

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MAYCON APARECIDO DE MORAIS MEIRA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS COM MEMBRANAS NO TRATAMENTO DO
RESÍDUO DA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA PARA A RECUPERAÇÃO
DE COMPOSTOS BIOATIVOS**

APUCARANA

2024

MAYCON APARECIDO DE MORAIS MEIRA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS COM MEMBRANAS NO TRATAMENTO DO
RESÍDUO DA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA PARA A RECUPERAÇÃO
DE COMPOSTOS BIOATIVOS**

**Application of processes with membranes in the treatment of the waste from
the deodorization of soybean oil for the recovery of biocomposes**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Maria Carolina Sérgi Gomes
Coorientadora: Profa. Dra. Caroline Casagrande Sipoli

APUCARANA

2024



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MAYCON APARECIDO DE MORAIS MEIRA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS COM MEMBRANAS NO TRATAMENTO DO
RESÍDUO DA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA PARA A RECUPERAÇÃO
DE COMPOSTOS BIOATIVOS**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Maria Carolina Sérgi Gomes
Coorientadora: Profa. Dra. Caroline Casagrande Sipoli

Data de aprovação: 16/setembro/2024

Profa. Maria Carolina Sérgi Gomes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Caroline Casagrande Sipoli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Leila Denise Fiorentin Ferrari, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Profa. Milena Martins Andrade, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Wardleison Martins Moreira, Doutorado – Universidade Estadual de Maringá

Profa. Juliana Guerra Sgorlon, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

APUCARANA

2024

Dedico este trabalho aos meus pais por todo suporte financeiro e emocional ao longo de toda trajetória acadêmica, e principalmente à minha avó materna Yolanda (*in memoriam*) que sempre foi uma base para que esses sonhos pudessem ser alcançados.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, aos santos, aos guias espirituais e aos anjos que iluminam todos os meus caminhos diante de todas as adversidades e tomadas de decisões.

Aos meus pais, Simone e Claudio, por serem meu suporte emocional e financeiro durante muitos anos.

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Maria Carolina Sérgi Gomes pela orientação nesta trajetória, a Profa. Dra. Rubia Michele Suzuki pela disponibilidade e interesse em estar envolvida no projeto e, também, a minha coorientadora Profa. Dra. Caroline Casagrande Sipoli pelo auxílio.

Um agradecimento aos meus colegas do mestrado por todo o convívio e trocas ao longo das disciplinas, em especial à Aniely Cristina Souza.

Agradeço a disponibilidade dos laboratórios, especialmente ao LAMAP do Campus Apucarana - UTFPR.

Agradeço em especial à Biblioteca pela assistência e disposição em relação ao desenvolvimento do trabalho escrito.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Quando você recuperar ou descobrir algo que nutre sua alma e traz alegria, cuide-se o suficiente para dar espaço para isso em sua vida.”

(Bolen)

RESUMO

No refino do óleo de soja, a maioria dos compostos bioativos estão concentrados em subprodutos intermediários e correntes residuais. Em particular, o destilado desodorizado do óleo de soja (DDOS), obtido na etapa de desodorização do óleo, é uma fonte rica em substâncias com valor comercial, incluindo ácidos graxos, fitoesteróis, tocoferóis, esqualeno e glicerídeos. O esqualeno é um hidrocarboneto com aplicações diversas, dentre elas na preparação de cosméticos, por ser hidratante e antioxidante, e na biossíntese de colesterol. Originalmente, era obtido para fins comerciais, principalmente a partir do óleo de fígado de alguns tubarões de águas profundas. No entanto, devido às preocupações ambientais, incluindo a proteção da vida marinha, a extração de esqualeno a partir de fontes vegetais é de grande interesse. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a recuperação e concentração de compostos bioativos do DDOS, especificamente o esqualeno, utilizando o processo de filtração com membranas poliméricas. Inicialmente, o DDOS foi caracterizado em termos de densidade, índice de acidez, índice de saponificação e quantidade de sabões. Na sequência, foram realizados ensaios de microfiltração, com membrana polimérica de polietersulfona (PES) de 0,22 μm caracterizada em termos de permeabilidade hidráulica, em um módulo de filtração frontal em escala de bancada. Na primeira etapa foi avaliada a influência da saponificação como pré-tratamento, utilizando diferentes concentrações de KOH (0, 10 e 20%) em duas pressões de operação (0,5 e 1,0 bar). Na segunda etapa, foi utilizado um processo combinado de centrifugação e microfiltração, utilizando a melhor concentração de KOH (20%), nas mesmas pressões de operação citadas acima. O desempenho do processo foi avaliado em termos de fluxo permeado, seletividade da membrana em relação ao esqualano e remoção da quantidade de sabões. A partir dos resultados, observou-se que para uma mesma concentração de KOH no pré-tratamento, o aumento da pressão causou uma redução da retenção, indicando a permeação dos compostos indesejáveis através da membrana. Por outro lado, para uma mesma pressão, o aumento da concentração de KOH proporcionou o aumento da concentração de esqualano no permeado, provavelmente em razão da maior produção de materiais saponificáveis que favorecem a formação de uma fase que é retida pela membrana, proporcionando a concentração dos insaponificáveis, como o esqualano, no permeado. Os resultados obtidos demonstraram que a membrana utilizada apresenta seletividade ao esqualano e, na melhor condição utilizada (KOH 20% e pressão de 1,0 bar com processo combinado de centrifugação), houve uma concentração do composto no permeado de 174,03 mg 100 g amostra⁻¹, que é treze vezes maior do que no concentrado. Foi observado, também, que a centrifugação foi eficiente na remoção dos sabões, reduzindo a sua concentração na fase centrifugada que foi alimentada na membrana. Na avaliação do *fouling*, foi observada uma redução de fluxo com água na membrana de 59,8% após o ciclo de limpeza aplicado, indicando a ocorrência de entupimento. Os resultados indicam o potencial de utilização de processos com membranas como alternativa na obtenção de esqualeno, combinando processos de separação, como a centrifugação, para uma maior eficácia do processo.

Palavras-chave: microfiltração; compostos bioativos; destilado da desodorização de óleo de soja; esqualeno; membranas poliméricas.

ABSTRACT

In soybean oil refining, most bioactive compounds are concentrated in intermediate by-products and waste streams. In particular, deodorized soybean oil distillate (DDOS), obtained during the oil deodorization stage, is a rich source of commercially valuable substances, including fatty acids, phytosterols, tocopherols, squalene and glycerides. Squalene is a hydrocarbon with diverse applications, including in the preparation of cosmetics, as it is moisturizing and antioxidant, and in the biosynthesis of cholesterol. Originally, it was obtained for commercial purposes, mainly from the liver oil of some deep-water sharks. However, due to environmental concerns, including the protection of marine life, the extraction of squalene from plant sources is of great interest. In this context, this work aims to recover and concentrate bioactive compounds from DDOS, specifically squalene, using the polymer membrane filtration process. Initially, the DDOS was characterized in terms of density, acidity index, saponification index and amount of soaps. Microfiltration tests were then carried out with a 0.22 μm polystersulfone polymer membrane (PES), characterized in terms of hydraulic permeability, in a bench-scale frontal filtration module. In the first stage, the influence of saponification as a pre-treatment was evaluated, using different concentrations of KOH (0, 10 and 20%) at two operating pressures (0.5 and 1.0 bar). In the second stage, a combined centrifugation and microfiltration process was used, using the best concentration of KOH (20%), at the same operating pressures mentioned above. The performance of the process was evaluated in terms of permeate flow, selectivity of the membrane in relation to squalene and removal of the amount of soaps. From the results, it was observed that for the same concentration of KOH in the pre-treatment, increasing the pressure caused a reduction in retention, indicating the permeation of undesirable compounds through the membrane. On the other hand, for the same pressure, increasing the concentration of KOH led to an increase in the concentration of squalene in the permeate, probably due to the greater production of saponifiable materials which favor the formation of a phase that is retained by the membrane, leading to the concentration of unsaponifiables, such as squalene, in the permeate. The results obtained showed that the membrane used is selective to squalene and, in the best condition used (20% KOH and 1.0 bar pressure with a combined centrifugation process), there was a concentration of the compound in the permeate of $174.03 \text{ mg } 100 \text{ g sample}^{-1}$, which is thirteen times higher than in the concentrate. It was also observed that centrifugation was efficient in removing soaps, reducing their concentration in the centrifuged phase that was fed into the membrane. In the fouling evaluation, a 59.8% reduction in water flow through the membrane was observed after the cleaning cycle applied, indicating that fouling had occurred. The results indicate the potential for using membrane processes as an alternative for obtaining squalene, combining separation processes such as centrifugation for greater process efficiency.

Keywords: microfiltration; bioactive compounds; soybean oil deodorization distillate; squalene; polymeric membranes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas moleculares de terpenos	17
Figura 2 - Estrutura molecular do esqualano e esqualeno	19
Figura 3 - Esquema de funcionamento de filtração de uma membrana	22
Figura 4 - Representação da seção transversal de membranas com diferentes morfologias	24
Figura 5 - Influência de <i>fouling</i> e polarização de concentração no fluxo permeado	28
Figura 6 - Esquema sequencial das etapas do processo de separação	34
Figura 7 - Esquema da unidade experimental de filtração frontal com membranas poliméricas	36
Figura 8 - Aspecto visual da membrana PES 0,22 µm	37
Figura 9 - Esquema sequencial das etapas do processo combinado	39
Figura 10 - Fluxos permeados nas três pressões diferentes	43
Figura 11 - Permeabilidade hidráulica da membrana	44
Figura 12 - Fluxo permeado em função do tempo na microfiltração do DDOS e das misturas oleosas saponificadas. P - 0,5 bar.	45
Figura 13 - Aspecto visual do permeado (A) e concentrado (B). KOH 10% e P - 0,5 bar.	47
Figura 14 - Aspecto visual do permeado (A) e concentrado (B). KOH 20% e P - 0,5 bar.	47
Figura 15 - Fluxo permeado em função do tempo na microfiltração do DDOS com KOH 20%	48
Figura 16 - Fluxo permeado em função do tempo na microfiltração do DDOS. KOH 20% e P - 0,5 e 1,0 bar com centrifugação.	50
Figura 17 - Seletividade dos processos sem e com centrifugação	52
Figura 18 - Aspectos visuais do resíduo (A), saponificado (B), centrifugado (C), fase pesada (D), permeado (E) e concentrado (F). KOH 20% e P - 1,0 bar com centrifugação.	53
Figura 19 - Efeito do <i>fouling</i> e ciclo de recuperação	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Volume de solução KOH 0,6 M (%) utilizada como pré-tratamento para os ensaios de microfiltração	33
Tabela 2 - Pressão exercida nos ensaios de microfiltração para cada % em volume de solução de KOH 0,6 M	38
Tabela 3 - Resultados da caracterização físico-química do DDOS.....	42
Tabela 4 - Resultados de permeabilidade hidráulica da membrana PES 0,22 µm	43
Tabela 5 - Resultados dos ensaios de microfiltração avaliando a influência do pré-tratamento por saponificação.....	46
Tabela 6 - Resultados dos ensaios de microfiltração avaliando a influência da pressão.....	49
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de microfiltração avaliando a influência da pressão com centrifugação intermediária	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
AOCS	American Oil Chemists' Society (Sociedade Americana dos Químicos de Óleo)
CG-FID	Cromatografia Gasosa por Detector de Ionização em Chamas
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DDOS	Destilado Desodorizado do Óleo de Soja
HPLC	High-performance liquid chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
IA	Índice de Acidez
IEA	Instituto de Economia Agrícola
IS	Índice de Saponificação
ISC	Índice de Saponificação Corrigido
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrila
PE	Polietileno
PES	Polietersulfona
PP	Polipropileno
PPGEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1	Compostos bioativos	16
2.1.1	Esqualeno/esqualano	17
<u>2.1.1.1</u>	<u>Definições, formas de obtenção e identificação</u>	<u>17</u>
<u>2.1.1.2</u>	<u>Aplicações</u>	<u>20</u>
2.2	Separação com membranas	21
2.2.1	Tipos de membranas e seus materiais	23
2.2.2	Fatores que influenciam o fluxo permeado e a seletividade	25
2.2.3	Aplicação de membranas no tratamento de resíduos (oleosos ou não oleosos) e/ou recuperação de compostos bioativos.....	29
3	OBJETIVOS	31
3.1	Objetivo geral.....	31
3.2	Objetivos específicos.....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Materiais	32
4.2	Caracterização físico-química do DDOS	32
4.2.1	Densidade	32
4.2.2	Índice de acidez.....	32
4.2.3	Índice de saponificação	32
4.3	Pré-tratamento do DDOS para a alimentação no módulo de membrana - Saponificação.....	32
4.4	Processo de separação por membranas.....	34
4.4.1	Caracterização da membrana	34
<u>4.4.1.1</u>	<u>Permeabilidade hidráulica</u>	<u>34</u>
4.4.2	Módulo de membranas	35
4.4.3	Ensaio de microfiltração.....	37
4.5	Identificação e quantificação do esqualano.....	38
4.6	Processo combinado de centrifugação e separação por membranas 39	
4.6.1	Quantificação de sabões	39
4.7	Limpeza das membranas	40
4.8	Desempenho do processo de microfiltração	40
4.8.1	Fluxo permeado e seletividade.....	40

4.8.2	Recuperação do fluxo permeado.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Caracterização físico-química do DDOS	42
5.2	Caracterização da membrana	43
5.2.1	Permeabilidade hidráulica	43
5.3	Desempenho do processo de microfiltração	45
5.3.1	Avaliação da influência do pré-tratamento por saponificação	45
5.3.2	Avaliação da influência da pressão	48
5.3.3	Avaliação do processo combinado de centrifugação e separação por membranas	49
5.4	Limpeza da membrana e recuperação do fluxo permeado.....	53
6	CONCLUSÕES	55
	REFERÊNCIAS	57
	ANEXO A – Metodologia para a determinação do índice de acidez (modificada)	62
	ANEXO B – Metodologia para a determinação do índice de saponificação (modificada)	64
	ANEXO C – Metodologia para a determinação da quantidade de sabões (modificada)	66

1 INTRODUÇÃO

Devido ao distanciamento físico causado pela pandemia de COVID-19, as pessoas modificaram uma série de comportamentos, incluindo adotar novos hábitos de cuidado com o corpo e se preocupar mais com sua saúde e bem-estar. Assim, aumentou a adesão ao cuidado com a pele. De janeiro a maio de 2020, as vendas de máscaras faciais cresceram 92,8% em comparação com 2019, enquanto os hidratantes faciais cresceram 8,3% e os cosméticos antirrugas/sinais/idade cresceram 14,7% (ABIHPEC, 2020). De acordo com os dados divulgados pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), entre janeiro e setembro de 2022, este setor registrou um aumento de 8,5% na produção do setor. Dados mais atuais do panorama do setor apontam o cuidado com a pele como a oitava maior categoria procurada pelos consumidores no Brasil, contribuindo para que o país seja o quarto maior mercado consumidor, com um consumo equivalente a US\$ 26.880 (em milhões), o que representa 5% dos valores totais de consumo mundial, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Japão (ABIHPEC, 2022).

O aumento do movimento de cuidados com a pele permite que os consumidores utilizem uma variedade de produtos que contenham compostos bioativos; dentre eles, óleos hidratantes com atividade antioxidante como o esqualeno. O esqualeno ($C_{30}H_{50}$) é um hidrocarboneto poli-insaturado encontrado em certos óleos de peixe, principalmente em quantidades elevadas em óleo de fígado de tubarão, e também em alguns óleos vegetais, como o de oliva e até mesmo na cana-de-açúcar, em quantidades relativamente menores. O sebo humano também contém 13% de esqualeno como um dos seus principais constituintes. Devido à sua maior estabilidade em relação ao esqualeno, que é facilmente oxidado, o esqualano, derivado saturado do esqualeno, também é encontrado nestas fontes e é usado em dermocosméticos. (Kim; Karadeniz, 2012).

Foram relatadas, do esqualeno proveniente da extração do óleo de fígado de tubarão, atividades anticancerígenas, antioxidantes, transportadoras de fármacos, desintoxicantes, hidratantes da pele e emolientes, despertando o interesse das indústrias nutracêutica e farmacêutica para utilizações práticas e clínicas do composto (Kim; Karadeniz, 2012).

Além de fontes de obtenção do esqualeno como óleo de fígado de tubarões, os destilados desodorizados obtidos do refino de óleos, sejam estes, de girassol, soja, milho, palma, linhaça, são excelentes fontes de recuperação de compostos bioativos, tendo em sua composição em peso os ácidos graxos (30 a 60%), tocoferóis (1 a 20%), hidrocarbonetos (10 a 30%, principalmente esqualeno), esteróis e ésteres de esteróis (10 a 30%), e glicerídeos (10 a 20%, principalmente mono e diglicerídeos) (Moreira; Baltanás, 2001a, Moreira; Baltanás, 2001b).

No contexto do destilado desodorizado do óleo de soja (DDOS), dados do Instituto de Economia Agrícola (IEA) apontam que o óleo de soja ocupa a segunda colocação no *ranking* da produção e da oferta entre os óleos vegetais no mercado mundial com participação de 27% do total (Zeferino; Ramos, 2023). Dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) revelam que a estimativa de produção de soja no país na safra 2023/24 é de 146,52 milhões de toneladas (CONAB, 2024).

Além destes levantamentos, a utilização deste subproduto do processamento do óleo de soja, o DDOS, rico em compostos bioativos, contribui para as metas dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 12, que visa mudar os padrões de consumo e produção a fim de obter um desenvolvimento econômico e social sustentável, transparecendo e responsabilizando os consumidores de recursos naturais como ferramentas chave para o alcance de padrões mais sustentáveis de produção e consumo (Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, 2024).

Dadas as fontes de obtenção dos destilados desodorizados, é de interesse explorar os métodos de recuperação dos compostos presentes nos mesmos. Sendo assim, no tratamento do DDOS para a recuperação dos compostos bioativos foi aplicado no processo de separação por membranas. Na literatura, são reportados trabalhos utilizando membranas no tratamento de óleos, como a utilização de membranas de separação autolimpantes para o tratamento de águas residuais contendo óleo (Lu *et al.*, 2024), e integração de processo com membranas em escala piloto para o pré-tratamento e dessolventização da micela de hexano e óleo de soja (Subramanian *et al.*, 2024). Os processos com membranas também têm sido empregados na recuperação de compostos bioativos a partir de óleos, como ultrafiltração resistente aos solventes para recuperar compostos bioativos de extratos úmidos de bagaço de azeitona (Sánchez-Arévalo *et al.*, 2023); exploração da extração dos compostos bioativos dos resíduos bifásicos do lagar de azeite e posterior

purificação por ultrafiltração (Sánchez-Arévalo *et al.*, 2022). No entanto, não foram encontrados trabalhos de recuperação de compostos bioativos a partir de DDOS utilizando membranas.

Diante deste contexto, este trabalho teve como objetivo principal obter compostos bioativos a partir do destilado desodorizado do óleo de soja, especificamente o esqualeno, utilizando um processo de filtração com membranas poliméricas.

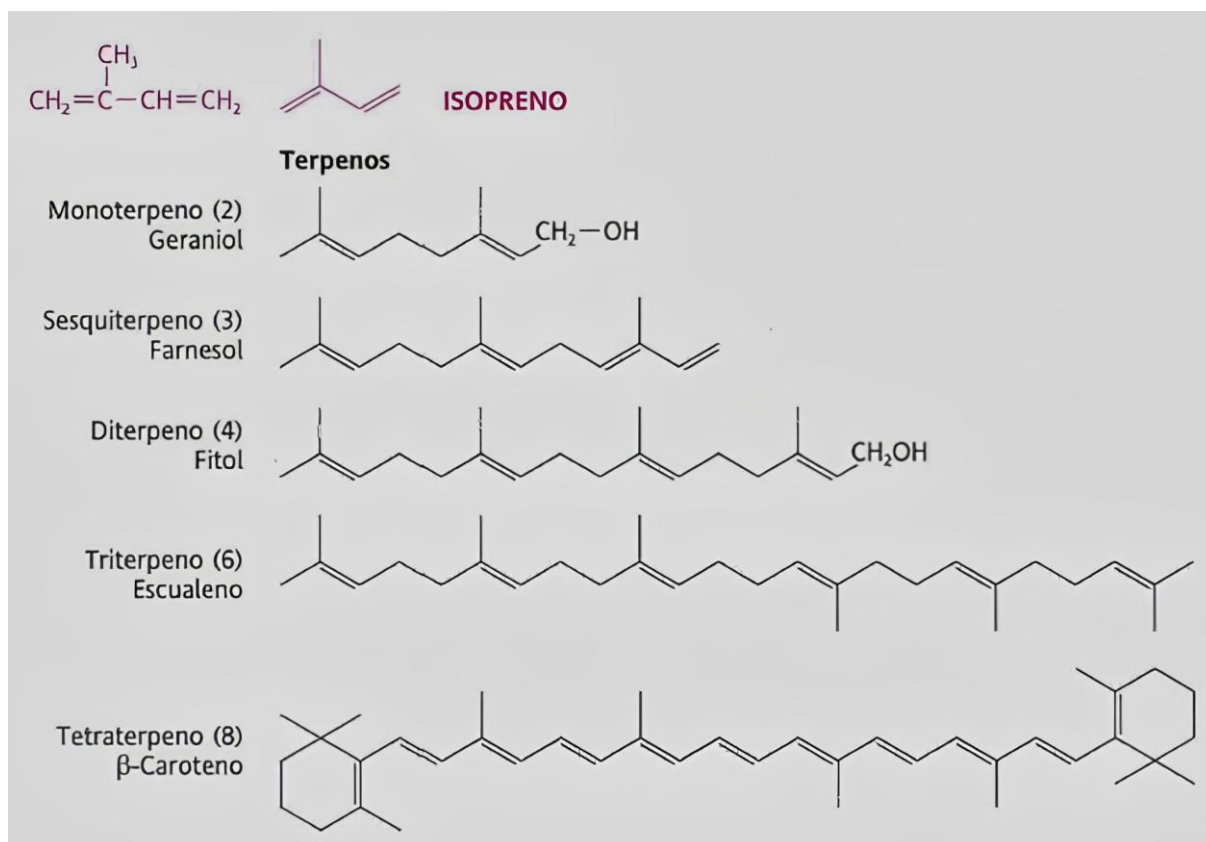
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compostos bioativos

Os compostos bioativos são classificados em essenciais e não essenciais, e que estão presentes na natureza, fazendo parte da cadeia alimentar, com efeito na saúde humana. Um dos compostos mais estudados são os antioxidantes, cuja maior ingestão pode diminuir o risco de doenças crônicas, como o câncer e doenças cardiovasculares (Biesalski *et al.*, 2009).

Entre os compostos bioativos com atividades antioxidantes, estão os terpenóides ou terpenos, que são um grupo de moléculas com caráter lipofílico, classificados de acordo com o número de unidades de isopreno e átomos de carbono, identificados pela notação isopreno:átomos de carbono, como por exemplo, monoterpenos (2:10), sesquiterpenos (3:15), diterpenos (4:20), sesterpenos (5:25), triterpenos (6:30), tetraterpenos (8:40), podendo ser lipofílicos ou hidrofílicos, voláteis ou não voláteis, cíclicos ou acíclicos. Há exemplos de triterpenos como o esqualeno, a cefalosporina e o lanosterol, considerados substâncias medicinais muito importantes (Reddy; Couvreur, 2009). A Figura 1 apresenta as diferentes estruturas moleculares de terpenos (Feduchi *et al.*, 2010).

Figura 1 - Estruturas moleculares de terpenos

Fonte: Feduchi *et al.*, (2010)

Vários terpenos têm demonstrado possuir propriedades farmacológicas, com atividades antimicrobianas, antiparasitárias, antivirais, anti-hiperglicêmicas, anti-inflamatórias e anticancerígenas. O esqualeno é um terpeno e tem um potencial de aplicação na administração de medicamentos, sendo considerado um carreador de fármacos e genes (Reddy; Couvreur, 2009).

2.1.1 Esqualeno/esqualano

2.1.1.1 Definições, formas de obtenção e identificação

O esqualeno ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}$), um hidrocarboneto triterpeno natural, é responsável pela síntese de fitoesterol ou colesterol em plantas, animais e seres humanos (Reddy; Couvreur, 2009). Atua como um intermediário para a síntese de diversos metabólitos secundários, desempenhando funções vitais nas células dos organismos (Ghimire *et al.*, 2016). O esqualeno possui efeitos antioxidantes e anticancerígenos na saúde humana, diminuindo as doenças cardiovasculares, melhorando o sistema

imunológico. A aplicação como adjuvante de medicamentos recebeu muita atenção (Gopakumar, 2012; Gohil *et al.*, 2019). É utilizado também como aditivo, nutracêutico ou suplemento na indústria alimentar e cosmética (Narayan Bhilwade *et al.*, 2010; Popa *et al.*, 2015).

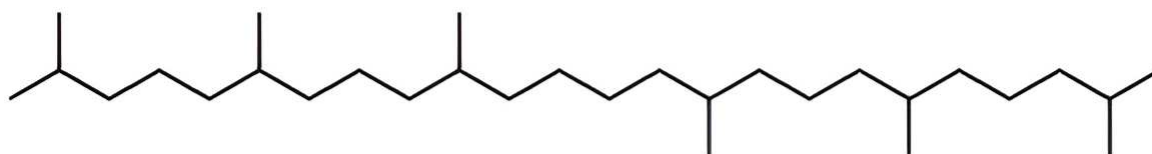
A principal fonte comercial de esqualeno era o fígado de animais marinhos, como os tubarões de profundidade, cujo teor de esqualeno foi registrado como sendo de 79% do óleo total (Lozano-Grande *et al.*, 2018). O esqualeno é considerado um constituinte essencial dos animais de águas profundas para sobreviverem no ambiente salino de alta pressão e deficiente em oxigênio do mar (Lozano-Grande *et al.*, 2018). No entanto, a utilização destes animais marinhos é restrita para a extração de esqualeno, de acordo com os regulamentos de proteção dos animais. Ao mesmo tempo, a presença de poluentes orgânicos pode causar doenças mortais, o câncer. Portanto, é iminente explorar novas fontes naturais de origem vegetal (Turchini *et al.*, 2010).

A quantidade de esqualeno nas plantas é específica da linhagem, que também varia entre os tecidos e as condições de crescimento (Lozano-Grande *et al.*, 2018). Uma visão geral da literatura mostra que algumas fontes vegetais de esqualeno são o óleo de soja (9,9 mg 100 g⁻¹), o óleo de uva (19,1 mg 100 g⁻¹), o azeite (564 mg 100 g⁻¹) e as sementes de *Amaranthus* (5942 mg 100 g⁻¹) (Toderich *et al.*, 2020).

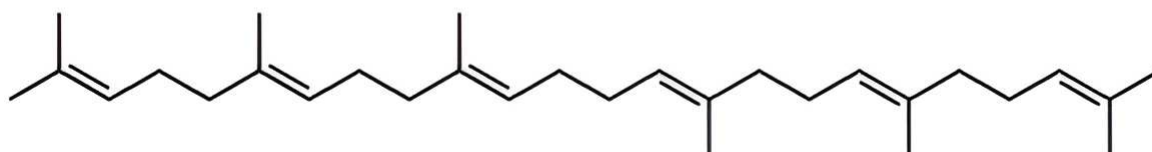
O esqualano é o derivado saturado do esqualeno, apresentando uma maior estabilidade nas aplicações nutracêuticas e farmacêuticas do que o esqualeno.

A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do esqualano e esqualeno.

Figura 2 - Estrutura molecular do esqualano e esqualeno



a) Esqualano



b) Esqualeno

Fonte: Cosmetic Innovation (2018)

A descoberta de fontes de obtenção do esqualeno possibilitou estudo dos métodos de extração do mesmo. Há estudos que mostram um método de extração e isolamento de esqualeno de óleo utilizando nanopartículas magnéticas (MNPs). No estudo realizado por Hataminia *et al.*, 2018, o esqualeno proveniente do óleo das sementes de abóbora foi extraído em duas etapas – separação dos ácidos graxos (FAs) por uma adsorção hidrotérmica nas nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (MNPs) e extração por solventes em diferentes temperaturas. Na primeira etapa, foi aplicada a modelagem por redes neurais para prever os melhores parâmetros para a obtenção de um esqualeno com pureza mais elevada. Na segunda etapa, a pureza do esqualeno foi estimada em 93% com uma porcentagem de recuperação de 83,24%. O efeito de inibição do esqualeno extraído na angiogênese em membrana corioalantóica mostrou que o esqualeno extraído do óleo de sementes de abóbora tinha um efeito significativo na inibição da angiogênese na membrana corioalantóica do embrião de galinha, onde este processo produziu dois produtos importantes, o esqualeno de elevada pureza e MNPs revestidas com FAs.

Com o objetivo de obter esqualeno de elevado valor agregado a partir do DDOS, Yang *et al.*, (2019) avaliaram a combinação de resinas adsorventes macroporosas (MARs) e a destilação por evaporação em película fina (TFECD). Cinco

tipos de resinas (X-5, D-101, D4020, DM301 e AB-8) foram utilizados pela primeira vez para avaliar as propriedades de adsorção/dessorção do esqualeno. A pureza do esqualeno aumentou de 7,5 para 82,5%, com uma recuperação de até 88,5% após a separação na coluna D101. A amostra refinada com resina foi diretamente submetida a purificação por TFECD. Sob parâmetros de processo otimizados, o produto final com pureza de 98,5% e recuperação de 76,5% foi confirmado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Especialmente para obter esqualeno do DDOS (resíduo oleoso), há uma certa dificuldade em separar os seguintes pares de compostos: tocoferol-esqualeno, tocoferol-ácidos graxos livres, tocoferol-esterol e esterol-esqualeno (Mendes; Uller; Pessoa, 2000; Mendes *et al.*, 2005). Para separar e/ou purificar estes componentes do DDOS, a literatura propõe métodos como a extração por solvente e cristalização (Lin; Koseoglu, 2003; Moreira; Baltanás, 2004), extração com dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) (Buczenko; De Oliveira; Von Meien, 2003), reação enzimática (Nagao *et al.*, 2005), processo de destilação molecular (Martins *et al.*, 2006), separação e purificação de esqualeno do DDOS por extração Soxhlet e cromatografia em coluna sílica-gel, respectivamente (Gunawan; Kasim; Ju, 2008).

Gunawan; Kasim; Ju, (2008) reportaram que a parte muito apolar do DDOS é constituída de esqualeno e ésteres de ácidos graxos, sendo estes, compostos insaponificáveis, ou seja, que não formam sabões em reações de saponificação, já a parte menos apolar contém ácidos graxos livres e triacilgliceróis, suscetíveis às reações de saponificação e, também, materiais insaponificáveis, como os fitoesteróis e tocoferóis. Diante disso, se faz necessário a aplicação de métodos de separação das fases saponificáveis e insaponificáveis.

Martini; Nerli; Malpiedi, (2022) utilizaram a saponificação associada à extração com micelas como forma de pré-tratamento no processo de separação destas fases, onde foram utilizados uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,6 M e etanol (C₂H₆O) adicionados na mistura oleosa de DDOS em banho-maria com agitação mecânica.

2.1.1.2 Aplicações

Há diversas aplicações do esqualeno, como adicionado a uma emulsão cosmética, tem a propriedade única de aumentar a penetrabilidade dos polifenóis e

de outros ativos antioxidantes na pele, sendo um veículo eficiente no seu transporte nas camadas da epiderme, ao mesmo tempo que aumenta o tempo de retenção na pele, amplificando assim a sua ação específica (Oliveira *et al.*, 2022).

Na indústria farmacêutica, o esqualeno é atualmente utilizado como veículo de entrega de medicamentos devido à sua capacidade de penetrar na membrana celular. Considerando que a indústria dermocosmética visa o mesmo alvo, a entrega de ativos para além da camada externa da epiderme até às camadas mais profundas da pele pode ser uma área de interesse no desenvolvimento ou inovação de novos ativos cosméticos eficazes e pode influenciar positivamente a estrutura e a fisiologia da pele (Maxim *et al.*, 2024).

Há estudos na aplicação com nanopartículas à base de esqualeno para o tratamento de lesões ateroscleróticas ocasionadas pelo acúmulo de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) na parede dos vasos sanguíneos. Diversos sistemas nanoparticulados que utilizam lipoproteínas recombinantes foram desenvolvidos para atacar a placa aterosclerótica através de uma síntese de bioconjugação, onde o bioconjugado de esqualeno foi utilizado para avaliar a biodistribuição de nanopartículas à base de esqualeno. De fato, foi mostrado neste estudo que o esqualeno-rodamina (SQRho), pode acumular-se nas aortas de animais ateroscleróticos, e a avaliação histológica confirmou a presença de lesões ateroscleróticas e de bioconjugados SQRho nos locais das lesões (Brusini *et al.*, 2020).

Uma outra aplicação foi o efeito do esqualeno como substituto do glicerol nas propriedades morfológicas e de barreira do filme de gelatina da pele da carpa dourada (*Probarbus Jullieni*) (Moula Ali; Prodpran; Benjakul, 2019). Foram preparadas películas de gelatina utilizando glicerol e esqualeno, onde a incorporação de esqualeno reduziu o teor de umidade da película de gelatina ($p < 0,05$). Os filmes de esqualeno tiveram uma redução na permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao oxigênio, em comparação com o filme de glicerol ($p < 0,05$), indicando uma estabilidade na hidratação celular.

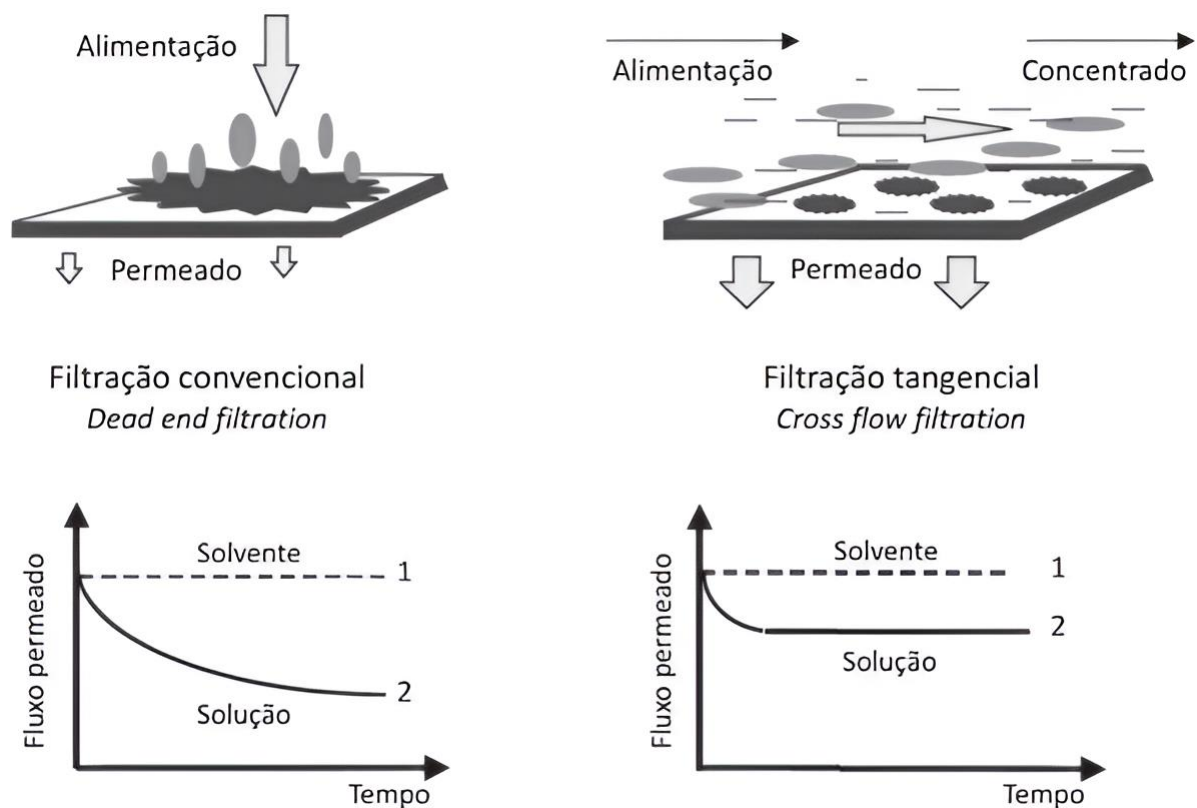
2.2 Separação com membranas

As membranas são barreiras que separam duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presente na fase

(Habert *et al.*, 1997), seja por meio da filtração com escoamento convencional ou tangencial. Na filtração convencional, a solução ou suspensão é pressionada contra a membrana e o solvente passa pela membrana e os solutos ou materiais em suspensão ficam retidos próximos à superfície da membrana. Na filtração tangencial, a alimentação escoa em paralelo à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado de forma transversal à membrana (Habert *et al.*, 2006).

Na Figura 3 é exemplificado o esquema de filtração convencional e tangencial de uma membrana.

Figura 3 - Esquema de funcionamento de filtração de uma membrana



Fonte: Habert *et al.*, (2006)

Há diversos parâmetros que influenciam um processo de separação por membrana, dentre eles, a força motriz, como o gradiente de pressão. O Quadro 1 abaixo apresenta diferentes técnicas de separação utilizando gradiente de pressão.

Quadro 1 - Processos de separação por membranas utilizando gradiente de pressão

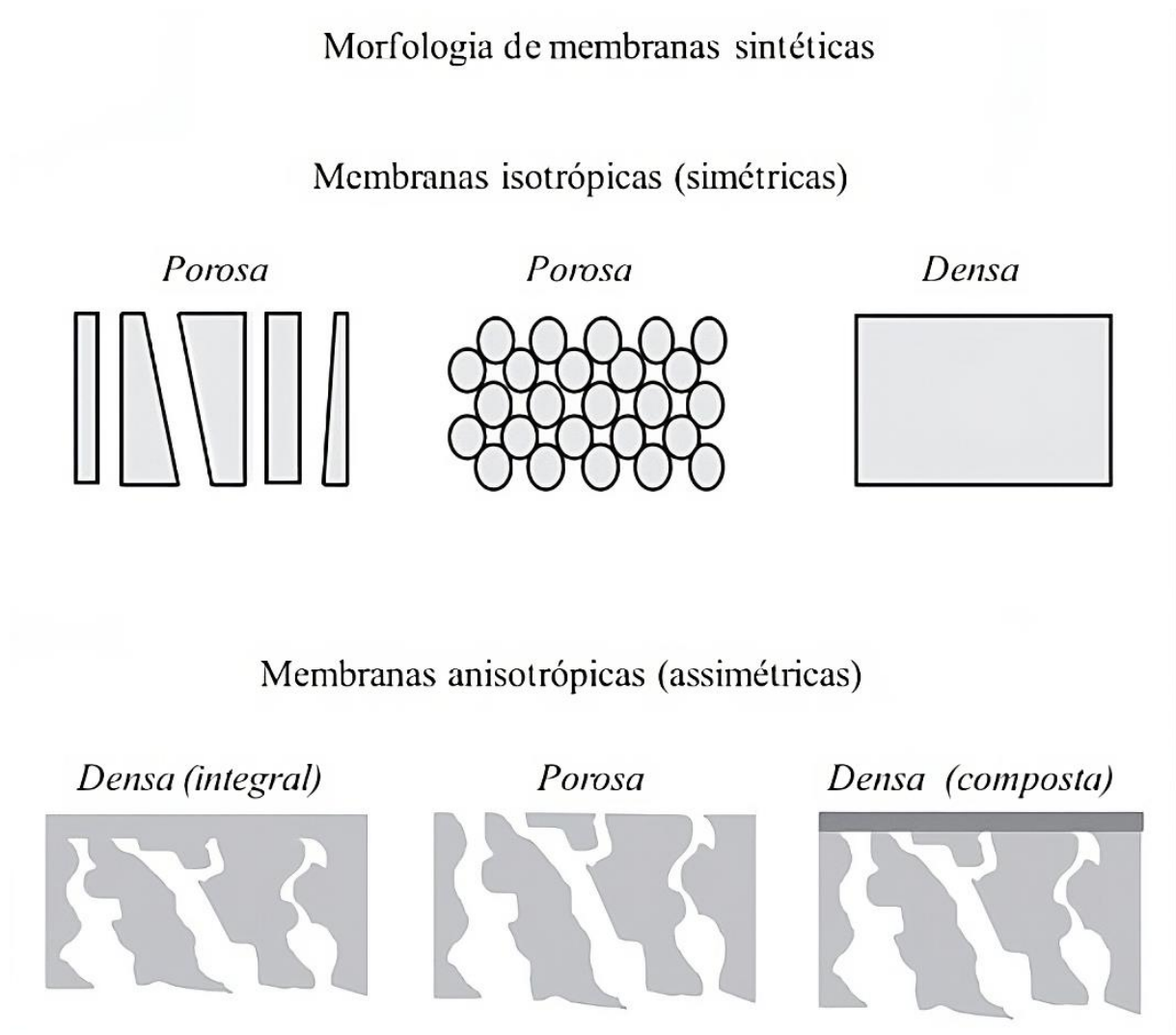
Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5-2 bar)	Material em suspensão, bactérias MM > 500.000 g/mol (0,01 μm)	Água e sólidos dissolvidos	• Esterilização bacteriana • Concentração de células • Oxigenação de sangue
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1-7 bar)	Coloides, macromoléculas MM > 5.000 g/mol	Água (solvente) e sais solúveis de baixa MM	• Fracionamento e concentração de proteínas • Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	ΔP (5-25 bar)	Moléculas com massa molar de valor médio (g/mol) 500 g/mol < MM < 2.000 g/mol	Água, sais e moléculas de baixa MM	• Purificação de enzimas • Concentração de biomoléculas • Biorreatores à membrana
Osmose inversa (OI)	ΔP (15-80 bar)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	• Dessalinização de águas • Concentração de antibióticos • Desmineralização de águas

Fonte: Habert *et al.*, (2006)

2.2.1 Tipos de membranas e seus materiais

As membranas sintéticas podem ser classificadas em densas e porosas, onde em sua maioria são feitas de materiais poliméricos com diferentes propriedades químicas e físicas (Habert *et al.*, 2006). A Figura 4 apresenta morfologias e a representação transversal mais comuns observadas em membranas sintéticas.

Figura 4 - Representação da seção transversal de membranas com diferentes morfologias



Fonte: Habert *et al.*, (2006)

Para membranas porosas, características como distribuição de tamanho de poro, tamanho médio de poro, porosidade superficial e espessura são parâmetros morfológicos relevantes. Parâmetros importantes para membranas densas são as propriedades físico-químicas dos polímeros utilizados e a espessura do filme polimérico. E membranas densas integrais são produzidas com um mesmo material, caso contrário, são denominadas de densas compostas. Independentemente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade e seletividade a gases e líquidos são aceitas como parâmetros característicos chave que determinam o desempenho adequado no processo (Habert *et al.*, 2006).

Alguns polímeros normalmente utilizados na tecnologia de membrana são polissulfona (PSF), polietersulfona (PES), poliacrilonitrila (PAN), poliamida (PA),

polietileno (PE) e polipropileno (PP). A seleção da membrana polimérica certa depende da aplicação e do nível de resistência química necessária no seu processo de separação (Pentair, 2023). Além das membranas poliméricas, as membranas feitas de materiais inorgânicos também são produzidas há mais de 20 anos, mas só recentemente começaram a competir com os polímeros no mercado. As membranas inorgânicas têm uma vida útil longa, mas são mais caras que as membranas poliméricas (Habert *et al.*, 2006). Diversos materiais inorgânicos têm sido usados como precursores de membranas porosas, como o óxido de titânio, alumínio, zircônio, silício, magnésio, cromo e estanho e ligas ou metais de transição ou amorfos (Rangel, 1997).

2.2.2 Fatores que influenciam o fluxo permeado e a seletividade

Além da escolha do diâmetro de poro da membrana e tipo de polímero que compõe o material, também deve ser definido o formato do módulo de membrana, já que ele influencia no tipo de escoamento da alimentação, bem como no resultado do processo de separação. De um modo geral, módulos de membrana do tipo tubular e capilar apresentam boas condições de escoamento, onde os custos operacionais são elevados e baixos, respectivamente (Habert *et al.*, 2006). O Quadro 2 exemplifica as características dos módulos, as condições de escoamento e suas aplicações.

Quadro 2 - Características dos módulos de membrana

Características dos módulos				
	Área/volume (m ² /m ³)	Custos de construção	Condições de escoamento	Custos operacionais
Tabela e placa	400-600	Elevados	Satisfatórias	Baixos
Espiral	800-1.000	Baixos	Ruins	Baixos
Tubular	20-30	Muito elevados	Boas	Elevados
Capilar	800-1.200	Baixos	Boas	Baixos
Fibra oca	5.000-10.000	Muito baixos	Ruins	Baixos

Fonte: Habert *et al.*, (2006)

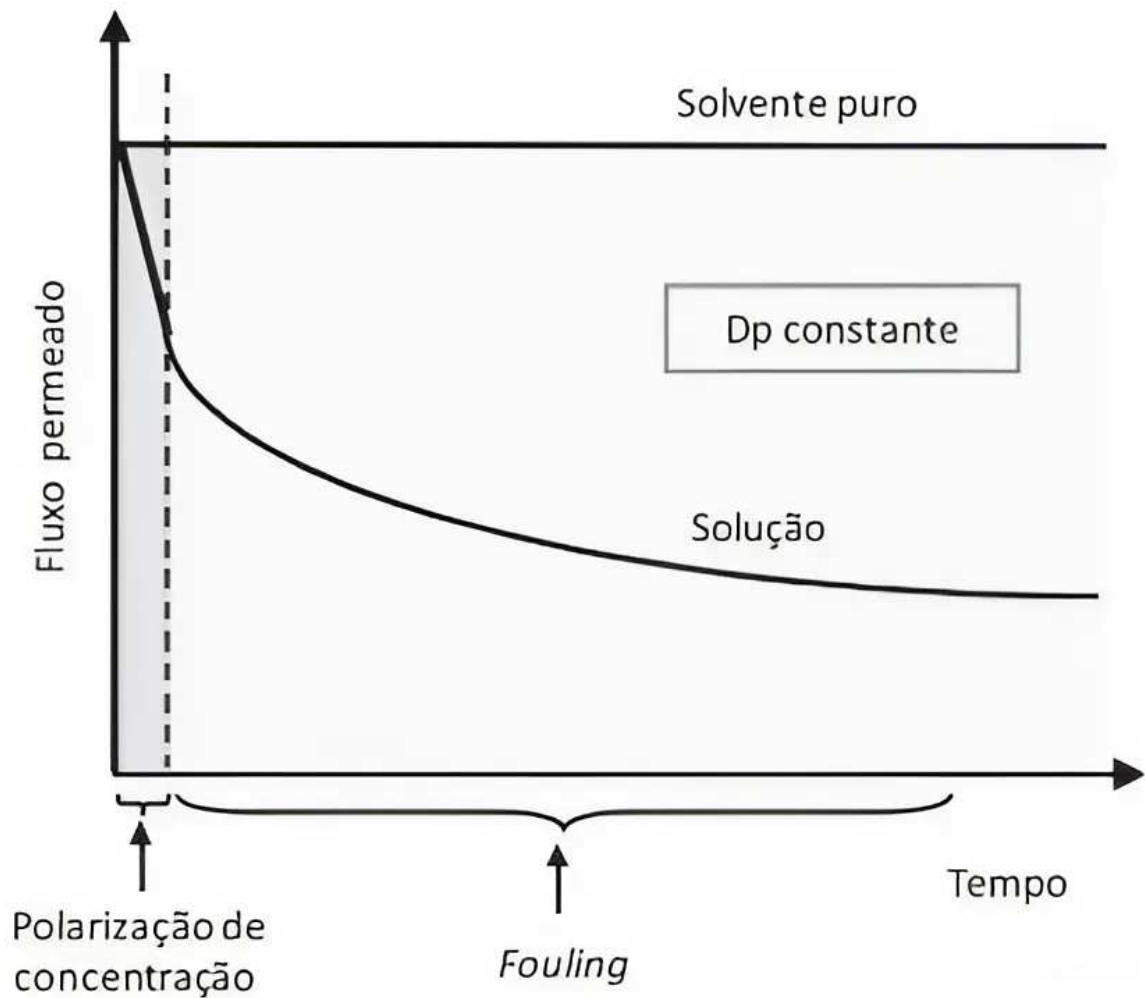
Ao definir diâmetro de poro da membrana, tipo de material polimérico, condições de escoamento da matriz, é imprescindível analisar no processo de separação que à medida que a operação ocorre, o fluxo do permeado vai diminuindo, e ao analisar que esse fluxo sofreu uma queda em um tempo curto de processo, é atribuído que a membrana sofreu alterações conhecidas como polarização da concentração e incrustações (*fouling*), resultantes da adsorção de solutos na superfície e nos poros da membrana, entupimento dos poros e depósito de precipitados na superfície, afetando o desempenho da membrana (Habert *et al.*, 2006).

A polarização da concentração pode ser reversível ao ser realizada a limpeza da membrana pós operação, recuperando a permeabilidade do solvente puro, já os fenômenos que constituem as incrustações podem ser parciais ou totalmente irreversíveis. Os fenômenos que compõem as incrustações são explicados abaixo.

- Adsorção dos compostos presentes na membrana: As interações físico-químicas entre o material da membrana e os compostos presentes no escoamento do processo podem provocar a adsorção dessas espécies, tanto na superfície das membranas quanto no interior de seus poros.

- Entupimento de poros: Trata-se do bloqueio de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana quanto em seu interior, dependendo de sua morfologia. Em membranas assimétricas esse fenômeno é superficial, uma vez que as menores dimensões de poros estão na superfície. Já nas membranas simétricas é possível que o bloqueio ocorra em seu interior.
- Depósito de material na superfície da membrana: O depósito corresponde à formação de uma torta, como na filtração clássica. No caso de soluções de alta massa molar, pode-se atingir na interface membrana/solução uma concentração elevada para que ocorra a gelificação da solução nessa região ou mesmo a precipitação dessas moléculas. Solutos de baixa massa molar, como os sais, também pode atingir o limite de solubilidade, precipitando na superfície da membrana (Habert *et al.*, 2006). Na Figura 5 são ilustrados os efeitos do *fouling* e da polarização de concentração no fluxo permeado de uma solução.

Figura 5 - Influência de *fouling* e polarização de concentração no fluxo permeado



Fonte: Habert *et al.*, (2006)

As principais vantagens na utilização de membranas na indústria de óleos vegetais incluem o baixo custo de energia devido à separação sem mudança de fase, a não utilização de produtos químicos, a maior eficiência de retenção de nutrientes e outros compostos desejáveis, redução ou eliminação de água no processo e seu tratamento, fácil modo operacional e fácil mudança de escala (Habert *et al.*, 1995) devido aos módulos/permeadores de membranas apresentarem as mesmas características dos módulos industriais (Habert *et al.*, 2006).

De um modo geral, há estudos envolvendo a aplicação de processos com membranas no tratamento de resíduos (oleosos ou não oleosos) e/ou recuperação de compostos bioativos.

2.2.3 Aplicação de membranas no tratamento de resíduos (oleosos ou não oleosos) e/ou recuperação de compostos bioativos

Estudos de degomagem e desacidificação de óleos vegetais utilizando membranas (Hafidi; Pioch; Ajana, 2005) indicam que os óleos filtrados apresentaram boa qualidade no caso de tratamento desses óleos com membranas de 0,2 e 0,5 μm , mas a utilização de membranas de 0,8 μm permitiu a passagem de alguns sabões. Foram observados dois tipos de comportamento dos óleos brutos. Ao contrário de alguns óleos para os quais a simples neutralização/desacidificação conduziu a uma eliminação satisfatória dos fosfolipídios, outros foram muito difíceis de refinar.

Os métodos convencionais de processamento de óleo comestível não foram modificados nas últimas décadas, mas houve estudos que desenvolveram um sistema híbrido de três fases para remover fosfolipídios, pigmentos e solventes da micela de óleo bruto de canola, combinando processos de ultrafiltração, nanofiltração e pervaporação. Para a primeira e segunda fases, as membranas de ultrafiltração e nanofiltração foram preparadas pelo método de inversão de fases, utilizando polietersulfona como polímero e trietilenoglicol e polietilenoglicol como aditivos. Foi realizada a pervaporação para a recuperação de solventes, utilizando membranas compósitas comerciais de polidimetilsiloxano com diferentes espessuras de camada ativa. Obteve-se uma remoção quase total dos fosfolipídios (>99,9%) com a adição de ambos os aditivos, mantendo-se aproximadamente constante com a alteração da concentração do aditivo. Uma redução de 91,49% na cor do óleo cru com um fluxo de $1,17 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ foi obtida no final do estágio de branqueamento. A recuperação do solvente pelo processo de pervaporação com as membranas compósitas de polidimetilsiloxano mostrou a remoção de 100% do óleo com um fluxo aceitável. O processo híbrido de membranas proposto mostrou um excelente desempenho em termos de fluxo permeado, remoção de fosfolipídios e redução da cor para a refinação de óleo de canola bruto e processos de recuperação de solventes (Abdorrezadee; Raisi, 2021).

Estudos mostram que o bagaço de azeitona úmido pode ser utilizado como fonte de compostos fenólicos valiosos, contribuindo para a economia circular nos lagares de azeite. Estes compostos são extraídos eficientemente com etanol/água 50:50 (v/v), a 40°C. Neste caso, as membranas de ultrafiltração UF010104, UF010801v3 (da SolSep BV) e UP005 (Microdyn Nadir) foram testadas para purificar

os compostos fenólicos presentes nos extratos hidroalcóolicos do bagaço. Foram explorados vários parâmetros de condicionamento das membranas, sendo o mais adequado um curto pré-tratamento que consistiu na imersão da membrana no solvente de trabalho durante 2 h. Todas as membranas consideradas permitiram a recuperação dos biofenóis de interesse no fluxo permeado, sendo a maior parte da matéria orgânica retida. Uma metodologia analítica baseada na cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LC-ESI-QToF-MS) permitiu a avaliação da remoção individual de 43 compostos. A membrana UF010104 apresentou o fluxo de permeado mais elevado ($15 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, a 2,5 bar) e uma elevada remoção dos sólidos totais ($67 \pm 3\%$, a 2,5 bar), conseguindo assim a purificação dos compostos fenólicos no fluxo de permeado (Sánchez-Arévalo *et al.*, 2023).

Com os resultados das aplicações de membranas no tratamento de resíduos (oleosos ou não oleosos) e/ou recuperação de compostos bioativos apresentados acima, e dados estudos de separação e purificação de esqualeno do DDOS por extração Soxhlet e cromatografia em coluna sílica-gel, respectivamente, realizados por Gunawan; Kasim; Ju, (2008), onde foram recuperados 6,29% de esqualeno em 10 - 20 g amostra, e estudos de saponificação associada à extração com micelas (Martini; Nerli; Malpiedi, 2022) com recuperação de 93% de tocoferóis com arraste de esqualeno e ésteres de ácidos graxos em 0,05 g amostra, há uma perspectiva de aplicação de processos com membranas para a separação das fases saponificáveis e insaponificáveis, com possibilidade de obtenção do esqualeno, que pode representar um avanço no desenvolvimento de tecnologias para a obtenção deste composto bioativo.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a aplicabilidade do processo de separação por membranas no tratamento do destilado desodorizado do óleo de soja para a recuperação de compostos bioativos, especificamente o esqualeno.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o DDOS quanto à densidade, índice de acidez e de saponificação;
- Realizar ensaios de microfiltração com membrana polimérica de polietersulfona (PES) 0,22 µm no processamento do DDOS;
- Avaliar a influência dos parâmetros de filtração como composição de alimentação e pressão no desempenho do processo;
- Avaliar a influência da centrifugação como processo combinado de separação por membranas;
- Avaliar o desempenho do processo em termos de fluxo permeado e seletividade do esqualeno;
- Avaliar os mecanismos de *fouling* em termos de recuperação de fluxo envolvidos no processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Neste trabalho, foi utilizado como matéria-prima para a obtenção de compostos bioativos, o destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS) fornecido por uma Cooperativa Agroindustrial localizada na cidade de Maringá/PR.

4.2 Caracterização físico-química do DDOS

4.2.1 Densidade

A densidade foi analisada em triplicata utilizando um picnômetro de 25 mL com termômetro acoplado, que havia sido previamente calibrado com água destilada. Neste teste, a temperatura da água destilada e da amostra foi de 26°C.

4.2.2 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada de acordo com a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) aplicada para óleos brutos e refinados, vegetais e animais e gorduras animais. A descrição desta metodologia é apresentada no Anexo A, e foi determinada também a acidez (% (g 100 g⁻¹) de ácido oleico C18:2) do resíduo.

4.2.3 Índice de saponificação

A determinação do índice de saponificação foi realizada pelo método TI 1a-64 da AOCS (Sociedade Americana dos Químicos de Óleo). A descrição desta metodologia é apresentada no Anexo B.

4.3 Pré-tratamento do DDOS para a alimentação no módulo de membrana - Saponificação

Um pré-tratamento do DDOS foi realizado baseado nos estudos de Martini; Nerli; Malpiedi, (2022) relacionados à saponificação associada à extração com micelas.

Inicialmente, foi realizada uma etapa de saponificação do DDOS como pré-tratamento da mistura a ser filtrada. Para isso, foi preparada uma mistura oleosa

submetida à saponificação a fim de se obter uma fração saponificável e obter o produto de interesse (esqualeno) presente na parte insaponificável por meio da separação utilizando membranas.

A mistura oleosa do DDOS consiste em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,6 M e 5,0 mL de etanol (C₂H₆O) 99,5% adicionados em aproximadamente 100-130 mL de DDOS em banho-maria a 50°C por 30 min com agitação mecânica lenta de 5-10 rpm. Foi avaliada a influência do percentual em volume de solução de KOH adicionado, assim como a filtração sem tratamento.

A porcentagem (%) máxima em volume de solução de KOH 0,6 M preparada foi de 50%, onde formou uma emulsão incapaz de ser filtrada no módulo de membrana.

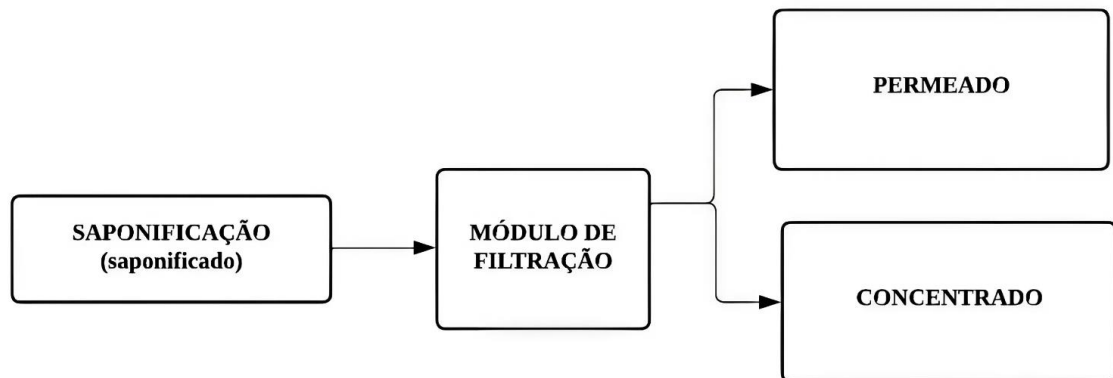
A Tabela 1 apresenta as porcentagens em volume de solução de KOH 0,6 M utilizadas para cada ensaio de microfiltração.

Tabela 1 - Volume de solução KOH 0,6 M (%) utilizada como pré-tratamento para os ensaios de microfiltração

Ensaio	Solução de KOH 0,6 M (%)
1	0
2	10
3	20
Fonte: Autoria própria (2023)	

As misturas saponificadas foram alimentadas no módulo de membrana e a filtração foi realizada na pressão de 0,5 bar, de acordo com o esquema sequencial do processo de separação apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema sequencial das etapas do processo de separação



Fonte: Autoria própria (2024)

4.4 Processo de separação por membranas

4.4.1 Caracterização da membrana

4.4.1.1 Permeabilidade hidráulica

Anteriormente ao processo de microfiltração do DDOS, a membrana PES 0,22 μm foi submetida a um ensaio de permeabilidade hidráulica, que se refere à medida da facilidade que a membrana permite a passagem de um dado solvente (Habert *et al.*, 2006), avaliando o fluxo de água destilada de acordo com três pressões exercidas pelas colunas de água em diferentes níveis no módulo de membrana. A pressão hidrostática foi calculada conforme a Equação 1.

$$P_{hid} = \rho \cdot g \cdot h \quad (1)$$

Sendo:

P_{hid} – Pressão hidrostática (bar);

ρ – Massa específica da água destilada (kg m^{-3});

g – Aceleração gravitacional (m s^{-2})

h – Altura da coluna de água destilada (m).

Após 30 min avaliando o fluxo para cada uma das três pressões exercidas (0,026; 0,024 e 0,021 bar), foi calculada a permeabilidade hidráulica conforme a

Equação 2, a qual corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pelo fluxo permeado médio estabilizado de água destilada (Equação 3) versus a pressão exercida.

$$J_{perm} = L_P . P \quad (2)$$

Sendo:

J_{perm} – Fluxo permeado ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$);

L_P – Permeabilidade hidráulica da membrana ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$);

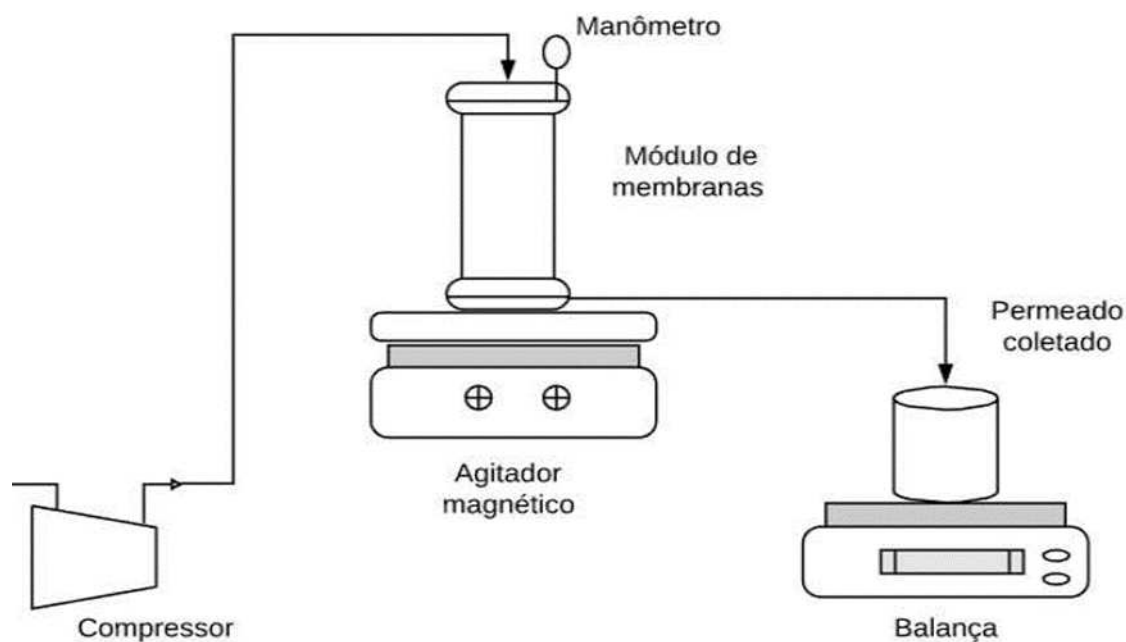
P – Pressão (bar).

O experimento foi realizado em ordem decrescente de pressão para garantir a compactação inicial da membrana e obtenção de um fluxo permeado constante ao longo do tempo.

4.4.2 Módulo de membranas

Foram realizadas microfiltrações em modo batelada utilizando um módulo tubular de filtração frontal com membranas poliméricas. A Figura 7 esquematiza a unidade experimental montada no Laboratório de Pesquisa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-AP), no Campus Apucarana da UTFPR.

Figura 7 - Esquema da unidade experimental de filtração frontal com membranas poliméricas



Fonte: Paschoal (2021)

O módulo de membrana possui um manômetro, uma entrada para fornecimento de ar comprimido e duas saídas: uma para a coleta do permeado e para a coleta do concentrado. As membranas poliméricas PES com diâmetro de poros $0,22\ \mu\text{m}$ – Figura 8 (Sartorius Stedim Biotech GmbH) foram fixadas no interior do módulo, e para cada microfiltração foi alimentado um volume de 100-130 mL de DDOS ou mistura saponificada, conforme citado anteriormente.

Figura 8 - Aspecto visual da membrana PES 0,22 µm



Fonte: Autoria própria (2024)

A pressão no módulo foi exercida por um compressor (LimaTec – Modelo LT40BVC), e um agitador magnético (DiagTech – Modelo DT3120H) foi utilizado para homogeneizar a amostra e reduzir a formação de resíduos filtrantes (torta). A massa do permeado foi coletada em um béquer e medida em balança semianalítica (IONLAB – Modelo BL-320AB-BI) (Paschoal, 2021).

O fluxo permeado foi calculado conforme a Equação 3.

$$J_{perm} = \frac{m_{perm}}{A \cdot t} \quad (3)$$

Sendo:

J_{perm} – Fluxo permeado ($\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$);

m_{perm} – Massa de permeado (kg);

t – Tempo de filtração (h);

A – Área de filtração da membrana (m^2).

4.4.3 Ensaio de microfiltração

Para avaliar a influência da pressão no desempenho da filtração, foram utilizadas pressões aplicadas através da membrana de 0,5 e 1,0 bar. A Tabela 2

apresenta as pressões exercidas pelo compressor nos ensaios de microfiltração para cada porcentagem (%) em volume de solução de KOH 0,6 M que foi avaliada.

Tabela 2 - Pressão exercida nos ensaios de microfiltração para cada % em volume de solução de KOH 0,6 M

Ensaio	% de solução de KOH 0,6 M	Pressão (bar)
1	0	0,5
2	10	0,5
3	20	0,5
4	20	1,0

Fonte: Autoria própria (2023)

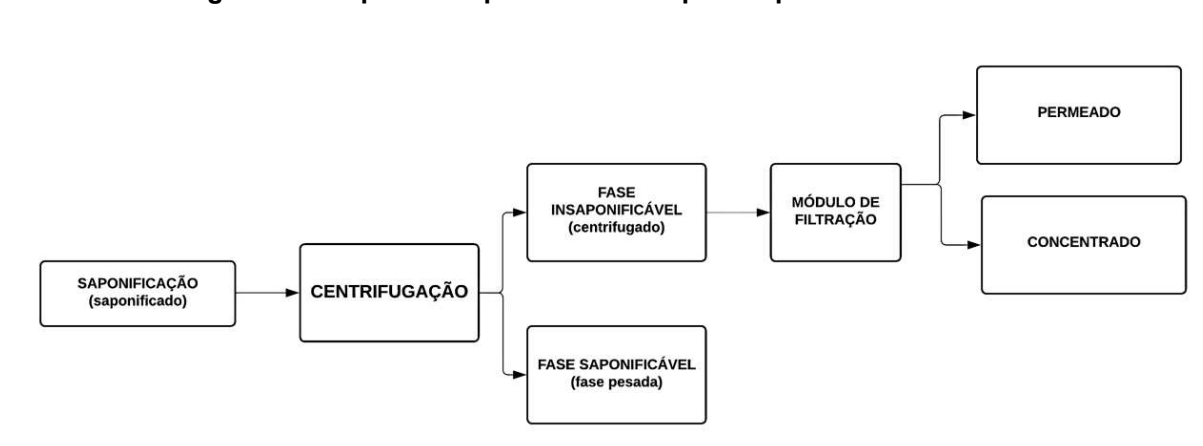
4.5 Identificação e quantificação do esqualano

Inicialmente, para a quantificação da concentração de esqualano ($\text{mg } 100 \text{ g amostra}^{-1}$) em cada fração obtida, seguindo a metodologia de Pacetti *et al.* (2019) adaptada, amostras em duplicata do alimentado, permeado e concentrado dos ensaios de microfiltração 1 a 4 foram submetidas a uma transmetilação por derivatização, que consiste na conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos de ácidos graxos, substâncias mais voláteis, melhorando a identificação e quantificação dos compostos. Foram pesados 15 mg das amostras em frascos de 4,0 mL, dissolvidos com 1,0 mL de hexano e foram adicionados 10 μL de solução de padrão externo de esqualano, obtendo uma curva padrão com R^2 igual a 0,9981 (esqualano em hexano a 10 mg mL^{-1}). Foi adicionado hidróxido de potássio metanólico (0,1 mL, 2 M) nos frascos, e posteriormente foram fechados e agitados vigorosamente durante 2 min com a ajuda de um vórtex. Em seguida, foi adicionada uma solução de salmoura saturada (1,5 mL) e, após agitação vigorosa em vórtex durante 2 min, as duas fases foram separadas com a ajuda de uma centrífuga durante 5 min a 4000 rpm. A fase superior de hexano foi analisada diretamente por CG acoplado a um detector de ionização de chama - CG-FID injetando 1 μL no injetor quente a 300°C em modo *split* (razão *split* 20:1). A temperatura do forno foi mantida a 260°C durante 3 min, depois aumentada a $50^\circ\text{C min}^{-1}$ até 350°C e mantida a 350°C durante 0,2 min, para um tempo total de funcionamento de 5 min. A temperatura do FID foi fixada em 360°C ; as vazões de hidrogênio e de ar foram de 40 e 400 mL min^{-1} , respectivamente.

4.6 Processo combinado de centrifugação e separação por membranas

A fim de melhorar a separação das fases (saponificável e insaponificável) para que não houvesse permeação de compostos indesejáveis com o aumento da pressão, foi avaliada a realização de uma etapa intermediária de centrifugação. Para isso, foram realizados experimentos utilizando o melhor resultado de quantidade de solução de KOH adicionada, nas duas pressões avaliadas, em que a mistura oleosa saponificada foi submetida à centrifugação em agitação a 4.000 rpm durante 10 min antes de ser filtrada no módulo de membrana. A partir da centrifugação, foi possível obter uma fase pesada (inferior – saponificada) e outra centrifugada (superior – insaponificada) das amostras, em que a fase superior foi alimentada no módulo de membranas. A Figura 9 apresenta a sequência das etapas do processo combinado.

Figura 9 - Esquema sequencial das etapas do processo combinado



Fonte: Autoria própria (2024)

As duplicatas das amostras de saponificado, centrifugado, fase pesada, permeado e concentrado foram quantificadas em termos de concentração de esqualano, conforme a metodologia de Pacetti *et al.* (2019) – Seção 4.5.

4.6.1 Quantificação de sabões

A quantidade de sabões presente nas amostras de saponificado, centrifugado e fase pesada na melhor condição de operação foi determinada por meio de titulometria, conforme metodologia apresentada no Anexo C.

4.7 Limpeza das membranas

Para a limpeza das membranas, a fim de se recuperar o fluxo permeado inicial, foram realizados, inicialmente, três ciclos de retrolavagem com a membrana no módulo utilizando inicialmente uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 M, com 60 mL de volume de solução em cada ciclo. Posteriormente, foram realizados três ciclos de retrolavagem com ácido cítrico 1,0 M (60 mL cada ciclo) e, na sequência, foi utilizada água destilada (100 mL) para o enxágue. A temperaturas das soluções e da água destilada foi de 50°C, o tempo de limpeza foi igual a 10 min e a pressão exercida no módulo de 1,0 bar.

4.8 Desempenho do processo de microfiltração

4.8.1 Fluxo permeado e seletividade

O desempenho do processo de microfiltração do DDOS, para cada condição estudada, foi avaliado em termos dos resultados de fluxo permeado ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$) médio estabilizado (Equação 3), *fouling* - redução de fluxo (%) e seletividade ao esqualano. A redução de fluxo foi calculada conforme a Equação 4.

$$\text{Redução de fluxo (\%)} = \frac{\text{Fluxo inicial} - \text{Fluxo médio estabilizado}}{\text{Fluxo inicial}} * 100 \quad (4)$$

Já a seletividade ao esqualano foi avaliada em termos da relação entre a concentração de esqualano ($\text{mg } 100 \text{ g amostra}^{-1}$) no permeado (C_{perm}) e no concentrado (C_{conc}), conforme Equação 5, a fim de representar a capacidade da membrana em reter a fração saponificada e possibilitar a permeação da insaponificada contendo o esqualano.

$$\text{Seletividade} = \frac{C_{\text{perm}}}{C_{\text{conc}}} \quad (5)$$

4.8.2 Recuperação do fluxo permeado

A membrana do ensaio 4 (KOH 20% - 1,0 bar com centrifugação) foi submetida a ciclos de retrolavagem, conforme descrito na Seção 4.7, para a avaliação da recuperação do fluxo permeado. O fluxo permeado da membrana limpa foi

comparado ao fluxo permeado de uma membrana nova, ambas na pressão hidrostática de 0,026 bar e altura da coluna do módulo de membrana de 0,27 m. A recuperação de fluxo (%) foi calculada conforme a Equação 6.

$$\text{Recuperação de fluxo (\%)} = \frac{\text{Fluxo médio estabilizado da membrana nova} - \text{Fluxo médio estabilizado da membrana limpa}}{\text{Fluxo médio estabilizado da membrana nova}} * 100 \quad (6)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do DDOS

As características físico-químicas do DDOS estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da caracterização físico-química do DDOS

Parâmetros	Resultados Experimentais
Densidade (g cm ⁻³)	1,6 ± 2.10 ⁻⁴
Índice de Acidez (mg de KOH g amostra ⁻¹)	64,86 ± 3,71
Acidez (% (g 100 g ⁻¹) de ácido oleico C18:2)	3,26 ± 0,19
Índice de Saponificação Corrigido (mg de KOH g amostra ⁻¹)	81,18 ± 8,27

Fonte: Autoria própria (2023)

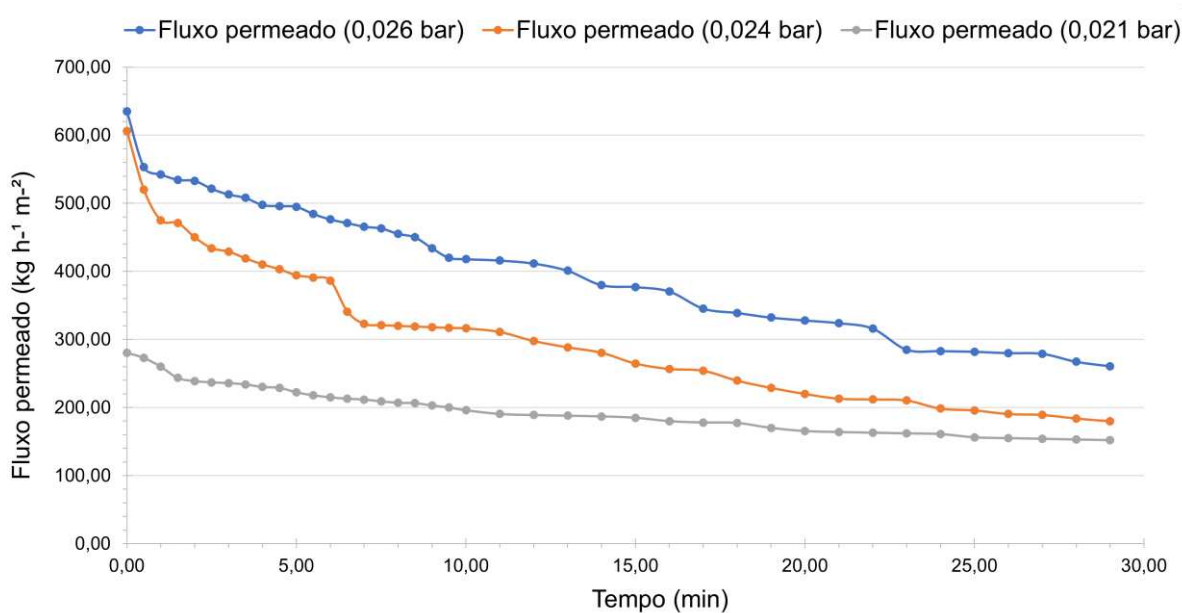
Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os estudos de Almeida *et al.* (1994) na avaliação de destilado da desodorização do óleo de soja para a extração de vitamina E; a densidade (1,6 g cm⁻³) está acima dos valores avaliados no estudo para três amostras de DDOS avaliadas (0,916, 0,908 e 0,909 g cm⁻³). O índice de acidez está acima (64,86 mg de KOH g amostra⁻¹) dos estudos dos autores, onde obtiveram índice de acidez de 54,63; 40,67 e 34,10 mg KOH g amostra⁻¹ para três DDOS diferentes, e Woerfel (1981) índice de acidez de 39,7 mg KOH g amostra⁻¹ para um DDOS. Já para o índice de saponificação, o valor está abaixo (81,18 mg de KOH g amostra⁻¹) dos índices para três resíduos obtidos de indústrias processadoras de óleo (154,60; 145,10 e 173,60 mg KOH g amostra⁻¹), indicando possivelmente a desconsideração dos índices de acidez nos índices de saponificação, já que as quantidades de ácidos graxos livres aumentam o índice de saponificação segundo Almeida *et al.* (1994). Como neste trabalho os índices de acidez foram maiores em relação aos estudos, há indicação da presença de maior quantidade de ácidos graxos livres no DDOS utilizado, provavelmente em função das características da matéria-prima e das etapas de processamento do óleo de soja.

5.2 Caracterização da membrana

5.2.1 Permeabilidade hidráulica

A partir dos dados de fluxo permeado de água destilada em três pressões avaliadas de 0,026; 0,024 e 0,021 bar, foram determinados os fluxos permeados médios estabilizados a fim de se obter a permeabilidade hidráulica da membrana. Os resultados são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Fluxos permeados nas três pressões diferentes



Fonte: Autoria própria (2023)

A Tabela 4 apresenta os resultados de fluxo permeado médio estabilizado de água para cada pressão avaliada. Os valores de fluxo permeado médio estabilizado estão de acordo com o esperado, uma vez que por se tratar da filtração de um solvente puro, o aumento da pressão proporciona aumento no fluxo.

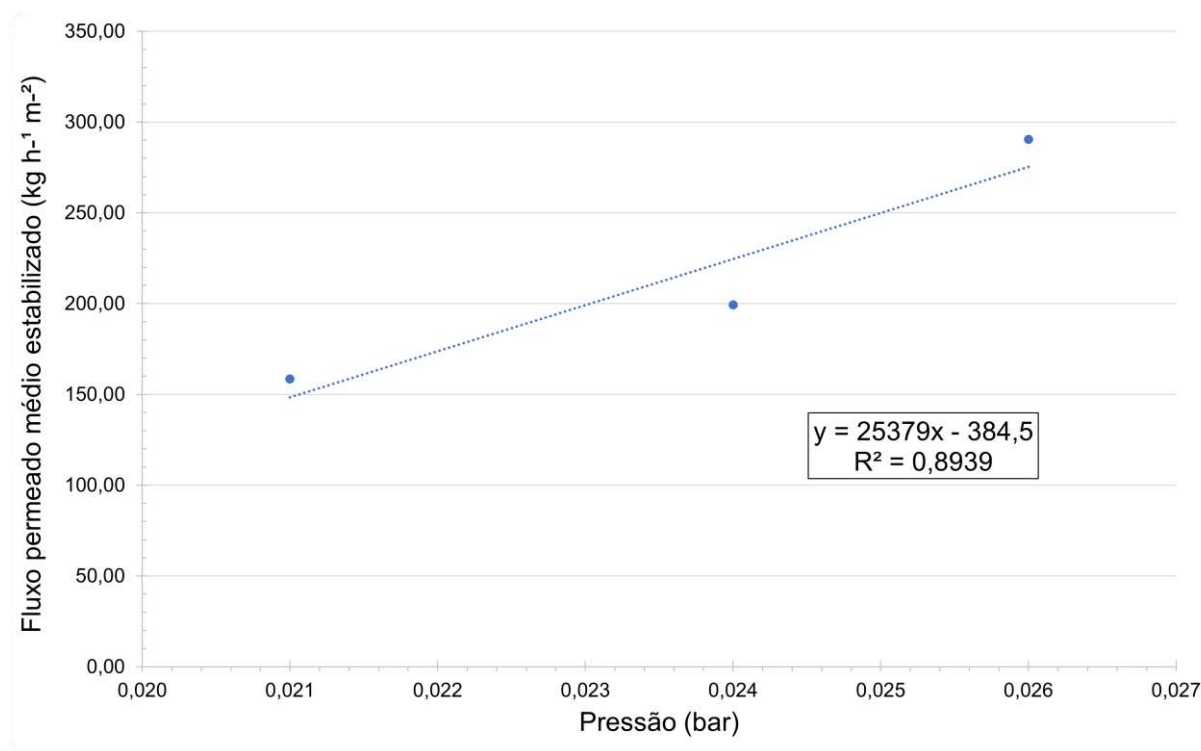
Tabela 4 - Resultados de permeabilidade hidráulica da membrana PES 0,22 µm

Pressão (bar)	Nível da coluna d'água (m)	Fluxo permeado médio estabilizado (kg h ⁻¹ m ⁻²)
0,026	0,27	290,50
0,024	0,24	199,35
0,021	0,21	158,56

Fonte: Autoria própria (2023)

Por meio dos resultados da Tabela 4, foi obtido o gráfico de permeabilidade hidráulica que é apresentado na Figura 11, em que o coeficiente angular da reta representa o valor da permeabilidade, sendo este de aproximadamente $25,40 \cdot 10^3 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$.

Figura 11 - Permeabilidade hidráulica da membrana



Fonte: Autoria própria (2023)

De acordo com Habert, Borges e Nobrega (2006), a permeabilidade hidráulica para as membranas de microfiltração pode atingir valores de até $10^3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ ($10^6 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$). Portanto, de acordo com este autor, a permeabilidade hidráulica da membrana PES 0,22 μm representa um valor dentro dos sugeridos.

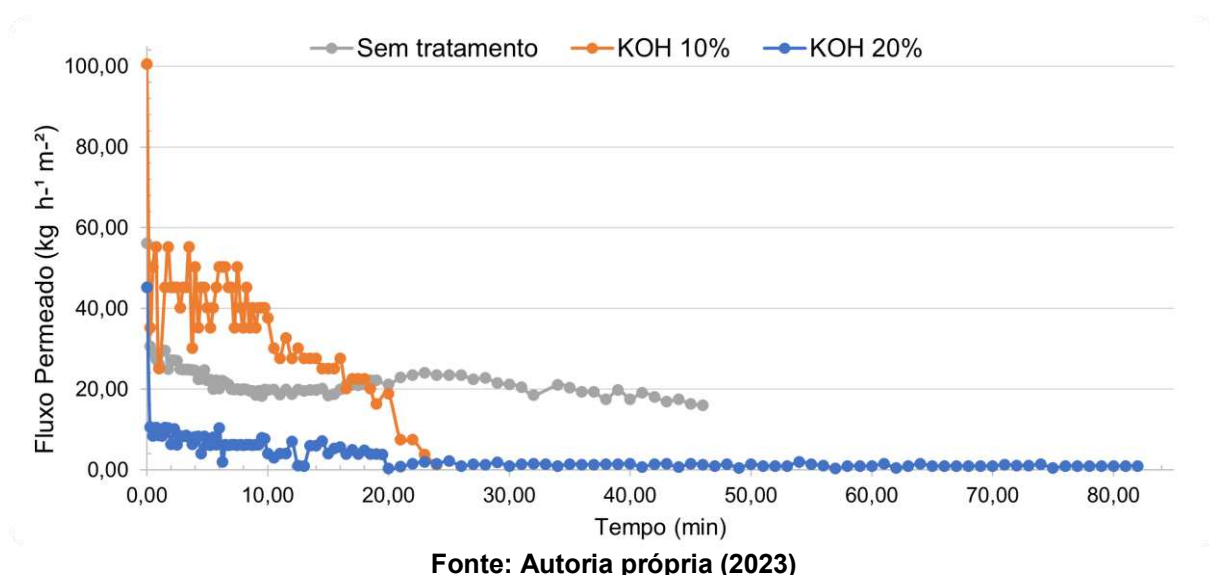
Estes valores de fluxo utilizados para a obtenção da permeabilidade hidráulica serão utilizados como parâmetro de limpeza da membrana, de modo que, após a filtração das misturas avaliadas, estes valores devem ser restaurados com a limpeza realizada.

5.3 Desempenho do processo de microfiltração

5.3.1 Avaliação da influência do pré-tratamento por saponificação

Os ensaios de filtração foram realizados durante 95 min ou até que houvesse mistura alimentada no módulo. A Figura 12 apresenta o fluxo permeado em função do tempo na microfiltração do DDOS e das misturas saponificadas, na pressão de 0,5 bar, avaliando a influência do pré-tratamento. Ao final da filtração, as amostras da alimentação, concentrado e permeado foram quantificadas em termos da concentração de esqualano.

Figura 12 - Fluxo permeado em função do tempo na microfiltração do DDOS e das misturas oleosas saponificadas. P - 0,5 bar.



A Figura 12 apresenta um comportamento de queda típico dos fluxos, com uma queda acentuada no tratamento com KOH 10%. A Tabela 5 apresenta os resultados de fluxo permeado médio estabilizado ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$), *fouling* - redução de fluxo (%), concentração ($\text{mg esqualano } 100 \text{ g amostra}^{-1}$) e seletividade dos ensaios, avaliando a influência do pré-tratamento por saponificação.

Tabela 5 - Resultados dos ensaios de microfiltração avaliando a influência do pré-tratamento por saponificação

	Sem tratamento (Ensaio 1)	KOH 10% (Ensaio 2)	KOH 20% (Ensaio 3)
Fluxo permeado médio estabilizado (kg h ⁻¹ m ⁻²)	17,81	14,32	0,97
<i>Fouling</i> – redução de fluxo (%)	68,25	85,75	97,86
Concentração (mg esqualano 100 g amostra⁻¹)			
Alimentado	9,56	NI	10,50
Permeado	10,00	14,19	20,70
Concentrado	NI	12,43	13,77
Seletividade			
	NI	1,14	1,50
NI – Não Identificada			

Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando os resultados da Tabela 5, é possível compreender que sem tratamento não há distinção entre fases, de modo que não há seletividade, já que a concentração de esqualano na alimentação e no permeado são similares.

A saponificação realizada com KOH como pré-tratamento possibilitou a formação de duas fases (saponificáveis e insaponificáveis), permitindo a retenção da fase saponificada pela membrana. Como o esqualeno e outros compostos bioativos estão presentes na fase insaponificável (Gunawan; Kasim; Ju, 2008), a filtração com a membrana possibilitou a permeação destes compostos e, portanto, o aumento da concentração no permeado.

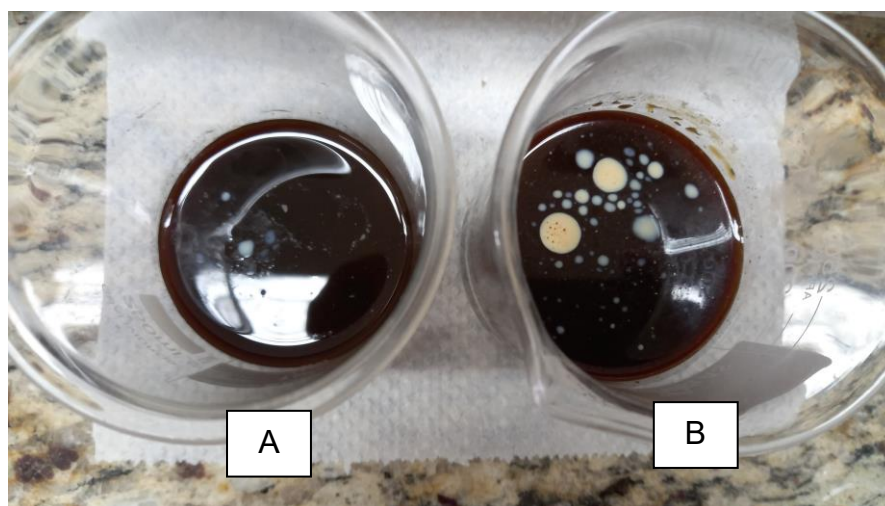
O aumento de 10 para 20% de KOH causou um aumento da retenção da fase saponificada, aumentando a concentração de esqualano no permeado, indicando uma maior seletividade da membrana. Resultados similares também foram obtidos por Hafidi; Pioch; Ajana (2005) na neutralização de óleos vegetais, em que a utilização de 20% de NaOH proporcionou aumento da retenção da fase saponificada.

O melhor resultado de tratamento, com concentração de permeado de 20,70 mg esqualano 100 g amostra⁻¹, promoveu uma maior redução de fluxo de 97,86%, indicando o maior *fouling*, onde provavelmente a saponificação nesta condição proporcionou a formação de uma fase saponificada, com aglomerados de tamanho maior que a membrana, possibilitando a sua retenção.

As Figuras 13 e 14 apresentam o aspecto visual do permeado (A) e concentrado (B) do DDOS - KOH 10 e 20% submetidos ao pré-tratamento de saponificação e separação por membrana na pressão de 0,5 bar, respectivamente. É

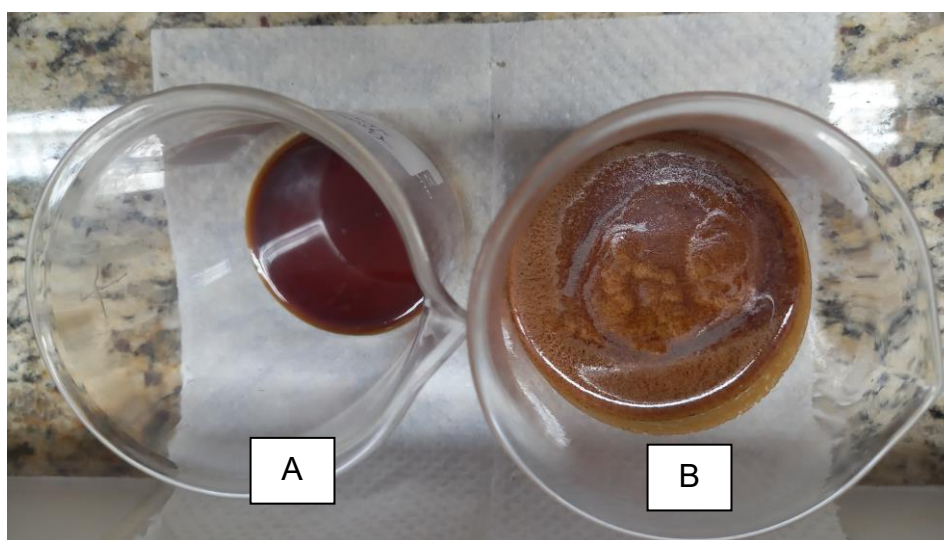
possível identificar que na menor concentração de KOH utilizada (Figura 13), a aparência do permeado e do concentrado são similares, indicando a baixa seletividade entre as fases saponificável e insaponificável. Já na Figura 14, é possível visualizar que a fração saponificada ficou retida no concentrado (B), de modo que o permeado (A) apresentou um aspecto mais límpido e menos viscoso.

Figura 13 - Aspecto visual do permeado (A) e concentrado (B). KOH 10% e P - 0,5 bar.



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 14 - Aspecto visual do permeado (A) e concentrado (B). KOH 20% e P - 0,5 bar.

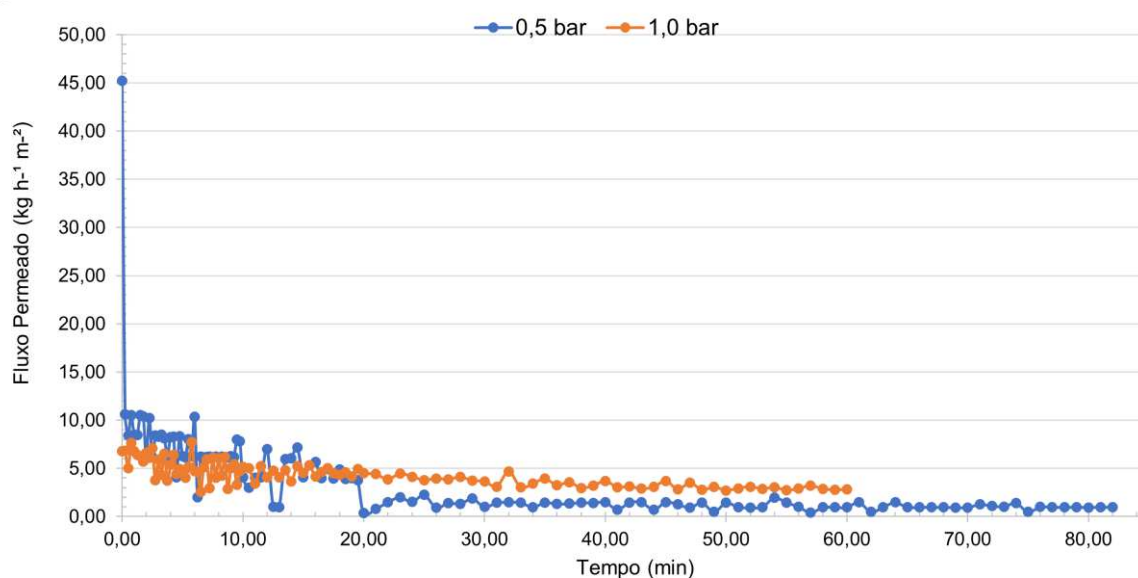


Fonte: Autoria própria (2024)

5.3.2 Avaliação da influência da pressão

Após a determinação da melhor concentração de solução de KOH utilizada, 20%, a saponificação foi realizada nesta condição e os experimentos de filtração com a mistura saponificada foram realizados em duas pressões diferentes. A Figura 15 apresenta o fluxo permeado em função do tempo na microfiltração da mistura oleosa saponificada com 20% de solução de KOH, nas pressões de 0,5 e 1,0 bar.

Figura 15 - Fluxo permeado em função do tempo na microfiltração do DDOS com KOH 20%



Fonte: Autoria própria (2023)

As curvas de fluxo (Figura 15) apresentaram um comportamento típico do processo de filtração com membranas, com uma redução inicial do fluxo causada por polarização de concentração e *fouling*, seguida de uma estabilização em torno de 20 min de processamento para as duas pressões avaliadas.

A Tabela 6 apresenta os resultados de fluxo permeado médio estabilizado, *fouling* - redução de fluxo (%), concentração (mg esqualano 100 g amostra⁻¹) e seletividade obtida nos ensaios, para cada pressão avaliada.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de microfiltração avaliando a influência da pressão

	0,5 bar (Ensaio 3)	1,0 bar (Ensaio 4)
Fluxo permeado médio estabilizado ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0,97	2,92
<i>Fouling</i> – redução de fluxo (%)	97,86	56,96
Concentração (mg esqualano 100 g amostra⁻¹)		
Alimentado	10,50	10,50
Permeado	20,70	12,22
Concentrado	13,77	9,22
Seletividade		
	1,50	1,33

Fonte: Autoria própria (2023)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, o aumento da pressão para 1,0 bar proporcionou o aumento do fluxo permeado médio estabilizado e uma menor redução de fluxo ao longo da filtração, com menor *fouling*. No entanto, com a utilização desta pressão maior, houve a redução da concentração de esqualano no permeado de 20,70 para 12,22 mg 100 g amostra⁻¹, que é aproximadamente a metade da concentração obtida na pressão de 0,5 bar. Estes resultados indicam que a pressão mais elevada causou a permeação de compostos indesejáveis (saponificáveis) através da membrana, reduzindo a seletividade, de modo que a pressão de 0,5 bar é a recomendada para que se obtenha a maior concentração de esqualano no permeado. Nesta melhor condição, a concentração de esqualano no permeado foi o dobro (20,70 mg 100 g amostra⁻¹) da concentração na alimentação (10,50 mg 100 g amostra⁻¹), indicando o potencial de utilização da membrana para a recuperação deste composto.

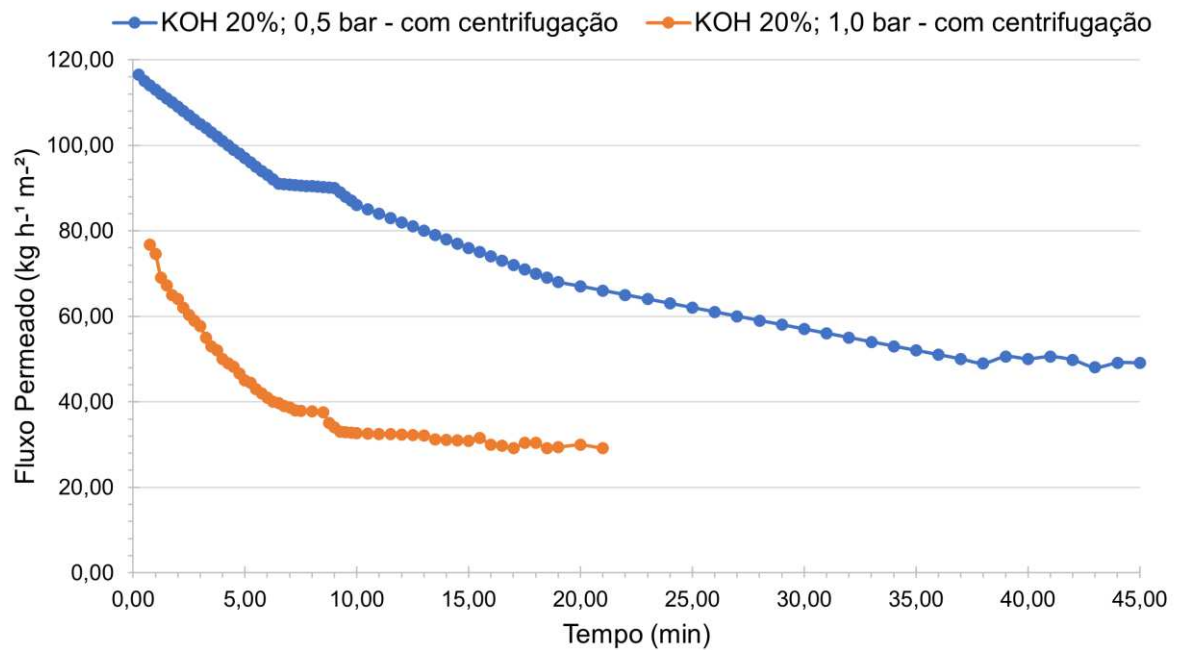
Estudos de Hafidi; Pioch; Ajana (2005) mostram que houve uma perda da qualidade dos óleos filtrados com membranas de 0,8 μm (maior diâmetro de poros das membranas utilizadas), onde foram encontradas grandes moléculas de sabões no permeado, devido ao cisalhamento ocasionado pelo aumento da pressão, que proporcionou a quebra mecânica dos agregados moleculares e, conseqüentemente, a permeação através da membrana.

5.3.3 Avaliação do processo combinado de centrifugação e separação por membranas

Com o objetivo de melhorar as condições de fluxo obtidas na filtração, minimizando a permeação de compostos indesejáveis, foi avaliada a realização do

processo combinado centrifugação da mistura saponificada seguido da filtração com membrana. Na Figura 16 são apresentadas as curvas de fluxo permeado em função do tempo na microfiltração da mistura saponificada (20% de KOH) após a realização de centrifugação. Estes ensaios foram realizados nas pressões de 0,5 e 1,0 bar.

Figura 16 - Fluxo permeado em função do tempo na microfiltração do DDOS. KOH 20% e P - 0,5 e 1,0 bar com centrifugação.



Fonte: Autoria própria (2024)

A Tabela 7 apresenta os resultados de fluxo permeado médio estabilizado, *fouling* - redução de fluxo (%), concentração (mg esqualano 100 g amostra⁻¹) e seletividade dos ensaios, avaliando a influência da pressão no processo combinado de centrifugação e filtração com membranas.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de microfiltração avaliando a influência da pressão com centrifugação intermediária

	0,5 bar – com centrifugação (Ensaio 3)	1,0 bar – com centrifugação (Ensaio 4)
Fluxo permeado médio estabilizado ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	49,71	29,86
<i>Fouling</i> – redução de fluxo (%)	57,32	61,10
Concentração ($\text{mg esqualano } 100 \text{ g amostra}^{-1}$)		
Saponificado	NI	4,57
Centrifugado	11,13	19,08
Fase pesada	3,29	NI
Permeado	17,05	174,03
Concentrado	14,11	13,38
Quantidade de sabões (ppm)		
Saponificado	NR	32,30
Centrifugado	NR	29,91
Fase pesada	NR	96,27
Seletividade		
	1,21	13,00

NI – Não Identificada
NR – Não realizada

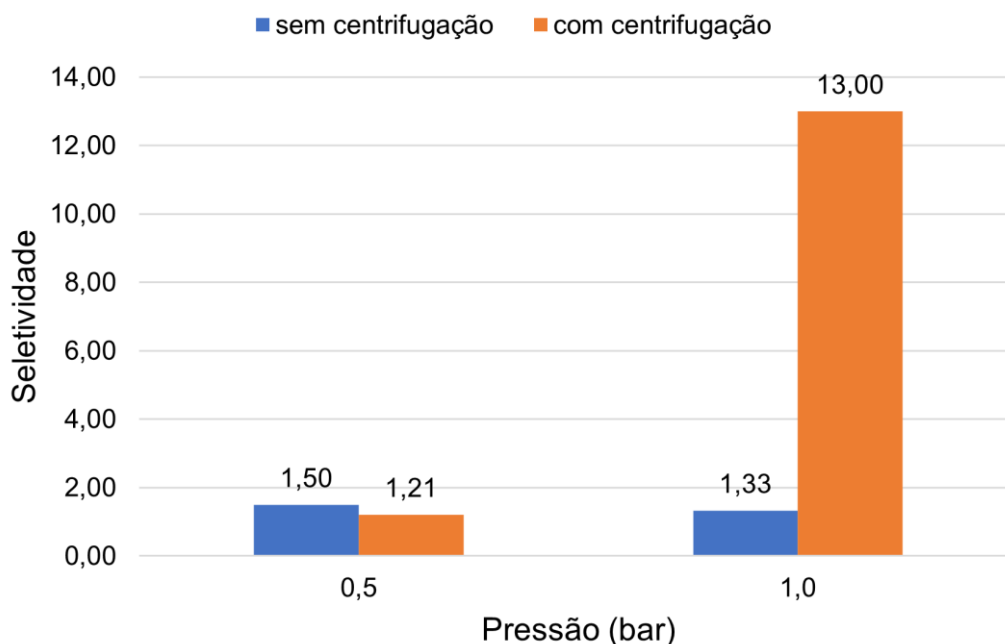
Fonte: Autoria própria (2024)

De acordo com a Figura 16 e Tabela 7, para as duas pressões avaliadas, os valores de fluxo permeado foram bem mais elevados quando comparados com a filtração da mistura oleosa sem compostos saponificados, em razão da ausência dos compostos que foram removidos na centrifugação. Na pressão de 0,5 bar houve um aumento de 98,05% no fluxo permeado médio estabilizado e na pressão de 1,0 bar este aumento foi de 90,22%. O maior valor de fluxo permeado médio estabilizado, $49,71 \text{ kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$, foi obtido na menor pressão.

Neste caso, com a utilização da centrifugação, o aumento da pressão causou a redução do fluxo permeado médio estabilizado; no entanto, houve um aumento expressivo na seletividade da membrana na maior pressão aplicada. Estes resultados estão relacionados, possivelmente, com a formação de uma torta compactada na superfície da membrana pelos compostos retidos, proporcionando uma resistência adicional ao fluxo, mas com aumento da seletividade.

Os resultados de seletividade da filtração direta da mistura saponificada e do processo combinado de centrifugação e filtração por membrana estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Seletividade dos processos sem e com centrifugação



Fonte: Autoria própria (2024)

É possível observar na Figura 17 o aumento de seletividade quando a maior pressão (1,0 bar) foi aplicada, resultando em uma concentração de esqualano no permeado igual a $174,03 \text{ mg } 100 \text{ g amostra}^{-1}$, sendo, aproximadamente treze vezes a concentração no concentrado, indicando a seletividade da membrana e o potencial de utilização deste processo combinado na recuperação de compostos bioativos.

Comparando com o estudo de Abd Rashid *et al.* (2023), onde foi realizada uma extração de esqualeno do óleo de palma utilizando enzimas, com uma obtenção de concentração de esqualeno de $495,15 \text{ mg } 100 \text{ g amostra}^{-1}$ em seis horas de incubação, o tempo de obtenção da concentração de esqualeno do permeado do DDOS ($174,03 \text{ mg } 100 \text{ g amostra}^{-1}$) foi de 1,02 horas, considerando as etapas de saponificação, centrifugação e filtração, sendo aproximadamente seis vezes menor que dos estudos. Embora o valor da concentração do permeado do DDOS seja menor que a do estudo, a vantagem é o tempo de obtenção de esqualeno.

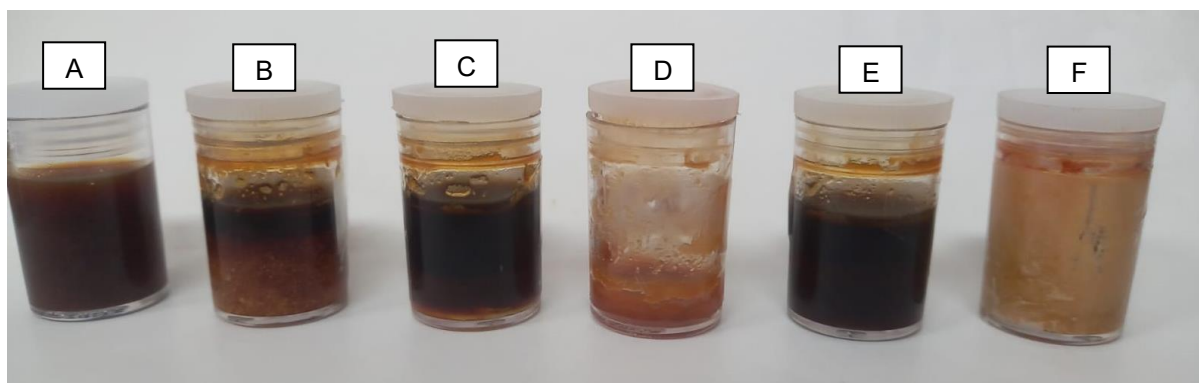
A maior quantidade de sabões (ppm) da melhor condição de operação (KOH 20%; 1,0 bar - com centrifugação) está na fase pesada (96,27 ppm), e a menor quantidade no centrifugado (29,91 ppm), apresentando uma dada eficiência da centrifugação na remoção de sabões para o processo de separação por membranas

subsequente, melhorando assim, a seletividade da membrana em relação ao composto.

Comparando o presente estudo com o de Lee; Surendhiran; Chun, (2022) que tem como principal material de obtenção de esqualeno, o óleo do fígado do bacalhau (rico em esqualeno), a vantagem deste estudo é que não é utilizado material de origem animal. Além disso, em comparação com a extração com fluido supercrítico, destilação molecular e cromatografia em coluna, a utilização das membranas no processo de separação apresenta vantagens como a não utilização de solventes orgânicos tóxicos, baixo custo e funcionamento contínuo, sendo um método promissor para o isolamento de esqualeno do DDOS.

Os aspectos visuais do resíduo (A), saponificado (B), centrifugado (C), fase pesada (D), permeado (E) e concentrado (F) do ensaio 4 (KOH 20% - 1,0 bar) submetido a centrifugação estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Aspectos visuais do resíduo (A), saponificado (B), centrifugado (C), fase pesada (D), permeado (E) e concentrado (F). KOH 20% e P - 1,0 bar com centrifugação.



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 18 apresenta que houve uma melhor separação de fases – centrifugado (C) e fase pesada (D), promovida pela centrifugação, e com isso não houve aspecto de saponificado no permeado (E) coletado.

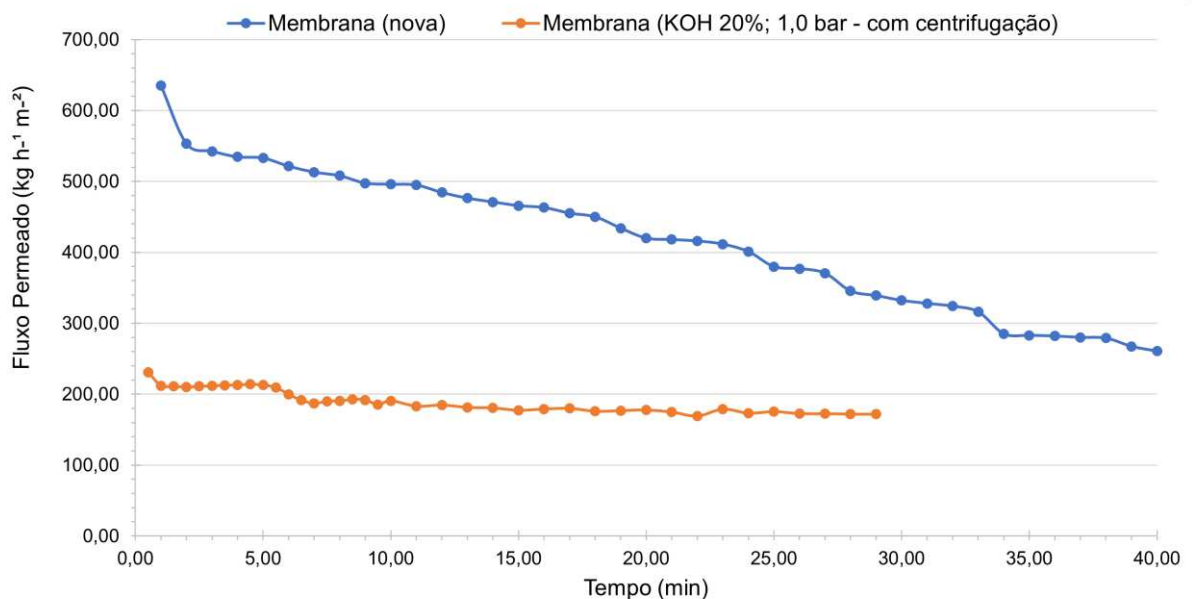
5.4 Limpeza da membrana e recuperação do fluxo permeado

Para avaliar a possibilidade de reutilização da membrana, foi avaliada a eficiência da limpeza que foi realizada. Nesta etapa, foi avaliada a limpeza da

membrana utilizada na filtração da mistura oleosa no processo combinado, na pressão de 1,0 bar.

Após a realização do ciclo de lavagens da membrana, foi avaliado o fluxo permeado com água na membrana após a limpeza e comparado com o fluxo permeado da membrana nova, ambos na mesma pressão, 0,026 bar (Figura 19).

Figura 19 - Efeito do *fouling* e ciclo de recuperação



Fonte: Autoria própria (2024)

O fluxo permeado médio estabilizado obtido após a limpeza foi de 173,82 kg h⁻¹ m⁻², que indica uma recuperação do fluxo de 59,84% em relação ao fluxo inicial da membrana. Estes resultados indicam que estes compostos que foram retidos durante a filtração da mistura saponificada adentraram nos poros das membranas, sendo adsorvidos e causando entupimentos. Para aumentar a vida útil da membrana e possibilitar sua utilização vários ciclos de filtração, é necessário avaliar a utilização de outras soluções de limpeza, aumentando o número de ciclos de retrolavagem, bem como a utilização de temperaturas maiores.

6 CONCLUSÕES

A metodologia proposta de processamento do DDOS utilizando processos de separação por membranas possibilitou a concentração de esqualano, uma vez que a membrana polimérica utilizada apresentou seletividade ao composto. A saponificação como pré-tratamento foi utilizada para a formação de uma fase saponificada a ser retida pela membrana. Para uma mesma pressão, o aumento da concentração de KOH proporcionou o aumento da concentração de esqualano no permeado, provavelmente em razão da maior produção de materiais saponificáveis que favorecem a formação de uma fase que é retida pela membrana, proporcionando a concentração dos insaponificáveis, como o esqualano, no permeado. Por outro lado, para uma mesma concentração de KOH no pré-tratamento sem a utilização da centrifugação como processo intermediário, o aumento da pressão causou uma redução da retenção, indicando a permeação dos compostos indesejáveis através da membrana e a necessidade da centrifugação como processo combinado a filtração para a obtenção de uma melhor concentração de esqualano no permeado.

A melhor condição avaliada (KOH 20% e pressão de 1,0 bar com processo combinado de centrifugação) possibilitou uma concentração de esqualano no permeado de 174,03 mg 100 g amostra⁻¹, que é aproximadamente treze vezes maior do que no concentrado, indicando a retenção pela membrana de compostos indesejáveis, como os sabões.

A quantidade de sabões calculada para as fases da melhor condição de operação confirmou a separação desta fase, já que a maior quantidade de sabões (ppm) está na fase pesada (96,27 ppm), e a menor quantidade no centrifugado (29,91 ppm), garantindo uma remoção eficiente de sabões promovida pela centrifugação antes do processo de separação por membranas.

A recuperação de fluxo permeado da membrana após o procedimento de limpeza foi de 59,84%, indicando a necessidade de avaliar a utilização de outras soluções de limpeza, aumento do número de ciclos de retrolavagem, bem como a utilização de temperaturas maiores.

Além da utilização das membranas no processo de separação para obtenção de compostos bioativos, neste caso, o esqualeno, o processo combinado de centrifugação seguido por membrana possibilitou uma eficácia maior no processo, indicando o seu potencial de aplicação no processamento de óleos. Adicionalmente,

é destacada a possibilidade de valorização de um coproduto do processamento do óleo de soja, o DDOS, como uma fonte alternativa e sustentável de obtenção de esqualeno.

REFERÊNCIAS

ABD RASHID, S. N. A. *et al.* Squalene rich virgin palm oil by microwave-assisted enzyme aqueous extraction from palm mesocarp. **Biocatalysis and agricultural biotechnology**, v. 47, n. 102568, p. 102568, 2023.

ABDORREZAEI, Z.; RAISI, A. A hybrid ultrafiltration/nanofiltration/pervaporation membrane process for intensifying the refining of crude canola oil and solvent recovery. **Genie des procedes [Chemical engineering and processing]**, v. 169, n. 108598, p. 108598, 2021.

Abihpec - O futuro do mercado de beleza: novos hábitos trazidos pela pandemia devem continuar em alta. 2020. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/o-futuro-do-mercado-de-beleza-novos-habitos-trazidos-pela-pandemia-devem-continuar-em-alta/>>. Acesso em: 07 dez. 2022.

Abihpec - Corrente de comércio do setor de higiene pessoal entre janeiro e setembro cresceu 8,5%. 2022. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/corrente-de-comercio-do-setor-de-higiene-pessoal-entre-janeiro-e-setembro-cresceu-85/>> Acesso em: 07 dez. 2022.

Abihpec - O Brasil no Mundo - classificação do Brasil por categoria. 2022. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2023/08/Panorama-do-setor-atualizado-110724.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2024.

ALMEIDA, M. E. M. *et al.* Avaliação de destilado da desodorização do óleo de soja para a extração de vitamina E. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v. 37, n. 4, p. 1003-1011, 1994.

Aocs - Métodos oficiais recomendados da AOCS - método TI 1a-64. 4ª edição. 2017.

BIESALSKI, H.-K. *et al.* Bioactive compounds: Definition and assessment of activity. **Nutrition (Burbank, Los Angeles County, Calif.)**, v. 25, n. 11–12, p. 1202–1205, 2009.

BRUSINI, R. *et al.* Squalene-based nanoparticles for the targeting of atherosclerotic lesions. *International journal of pharmaceutics*, v. 581, n. 119282, p. 119282, 2020.

BUCZENKO, G. M.; DE OLIVEIRA, J. S.; VON MEIEN, O. F. Extraction of tocopherols from the deodorized distillate of soybean oil with liquefied petroleum gas. **European journal of lipid science and technology: EJLST**, v. 105, n. 11, p. 668–671, 2003.

Conab - Safra de grãos 2023/2024 está estimada em 294,1 milhões de toneladas. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5478-safra->

de-graos-2023-2024-esta-estimada-em-294-1-milhoes-de-toneladas>. Acesso em: 12 ago. 2024.

Cosmetic Innovation - Ingrediente revigorado: Esqualano de alta qualidade, renovável, proveniente de cana de açúcar sustentável. Disponível em: <<https://cosmeticinnovation.com.br/ingrediente-revigorado-esqualano-de-alta-qualidade-renovavel-proveniente-de-cana-de-acucar-sustentavel/>>. Acesso em: 28. maio 2024.

FEDUCHI, E. *et al.* Bioquímica. Conceptos esenciales. 2010. Editorial Médica Panamericana.

GHIMIRE, G. P. *et al.* Advances in biochemistry and microbial production of squalene and its derivatives. **Journal of microbiology and biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 441–451, 2016.

GOHIL, N. *et al.* Engineering strategies in microorganisms for the enhanced production of squalene: Advances, challenges and opportunities. **Frontiers in bioengineering and biotechnology**, v. 7, 2019.

GOPAKUMAR, K. Therapeutic Applications of Squalene - A Review. **Fishery Technology**, 49(1), 1-9. 2012.

GUNAWAN, S.; KASIM, N.; JU, Y. Separation and purification of squalene from soybean oil deodorizer distillate. **Separation and purification technology**, v. 60, n. 2, p. 128–135, 2008.

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA, H. Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. **Innovative food science & emerging technologies: IFSET: the official scientific journal of the European Federation of Food Science and Technology**, v. 6, n. 2, p. 203–212, 2005.

HABERT, A. C. *et al.* **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: *E-papers*, 1995.

HABERT, A. C. *et al.* **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: *E-papers*, 1997.

HABERT, A. C. *et al.* **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: *E-papers*, 2006.

HATAMINIA, F. *et al.* A novel method for squalene extraction from pumpkin seed oil using magnetic nanoparticles and exploring the inhibition effect of extracted squalene on angiogenesis property. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 91, p. 1–9, 2018.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tigle, 4ª edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KIM, S., -K; KARADENIZ, F. Biological importance and applications of squalene and squalane. **Advances in food and nutrition research**, v. 65, p. 223-233, 2012.

LIN, K.-M.; KOSEOGLU, S. S. Separation of sterols from deodorizer distillate by crystallization. **Journal of food lipids**, v. 10, n. 2, p. 107–127, 2003.

LEE, S.-C.; SURENDHIRAN, D.; CHUN, B.-S. Extraction and encapsulation of squalene-rich cod liver oil using supercritical CO₂ process for enhanced oxidative stability. **Journal of CO₂ utilization**, v. 62, n. 102104, p. 102104, 2022.

LOZANO-GRANDE, M. A. *et al.* Plant sources, extraction methods, and uses of squalene. **International journal of agronomy**, v. 2018, p. 1–13, 2018.

LU, X. *et al.* Advance of self-cleaning separation membranes for oil-containing wastewater treatment. **Environmental Functional Materials**, 2024.

MARTINI, G.; NERLI, B. B.; MALPIEDI, L. P. A novel method based on saponification coupled to micelle-extraction for recovering valuable bioactive compounds from soybean oil deodorizer distillate. **Food chemistry**, v. 384, n. 132610, p. 132610, 2022.

MARTINS, P. F. *et al.* Comparison of two different strategies for tocopherols enrichment using a molecular distillation process. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 2, p. 753–758, 2006.

MAXIM, C. *et al.* "SQUALENE–BACKGROUND AND PERSPECTIVES IN COSMECEUTICALS FORMULAS." 2024.

MENDES, M. F. *et al.* Recovery of the high aggregated compounds present in the deodorizer distillate of the vegetable oils using supercritical fluids. **The journal of supercritical fluids**, v. 34, n. 2, p. 157–162, 2005.

MENDES, M. F.; ULLER, A. M. C.; PESSOA, F. L. P. Simulation and thermodynamic modeling of the extraction of tocopherol from a synthetic mixture of tocopherol, squalene and CO₂. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 17, n. 4–7, p. 761–770, 2000.

MOREIRA, E. A.; BALTANÁS, M. A. Recovery of phytosterols from sunflower oil deodorizer distillates. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 2, p. 161–167, 2004.

MOREIRA, E. A.; BALTANÁS, M. A., 2001a. Recuperación de tocoferoles y esteroides desde destilados de desodorización y otras materias primas – Parte 1. Aceites y Grasas 43, 253–269.

MOREIRA, E. A.; BALTANÁS, M. A., 2001b. Recuperación de tocoferoles y esteroides desde destilados de desodorización y otras materias primas – Parte 2. Aceites y Grasas 44, 373–377.

MOULA ALI, A. M.; PRODPRAN, T.; BENJAKUL, S. Effect of squalene as a glycerol substitute on morphological and barrier properties of golden carp (*Probarbus Jullieni*) skin gelatin film. **Food hydrocolloids**, v. 97, n. 105201, p. 105201, 2019.

NAGAO, T. *et al.* Improvement of a process for purification of tocopherols and sterols from soybean oil deodorizer distillate. **Journal of molecular catalysis. B, Enzymatic**, v. 37, n. 1–6, p. 56–62, 2005.

NARAYAN BHILWADE, H. *et al.* Squalene as novel food factor. **Current pharmaceutical biotechnology**, v. 11, n. 8, p. 875–880, 2010.

Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 27 ago. 2024.

OLIVEIRA, A. L. S. *et al.* Effect of squalene-based emulsion on polyphenols skin penetration: Ex vivo skin study. **Colloids and surfaces. B, Biointerfaces**, v. 218, n. 112779, p. 112779, 2022.

PACETTI, D. *et al.* Simple and rapid method to analyse squalene in olive oils and extra virgin olive oils. **Food control**, v. 102, p. 240–244, 2019.

PASCHOAL, S. M. **Estudo da purificação de biodiesel utilizando membranas poliméricas e farelo de semente de maracujá como bioissorvente.** 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2021.

Pentair - membranas poliméricas. Disponível em: <https://xflow.pentair.com/pt-pt/spectrum/membrane-technology-in-general/polymeric-membranes>. Acesso em: 2 nov. 2023.

POPA, O. *et al.* Methods for obtaining and determination of squalene from natural sources. **BioMed research international**, v. 2015, p. 1–16, 2015.

RANGEL, M. DO C. Membranas Inorgânicas e reatores catalíticos. **Química nova**, v. 20, n. 5, p. 486–492, 1997.

REDDY, L. H.; COUVREUR, P. Squalene: A natural triterpene for use in disease management and therapy. **Advanced drug delivery reviews**, v. 61, n. 15, p. 1412–1426, 2009.

SÁNCHEZ-ARÉVALO, C. M. *et al.* Exploring the extraction of the bioactive content from the two-phase olive mill waste and further purification by ultrafiltration. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie [Food science and technology]**, v. 165, n. 113742, p. 113742, 2022.

SÁNCHEZ-ARÉVALO, C. M. *et al.* Solvent-resistant ultrafiltration to recover bioactive compounds from wet olive pomace extracts. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie [Food science and technology]**, v. 186, n. 115167, p. 115167, 2023.

SUBRAMANIAN, R. *et al.* Integrated membrane process for pretreating and desolventizing hexane-soybean oil miscella – A pilot plant study. **Journal of membrane science**, v. 704, n. 122808, p. 122808, 2024.

TODERICH, K. N. *et al.* Differential impact of salinity stress on seeds minerals, storage proteins, fatty acids, and squalene composition of new quinoa genotype, grown in hyper-arid desert environments. **Frontiers in plant science**, v. 11, 2020.

TURCHINI, G. M. *et al.* **Fish Oil Replacement and Alternative Lipid Sources in Aquaculture Feeds**. 1. ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2010.

WOERFEL, J. B. Processing and utilization of by-products from soy oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 58, n. 3Part1, p. 188–191, 1981

YANG, Z. *et al.* Preparation of high purity squalene from soybean oil deodorizer distillate with the combination of macroporous resin and thin-film evaporation coupling distillation. **Separation science and technology**, v. 55, n. 9, p. 1611–1622, 2019.

ZEFERINO, M; RAMOS, S. DE F. **Mercado Mundial de Óleos Vegetais: panorama e perspectivas. Análises e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 18, n. 5, p. 1-8, maio 2023.

**ANEXO A – Metodologia para a determinação do índice de acidez
(modificada)**

METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ (modificada)

Para a aplicação desta metodologia preparou-se soluções de éter-álcool etílico (2:1) neutra (v/v), de fenolftaleína e de hidróxido de potássio padronizada 0,105 M.

O procedimento consistiu em pesar três amostras de DDOS (1,60 g; 1,50 g; 1,40 g) e inseri-las em erlenmeyers de 250 mL. Após, adicionou-se 25 mL da solução éter-álcool e duas gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de potássio até o aparecimento da coloração rósea. O índice de acidez e a acidez das amostras foram calculados pelas Equações 7 e 8.

$$\text{Índice de Acidez (IA)} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g de amostra}} \right) = \frac{v \cdot C \cdot f \cdot 56,1}{m} \quad (7)$$

$$\text{Acidez } ((\% (g \ 100 \ g^{-1}) \text{ de ácido oleico } C_{18}:2)) = \left(\frac{v \cdot C \cdot f \cdot 282}{m} \right) \div 100 \quad (8)$$

Sendo:

v - Volume de hidróxido de potássio gasto na titulação (mL);

f - Fator de correção da solução de hidróxido de potássio;

C - Concentração da solução de hidróxido de potássio (mol L^{-1});

m - Massa da amostra (gramas).

**ANEXO B – Metodologia para a determinação do índice de saponificação
(modificada)**

METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (modificada)

Em 3 massas diferentes de DDOS (1,17 g; 1,30 g; 1,50 g) foi adicionado 50 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 mol L⁻¹. A mistura foi aquecida a 70°C em banho maria sob refluxo e agitação magnética em 5 rpm constante até completa saponificação da amostra. Após 2h, o sistema foi resfriado e as misturas foram tituladas com a solução de ácido clorídrico padronizada 0,62 mol L⁻¹ usando-se 3 gotas de fenolftaleína como indicador. O ponto final da titulação correspondeu ao desaparecimento da coloração rosa. O mesmo procedimento foi adotado para as 3 titulações em branco. O índice de saponificação foi calculado conforme a Equação 9.

$$\text{Índice de Saponificação (IS)} = \frac{56,1 \cdot M \cdot (v_2 - v_1)}{m} \quad (9)$$

Sendo:

M - Molaridade da solução padronizada de ácido clorídrico (0,62 mol L⁻¹);

*v*₁ - Volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra de óleo (mL);

*v*₂ - Volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL);

m - Massa da amostra (gramas).

Caso os triglicerídeos contenham ácidos graxos livres, o índice de saponificação (IS) deve ser corrigido considerando-se o índice de acidez (IA) do óleo, conforme a Equação 10 abaixo:

$$\text{Índice de Saponificação Corrigido (ISC)} = \frac{56108 \cdot IS}{56108 + 12,56 \cdot IA} \quad (10)$$

**ANEXO C – Metodologia para a determinação da quantidade de sabões
(modificada)**

METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE SABÕES (modificada)

Quantidade das amostras em gramas (0,09 – 1,04 g) foram dissolvidas em 100 mL de álcool isopropílico (99,5%) em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foram adicionadas 20 gotas de indicador azul de bromofenol 0,01 M (a solução se torna azul).

As amostras foram tituladas com HCl 0,1 M em duplicata até que as soluções virassem de azul para amarelo.

A quantidade de sabão foi determinada a partir da Equação 11.

$$\frac{B * M * C}{W} = ppm \text{ de sabão (11)}$$

Sendo:

B - mL de HCl gasto na titulação;

M - Molaridade do HCl (0,1 M);

C - Fator de concentração (304 para o biodiesel produzido a partir de NaOH);

W - Massa das amostras.