexão utilizada como retirada de permeado. Tanto a parte superior quanto a inferior do módulo possuíam um anel de vedação de borracha buna, sendo estes responsáveis pela vedação do módulo impedindo vazamentos internos ou externos;

O) Misturador Eletrostático. Tem por finalidade fazer a mistura do óleo e o GLP antes de entrarem no módulo.

Nos experimentos realizados com gás GLP foi preciso efetuar adaptações na unidade onde foram realizados os ensaios, pois as válvulas tipo agulha (K) congelavam no início dos experimentos. Foram adicionados então os seguintes equipamentos (Figura 3):

- Agitador magnético com aquecimento (Velp Scientifica). Utilizado para manter a temperatura do banho maria para não congelar as válvulas esfera durante os experimentos com o gás GLP;
- Suporte de alumínio. Onde as válvulas esferas ficam submersas em água aquecida.



Figura 3. Vista geral da unidade de separação com membrana com gás GLP.

O interior do módulo de permeação continha um disco suporte de aço sinterizado, para evitar problemas de rasgos ou furos devido à pressão (Fabricado por Brats Indústria e Comércio de Produtos Especiais Ltda., SP). Este disco possui diâmetro de poro médio de 5  $\mu\text{m}$  e dimensões 150 x 10 mm (diâmetro x espessura) (Figura 4).

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

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

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

### 2.1.3 Métodos

O procedimento experimental de separação da mistura óleo de soja refinado/GLP utiliza o aparato experimental descrito anteriormente e inicia-se com o pré-tratamento da membrana.

O condicionamento das membranas é realizado por imersão das mesmas em etanol por 12 h. A membrana pré-tratada foi colocada na célula de permeação e o experimento iniciava-

se com a estabilização da temperatura do banho termostático, seguido do carregamento do cilindro da bomba de seringa com GLP proveniente do cilindro de estocagem. A temperatura de 5°C foi escolhida para o GLP devido ao conhecimento de sua densidade nesta temperatura e nas pressões de operação utilizadas neste trabalho. As membranas foram cortadas em discos planos com área de 129,7 cm<sup>2</sup>.

A montagem do módulo de permeação inicia-se com a colocação do anel superior de vedação no sulco da parte superior do módulo (Figura 4). Após a colocação do anel superior a membrana era depositada sobre este e subsequente o disco suporte de aço sinterizado sobre a membrana. Com a montagem da parte superior finalizada, colocava-se o anel de vedação inferior no sulco da parte inferior.

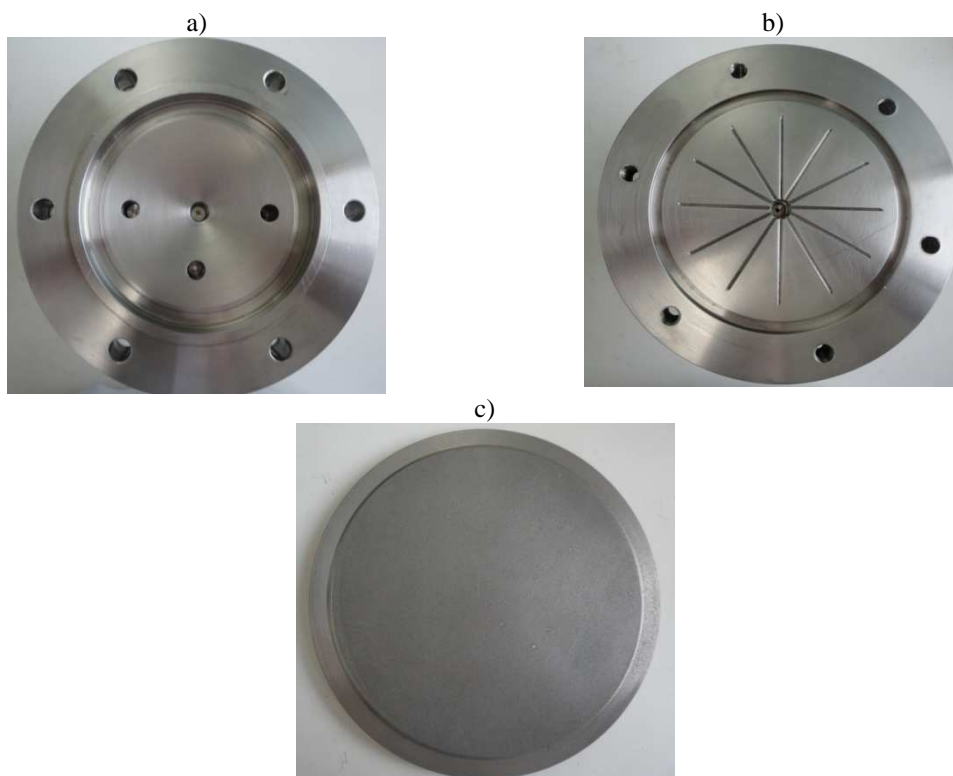


Figura 4. Vista geral do módulo de permeação. a) Parte superior do módulo, b) parte inferior do módulo, c) disco suporte da membrana.

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

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

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

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

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

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

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

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

Decorrido o tempo para os experimentos, conforme tabela 2, paravam-se ambas as bombas de líquido e seringa e iniciava-se lentamente a depressurização do módulo com as válvulas F e H fechadas, isolando-se o módulo. As válvulas K eram as responsáveis pelo controle da depressurização. Os volumes do GLP e de óleo de soja foram constantemente monitorados através do controlador da bomba de seringa e do consumo volumétrico de óleo medido em frasco graduado.

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

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

Tabela 3. Especificações para a realização dos experimentos.

Membrana	Razão Óleo/ n-butano -GLP (m/m)	Pressão (bar)	Pressão Transmembranas (bar)	Gás	Solvente
Sepa GM	1:3,	10, 15, 20	10, 5	GLP	Etanol
Sepa GH	1:3	10, 20	10, 5	GLP	Etanol
Sepa HL	1:3	10, 20, 30	10, 5	GLP	Etanol
Sepa DK	1:3	10, 20, 30	10, 5	GLP	Etanol

## 2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

## 2.2.1 Membrana Sepa GM – 4 kDa

A Figura 5 apresenta os resultados dos ensaios de permeação de misturas de óleo/GLP através da membrana Sepa GM (4 kDa). Os resultados mostram que o comportamento do sistema apresenta distinções, o que pode ser esperado, uma vez que está se trabalhando com uma mistura de gases. Ainda, o GLP é formado majoritariamente por propano, que tem maior pressão de vapor que o n-butano e é menos solúvel no óleo. Ressalta-se que justamente por esse motivo não se pode trabalhar neste sistema a pressões mais baixas (10 bar). Nessa pressão a linha congelava e as saídas de permeado e retido entupiam, mesmo com o aquecimento do banho. Desta forma, nos ensaios seguintes optou-se por aumentar a pressão de alimentação e não realizar os experimentos a 10 bar. O aumento de fluxo observado pode ser devido ao aumento de pressão de alimentação que foi necessário devido à composição diferenciada do solvente pressurizado. As retenções obtidas também foram da mesma ordem do que no sistema com butano puro.

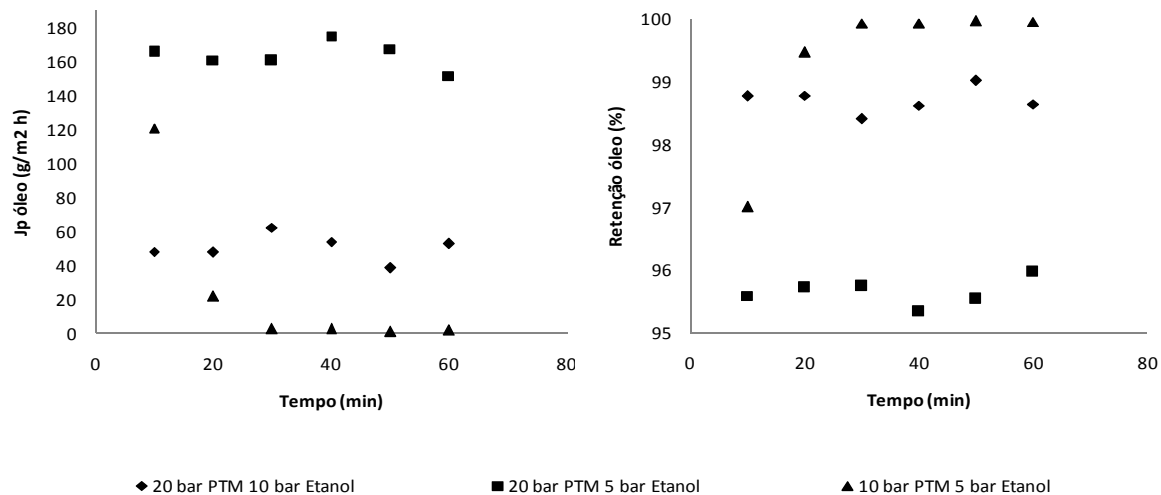


Figura 5. Fluxos e retenções de óleo para membrana Sepa GM (4 kDa): razão óleo/GLP na alimentação de 1:3 (m/m).



## 2.2.2 Membrana Sepa GH – 1kDa

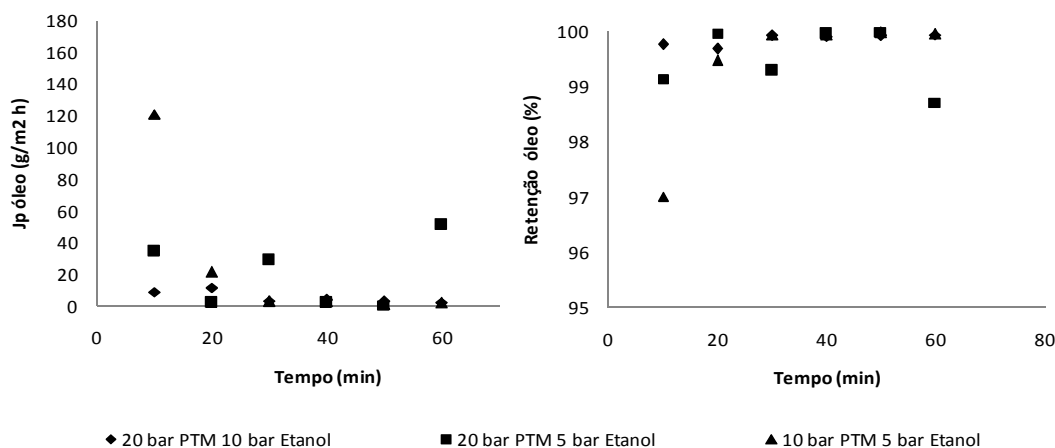


Figura 6. Fluxos e retenções de óleo para a membrana Sepa GH (1 kDa): razão óleo/GLP na alimentação de 1:3 (m/m).

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

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

## 2.2.3 Membranas Sepa HL (98% MgSO<sub>4</sub>) e Sepa DK (98% MgSO<sub>4</sub>)

A Figura 7 apresenta os resultados de fluxo e retenção para as membranas Sepa HL e Sepa DK. Observa-se que novamente a membrana Sepa HL apresentou os maiores fluxos. A mistura de gases do novo solvente pode ter favorecido o inchamento ou plastificação da membrana, aumentando o fluxo e diminuindo a retenção. O aumento da pressão de alimentação neste caso, levou à diminuição do fluxo, provavelmente pela intensificação dos fenômenos de polarização e incrustação.

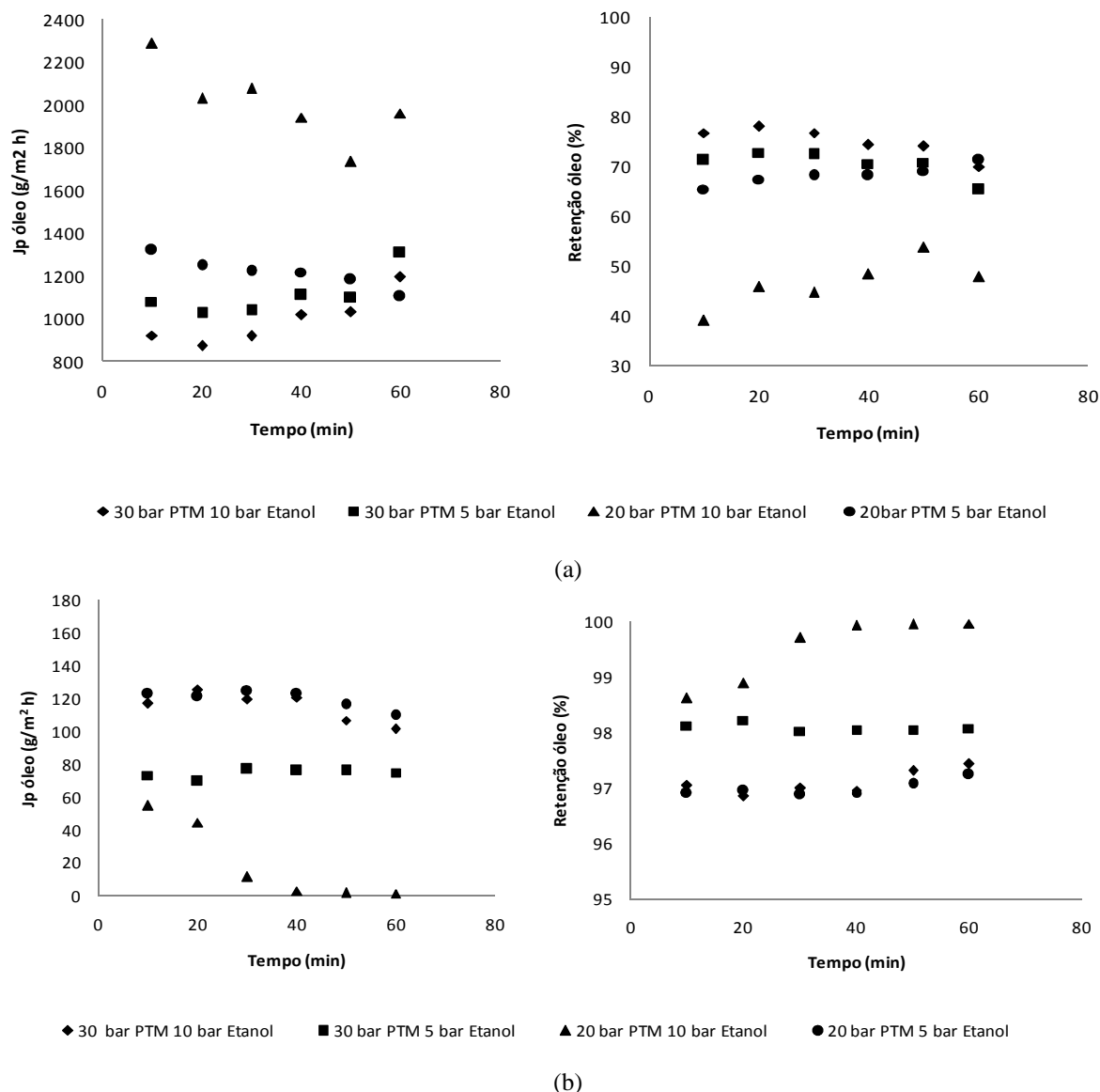


Figura 7. Fluxos e retenções de óleo para a membrana (a) Sepa HL e (b) Sepa DK. Razão óleo/GLP na alimentação de 1:3 (m/m).

SPRICIGO *et al.* (2001) o fluxo do permeado de CO<sub>2</sub> apresenta uma relação linear com a pressão transmembrana aplicada. A permeabilidade média da membrana osmose reversa de acetato de celulose (CF) com pressão de 12MPa e nas temperaturas de 23, 40 e 50°C foi de 32,087 kg/h/m<sup>2</sup>/MPa. A retenção média do óleo essencial pela membrana foi de 96,4% e não foi afetado significativamente por nenhuma das variáveis de processo. O fluxo de CO<sub>2</sub> foi linearmente proporcional à pressão transmembrana aplicada e diminuiu com a concentração de óleo essencial e o fluxo da alimentação aumentado. A membrana apresentou boa permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e resistiu bem às condições severas de pressão aplicada.

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

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

A Tabela 4 apresenta um resumo dos resultados de permeação utilizando GLP como solvente. Os resultados mostram que com as menores PTM foram obtidos os melhores valores de fluxo de óleo para a maioria das condições testadas. Este efeito pode estar relacionado aos fenômenos da polarização de concentração e a incrustação.

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

Tabela 4. Retenção de óleo e fluxos de permeados de óleo de soja /GLP: razão de alimentação de 1:3 (m/m).

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

### 3 CONCLUSÃO

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

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

Entre todas as membranas testadas as que conduziram aos melhores resultados com pré tratamento em etanol e com GLP foram a membrana Sepa GM 4 kDa que apresentou uma melhor retenção de óleo de 95,6 a 99,4% livre de GLP, e fluxo de óleo de 25,2 a 163,6 (g/m<sup>2</sup>h), e a membrana Sepa DK que apresentou boa retenção de óleo 87,8 a 99,5% e fluxo de óleo de 19,6 a 458,8 (g/m<sup>2</sup>h).

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

## REFERÊNCIAS

- ARAKIA ,M.S.; COUTINHO, C. M.; GONÇALVES, L. A.G.; VIOTTO, L. A. *Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane*. Separation and Purification Technology p. 13–21. 2010.
- BASSO, R.C. *Estudo do processo de limpeza de membrana cerâmica e obtenção de lecitina de soja por ultrafiltração seguida de diafiltração*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP Campinas, 2007.
- CARLSON, L. H. C.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. *Separation of d-limonene from supercritical CO<sub>2</sub> by means of membranes*. Journal of Supercritical Fluids. p. 143–147. 2005.
- CAVALETT, O. *Análise do ciclo de vida da soja*. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2008.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). *Acompanhamento de safra brasileira: grãos, Terceiro levantamento*. dezembro 2010 / Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília : Conab, 2010.
- COUTINHO, C. M.; CHIU, M. C.; BASSO, R. C.; RIBEIRO, A. P. B.; GONÇALVES, L. A. G.; VIOTTO, L. A. *State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review*. Food Research International v.42. p. 536 – 550. 2009.
- MANJULA, S.; NABETANI, H.; SUBRAMANIAN, R. *Flux behavior in a hydrophobic dense membrane with undiluted and hexane-diluted vegetable oils*. Journal of Membrane Science, v. 366, p.43–47. 2011.
- MOURA, J.M.L.N; GONÇALVES, L.A.G.; SARMENTO, L.A.V.; PETRUS, J.C.C. *Purification of structured lipids using SCCO<sub>2</sub> and membrane process*. Journal of Membrane Science v. 299, p. 138–145. 2007.

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

PAOLUCCI-JEANJEAN, D., RIOS, G.M., SARRADE S. *Membrane Technologies and Supercritical Fluids: Recent Advances*. in: PABBY, A. K.; RIZVI, S. S.H.; SASTRE, A. M.. Handbook of membrane separations : chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications. CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.

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

POMIER, E.; GALY, J.; PAOLUCCI-JEANJEAN, D.; PINA, M.; SARRADE, S.; RIOS, G.M. *A new reactor design combining enzyme, membrane and SC CO<sub>2</sub>: application to castor oil modification*. Journal of Membrane Science. v. 249. p. 127–132. 2005.

POMIER, E.; DELEBECQUE, N.; PAOLUCCI-JEANJEAN, D.; PINA, M.; SARRADE, S.; RIOS, G.M. *Effect of working conditions on vegetable oil transformation in an enzymatic reactor combining membrane and supercritical CO<sub>2</sub>*. Journal of Supercritical Fluids. v. 41. p. 380–385. 2007.

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

SARMENTO, L.A.V.; SPRICIGO, C.B.; PETRUS, J.C. C.; CARLSON, L.H.C.; MACHADO, R. A.F. *Performance of reverse osmosis membranes in the separation of supercritical CO<sub>2</sub> and essential oils*. Journal of Membrane Science. v. 237 p. 71–76. 2004

SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M. *Processing of Agricultural Fats and Technology Oils using Membrane*. Journal of Food Engineering v. 30. p. 1 – 41, 1996.

SPRICIGO, C. B.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F.; CARLSON, L. H. C.; PETRUS, J. C. C. *Separation of nutmeg essential oil and dense CO<sub>2</sub> with a cellulose acetate reverse osmosis membrane*. Journal of Membrane Science. v. 188. p. 173–179, 2001.

TRES, M.V.; MOHR, S.; CORAZZA, M. L.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J. Vladimir. *Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes*. Journal of Membrane Science, V. 333. p. 141–146, 2009.

TRES, M. V.; FERRAZ, H.C.; DALLAGO, R. M.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J. Vladimir. *Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation*. Journal of Membrane Science p. 495–500. 2010.