

# UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES - URI - CAMPUS ERECHIM

## DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MARCUS VINÍCIUS TRES

# SEPARAÇÃO DE MISCELAS ÓLEO DE SOJA/n-BUTANO E ÓLEO DE SOJA/n-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS E POLIMÉRICAS DO TIPO FIBRA OCA

ERECHIM, RS - BRASIL

JANEIRO DE 2012

### MARCUS VINÍCIUS TRES

# SEPARAÇÃO DE MISCELAS ÓLEO DE SOJA/n-BUTANO E ÓLEO DE SOJA/n-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS E POLIMÉRICAS DO TIPO FIBRA OCA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos: Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim.

Orientadores: Prof. Dr. Marco Di Luccio Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

ERECHIM, RS - BRASIL JANEIRO DE 2012

### MARCUS VINÍCIUS TRES

# SEPARAÇÃO DE MISCELAS ÓLEO DE SOJA/n-BUTANO E ÓLEO DE SOJA/n-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS E POLIMÉRICAS DO TIPO FIBRA OCA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI – Campus de Erechim, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Aprovada em 30 de Janeiro de 2012.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marco Di Luccio (Orientador) Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira (Orientador)

Prof. Dr. Roberto Bentes de Carvalho (PUC/RJ) Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus (UFSC)

Prof. Dr. Vandré Barbosa Brião (UPF) Prof. Dr. Daniel Jacintho Emmerich (URI)

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago (URI) NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA TESE DE DOUTORADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM. Dedico este trabalho:

### Aos meus pais, Aristides e Maria Ignez:

A vocês que sempre me incentivaram para que eu não desistisse desta caminhada e para que eu pudesse vencer sem medos os obstáculos da vida. A minha gratidão e o meu carinho.

#### AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por ter me iluminado e ajudado chegar até aqui nesta jornada de trabalho na busca do aperfeiçoamento;

Aos meus Orientadores Marco Di Luccio e José Vladimir de Oliveira, grandes amigos, mestres, que com sabedoria e dedicação me mostraram os caminhos que deveria seguir não medindo esforços nas dificuldades e soluções de problemas;

Aos membros da Banca Examinadora, Professores Roberto Bentes de Carvalho, José Carlos Cunha Petrus, Vandré Barbosa Brião, Daniel Jacintho Emmerich e Rogério Marcos Dallago pelas críticas e sugestões tão importantes para o enriquecimento deste trabalho e do meu conhecimento;

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI – Campus de Erechim pelas orientações, aconselhamentos e transmissão de seus conhecimentos e experiências;

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

Aos demais colegas e amigos do Laboratório de Termodinâmica Aplicada da URI - Campus de Erechim, pela amizade e companheirismo neste tempo que passamos juntos;

A Professora Helen Conceição Ferraz do PEQ/COPPE/UFRJ por ter me recebido cordialmente em seu laboratório e me oportunizado realizar inúmeras análises nas membranas utilizando equipamentos analíticos;

Aos colegas da turma de doutorado pelas longas horas de estudo e dificuldades superadas que enfrentamos juntos;

A empresa Transfer-Tech Gestão de Inovações Ltda. pelo suporte financeiro e concessão de bolsa;

A empresa PAM Membranas Seletivas pelo gentil fornecimento das membranas fibra oca utilizadas nesta Tese;

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

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

"No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade."

Albert Einstein

#### RESUMO

O presente trabalho teve por objetivos investigar as separações de miscelas óleo de soja refinado/n-hexano, óleo de soja bruto/n-hexano (miscela industrial) e óleo de soja refinado/n-butano pressurizado utilizando a tecnologia de membranas. Membranas comerciais poliméricas do tipo fibra oca e cerâmicas com MWCO's entre 5 e 50 kDa foram as investigadas. Razões mássicas, para miscela sintética óleo/solvente, entre 1:1 e 1:5 (m/m) foram utilizadas para a maioria dos ensaios. Para melhor compreensão dos fenômenos de incrustação, cinco membranas planas comerciais de ultrafiltração, previamente utilizadas neste tipo de separações, foram caracterizadas por DSC, FTIR, ângulo de contato, potencial zeta e MEV-EDS, antes e após as separações das miscelas óleo de soja/solventes orgânicos. Estas análises indicaram que as membranas não sofreram nenhum tipo de degradação com a utilização neste tipo de separação. Rejeições de óleo até 100%, fluxos totais (óleo + solvente) permeados até 65,3 kg/m<sup>2</sup> h com fluxos de óleo permeados até 1,4 kg/m<sup>2</sup> h foram obtidos para as membranas e miscelas investigadas. A miscela industrial apresentou o mesmo comportamento obtido com as miscelas sintéticas para as rejeições de óleo e fluxos permeados. Na separação da miscela óleo/n-butano foram obtidas maiores rejeições de óleo, comparativamente ao sistema óleo/n-hexano. Comparando os tipos de membranas investigadas, as membranas cerâmicas apresentaram maiores rejeições de óleo independentemente da miscela investigada. Já a membrana fibra oca, apresentou maior fluxo total permeado. A incrustação na membrana também é uma questão importante em tais separações, uma vez que as caracterizações das membranas mostraram que vestígios de óleo podem ser encontrados na superfície da membrana, mesmo após diversas lavagens com solvente. Os resultados obtidos neste trabalho indicam uma possível aplicabilidade da tecnologia de membranas nas indústrias de processamento de óleos vegetais e biodiesel na etapa de recuperação de solvente.

*Palavras-chave:* membrana tipo fibra oca; membrana cerâmica; ultrafiltração; óleo de soja; n-butano; n-hexano; recuperação de solvente; separação.

#### ABSTRACT

This study aimed to investigate the separations of miscelas refined soybean oil/nhexane, crude soybean oil/n-hexane (industrial miscella) and refined soybean oil/nbutane pressurized using membrane technology. Commercial polymeric hollow fiber and ceramic membranes with MWCO's between 5 and 50 kDa were investigated. Mass ratios for the synthetic miscella oil/solvent, from 1:1 to 1:5 (w/w) were used for most experiments. To better understanding the effects of fouling, five flat sheet commercial ultrafiltration membranes, previously used in separations like the ones here investigated, were characterized by DSC, FTIR, contact angle, zeta potential and SEM-EDS, before and after the separation of soybean oil miscellas/organic solvents. These analyzes indicated that the membranes do not undergo any kind of degradation using this type of separation. Oil rejections up to 100%, total permeated fluxes (oil + solvent) to 65.3 kg/m<sup>2</sup> h with oil permeated fluxes up to 1.4 kg/m<sup>2</sup> h were obtained for membranes and miscelas investigated. The industrial miscella showed the same behavior obtained with the synthetic miscelas for the oil rejections and permeated fluxes. In the separation of the miscella oil/n-butane were obtained oil rejections greater compared to the system oil/n-hexane. Comparing the membrane types investigated, ceramic membranes had higher oil rejections, regardless of the miscella investigated. Nevertheless the hollow fiber membrane has shown higher total flux permeated. Fouling on the membrane is also an important issue in such separations, since the characterizations of the membranes showed that traces of oil can be found on the membrane surface, even after several washings with solvent. The present results indicate a possible applicability of membrane technology in vegetable oils processing and biodiesel industries during the solvent recovery step.

*Keywords:* hollow fiber membrane; ceramic membrane; ultrafiltration; soybean oil; nbutane; n-hexane; solvent recovery; miscella, separation.

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Fluxograma organizacional da presente Tese.	6
Figura 2.1 Comparação entre os processos convencional de extração de óleo	s
vegetais e a tecnologia de membranas. Fonte: SNAPE e NAKAGIMA, 19961	2
Figura 3.1 Espectros de infravemelho para as membranas Sepa GE e Sepa P	Г
novas3	5
Figura 3.2. Espectros de infravermelho das membranas comerciais na região er	n
torno de 3300 cm <sup>-1</sup> , característica da poli(amida)3	6
Figura 3.3 Espectros de infravermelho das membranas comerciais obtidos entr	е
1075 e 1350 cm <sup>-1</sup> , uma região de alongamento dos grupos sulfônicos, característico	s
de poli(sulfona) e poli(éter sulfona)3	7
Figura 3.4 Espectros de infravermelho da membrana Sepa GE antes da permeaçã	0
(nova) e após a separação das misturas de óleo de soja em n-butano e n-hexano. 3	8
Figura 3.5 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GE antes e após a	s
permeações4	1
Figura 3.6 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GH antes e após a	s
permeações4	1
Figura 3.7 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GK antes e após a	s
permeações4	2
Figura 3.8 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GM antes e após a	s
permeações4	2
Figura 3.9 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa PT antes e após a	s
permeações4	3
Figura 3.10 Micrografias eletrônicas das membranas Sepa GK, Sepa GM e Sepa PT	-,
novas e após a permeação das misturas de óleo de soja refinado/n-butano4	5
Figura 4.1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas separaçõe	s
óleo de soja/n-hexano utilizando a membrana tipo fibra oca de 50 kDa. A - frasco d	е
alimentação contendo a mistura de óleo/n-hexano (300 mL); B - bomba d	е
engrenagem; C - módulo de membrana; D - manômetro; E – válvula micrométrica;	F
- rotâmetro; G - banho termostático; H - sensor de temperatura (PT-100)4	9

hexano utilizando membrana tipo fibra oca50
Figura 4.3 Fluxos volumétricos dos álcoois etílico, n-propílico e n-butílico obtidos na
etapa de condicionamento da membrana53
Figura 4.4 Fluxos de n-hexano obtidos após o condicionamento da membrana com
os álcoois etílico, n-propílico e n-butílico a 25 °C53
Figura 4.5 Fluxos totais permeados nas razões mássicas óleo/n-hexano de (a) 1:1,
(b) 1:4 e (c) 1:555
Figura 4.6 Rejeições de óleo de soja nas razões mássicas óleo/n-hexano de (a) 1:1,
(b) 1:4 e (c) 1:557
Figura 4.7 Rejeições de óleo de soja (a) e fluxo total permeado (b) para miscela
industrial60
Figura 5.1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas separações
óleo de soja/n-butano utilizando a membrana tipo fibra oca de 50 kDa: A - banho
termostatizado; B - cilindro de n-butano; C - bomba de seringa; D - bomba de líquido;
E - frasco graduado; F - válvula micrométrica tipo agulha; G - válvulas de uma via
(check-valve, HIP, modelo 15-41AF1); H - válvula de esfera; I - indicadores
analógicos de pressão; J – misturador estático (Valco); K - válvulas micrométricas
tipo agulha; L – rotâmetros; M - frascos coletores e N - módulo de separação com
membrana tipo fibra oca63
Figura 5.2 Aspecto visual da unidade experimental de separação óleo de soja/n-
butano utilizando membrana tipo fibra oca63
Figura 5.3 Rejeições de óleo para membrana tipo fibra oca nas pressões
investigadas e pressão transmembrana de 1 bar67
Figura 5.4 Fluxo de óleo para membrana tipo fibra oca nas pressões investigadas e
pressão transmembrana de 1 bar69
Figura 6.1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas separações
óleo de soja/n-hexano utilizando membranas cerâmicas. A - frasco de alimentação
contendo a miscela (300 mL); B - bomba de engrenagem (Micropump, ColeParmer,
modelo 72211-15); C - módulo de aço inox contendo a membrana cerâmica; D –
manômetro (Salvi, 0 a 16 bar); E – válvula micrométrica (Nupro, modelo SS-4BK); F
<ul> <li>rotâmetro (Conaut, modelo 440); G - banho termostático (Marconi); H - sensor de</li> </ul>
temperatura (PT-100)73

Figura 6.2 Vista geral da unidade experimental utilizada nos ensaios de separação óleo de soja/n-hexano utilizando membranas cerâmicas. \_\_\_\_\_\_73 Figura 6.3 Fluxos dos álcoois após o condicionamento da membrana cerâmica de 5 kDa em função da pressão. \_\_\_\_\_76 Figura 6.4 Fluxos de n-hexano após o condicionamento da membrana cerâmica de 5 kDa com os diferentes álcoois em função da pressão. \_\_\_\_\_77 Figura 6.5 Rejeições de óleo (a) e fluxos totais permeados (b) para membrana cerâmica de 5 kDa. 78 Figura 6.6 Rejeições de óleo (a) e fluxos totais permeados (b) para membrana cerâmica de 10 kDa.\_\_\_\_\_ 78 Figura 6.7 Rejeições de óleo (a) e fluxos totais permeados (b) para membrana cerâmica de 5 kDa utilizando a miscela industrial na alimentação. 80 Figura 6.8 Rejeições de óleo (a) e fluxos totais permeados (b) para membrana cerâmica de 10 kDa utilizando a miscela industrial na alimentação. \_\_\_\_\_81 Figura 7.1 Diagrama esquemático do aparato experimental: A - banho termostatizado; B - cilindro de n-butano; C - bomba de seringa; D - bomba de líquido; E - frasco graduado; F - válvula micrométrica tipo agulha; G - válvulas de uma via (check-valve); H - válvula de esfera; I - indicadores analógicos de pressão; J misturador estático; K - válvulas micrométricas tipo agulha; L – medidores de fluxo; M - frascos coletores e N - módulo de separação com membrana cerâmica. 84 Figura 7.2 Vista geral da unidade experimental utilizada nos ensaios de separação óleo de soja refinado/n-butano. \_\_\_\_\_ 84 Figura 7.3 Rejeições (a) e fluxos de óleo permeados (b) para miscela óleo de soja/nbutano na razão mássica 1:3 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa. \_\_\_\_\_86 Figura 7.4 Rejeições (a) e fluxos de óleo permeados (b) para miscela óleo de soja/nbutano na razão mássica 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa. \_\_\_\_\_87 Figura 7.5 Rejeições (a) e fluxos de óleo permeados (b) para miscela óleo de soja/nbutano na razão mássica 1:3 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa. 87 Figura 7.6 Rejeições (a) e fluxos de óleo permeados (b) para miscela óleo de soja/nbutano na razão mássica 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa. 88 Figura 7.7 Comparação entre os valores das rejeições de óleo para miscela óleo de soja/n-butano nas razões mássicas 1:3 (m/m) (a) e 1:1 (m/m) (b) para membrana cerâmica de 5 kDa, calculadas por massa e por concentração de óleo. \_\_\_\_\_90 Figura 7.8 Comparação entre os valores das rejeições de óleo para miscela óleo de soja/n-butano na razão mássica 1:3 (m/m) (a) e 1:1 (m/m) (b) para membrana cerâmica de 10 kDa, calculadas por massa e por concentração de óleo. \_\_\_\_\_90 Figura 7.9 Fluxos totais permeados para as membranas cerâmicas de 5 kDa (a) e 10 kDa (b). \_\_\_\_\_\_91

### LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Trabalhos selecionados da literatura sobre degomagem de óleos
vegetais usando membranas14
Tabela 2.2 Alguns trabalhos apresentados na literatura sobre desacidificação de
óleos vegetais16
Tabela 2.3 Alguns trabalhos apresentados na literatura sobre remoção de
pigmentos, tocoferóis e carotenóides em óleos vegetais17
Tabela 2.4 Alguns trabalhos apresentados na literatura sobre separação de
emulsões20
Tabela 3.1 Especificações do fabricante GE-Osmonics sobre as membranas planas
utilizadas nesta etapa do trabalho34
Tabela 3.2 Ângulo de contato e temperaturas de transição vítrea das membranas
comerciais antes e após os ensaios de permeação39
Tabela 5.1 Condições experimentais utilizadas nesta etapa do trabalho.      65
Tabela 6.1 Especificações do fabricante Pall Co. sobre as membranas utilizadas . 74
Tabela 6.2. Solventes utilizados nesta etapa do trabalho.    74
Tabela 7.1 Condições experimentais utilizadas nesta etapa do trabalho.       85
Tabela 7.2 Fluxo total, de óleo, de n-butano e erro experimental na comparação
destes parâmetros calculados por massa e por concentração para membrana de 5
kDa em uma hora de ensaio92
Tabela 7.3 Fluxo total, de óleo, de n-butano e erro experimental na comparação
destes parâmetros calculados por massa e por concentração para membrana de 10
kDa em uma hora de ensaio92

#### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIOVE = Associação Brasileira das PDMS = poli(dimetil siloxano) Indústrias de Óleos Vegetais PE = poli(etileno)CO<sub>2</sub> = dióxido de carbono PEI = poli(éter imida) COPPE = Instituto Alberto Luiz Coimbra PES = poli(éter sulfona) de Pós-Graduação e Pesquisa de PEQ = Programa de Engenharia Engenharia Química ha = hectarePI = poli(imida) $J_p = fluxo de permeado$ PP = poli(propileno)kDa = quilodaltonPSF = poli(sulfona) kg/h = quilograma por hora PSM's = processo de separações com kJ = quilojoulemembranas kW = quilowatt PTM = pressão transmembrana (bar) m/m = razão mássica (g/g ou kg/kg) PVDF = poli(fluoreto de vinilideno) MF = microfiltração PVDF-Si = poli(fluoreto de vinilideno)-MM = massa molar (g/mol)silício PVDF-CA = poli(fluoreto de vinilideno)-MPa = megapascal acetato de celulose MWCO = Molecular Weight Cut-Off (massa molar de corte) PVP = poli(vinil pirrolidona) m/s = metros por segundo R (%) = retenção NF = nanofiltração  $T_g$  = temperatura de transição vítrea (°C) OR = osmose inversa UF = ultrafiltração PA = poli(amida)UFRJ = Universidade Federal do Rio de Janeiro PAN = poli(acrilo nitrila)

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	4
1.1.1 Objetivos específicos	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS SOBRE MEMBRANAS E SUAS	
APLICAÇÕES NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS	7
2.1.1 Degomagem e separação de constituintes de óleos vegetais	13
2.1.2 Recuperação de solventes a baixa e alta pressões	21
2.1.3 Condicionamento e limpeza das membranas	27
2.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE	32
3 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PLANAS UTILIZADAS SEPARAÇÕES ÓLEO DE SOJA REFINADO/n-HEXANO E n-BU <sup>-</sup> PRESSURIZADO	ΝΑS ΓΑΝΟ 33
3.1 MATERIAL E MÉTODOS	33
3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	E 35
3.3 ÂNGULO DE CONTATO E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFEREN (DSC)	CIAL 39
3.4 POTENCIAL ZETA	40
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ANÁLISES DE R X (MEV-EDS)	AIOS 44
3.6 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO	46
4 RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISCELAS SINTÉTICAS E INDUST	RIAL
ÓLEO DE SOJA/n-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANA TIPO FIBRA OCA _	48
4.1 MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1.1 Condicionamento da membrana	50
4.1.2 Ensaios de separação das miscelas óleo de soja/n-hexano	51

4.1.3 Teste de integridade do módulo	52
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.2.1 Condicionamento da membrana	52
4.2.2 Separação das miscelas óleo de soja refinado/n-hexano	55
4.2.3 Teste de integridade do módulo	59
4.2.4 Separação de miscelas óleo/n-hexano obtidas na indústria	60
4.3 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO	61
5 SEPARAÇÃO DAS MISCELAS ÓLEO DE SOJA REFINADO/n-BU	ΓΑΝΟ
UTILIZANDO MEMBRANA TIPO FIBRA OCA	62
5.1 MATERIAL E MÉTODOS	62
5.1.1 Membrana e aparato experimental	62
5.1.2 Condicionamento da membrana	64
5.1.3 Ensaios de separação	64
5.1.4 Teste de integridade do módulo	66
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.3 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO	70
6 SEPARAÇÃO DAS MISCELAS SINTÉTICAS E INDUSTRIAL ÓLEO DE SO	JA/n-
HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS	72
6.1 MATERIAL E MÉTODOS	72
6.1.1 Membrana e aparato experimental	72
6.1.2 Condicionamento das membranas	74
6.1.3 Ensaios de separação das miscelas óleo de soja/n-hexano	75
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
6.2.1 Condicionamento da membrana	76
6.2.2 Separações das miscelas sintéticas óleo de soja/n-hexano	77
6.2.3 Separação das miscelas industriais óleo de soja/n-hexano	80
6.3 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO	82
7 SEPARAÇÃO DAS MISCELAS ÓLEO DE SOJA REFINADO/n-BU	ΓΑΝΟ
UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS	83

7.1 MATERIAL E MÉTODOS	83
7.1.1 Membranas e aparato experimental	83
7.1.2 Condicionamento das membranas	85
7.1.3 Ensaios de separação	85
7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
7.2.1 Separação das miscelas sintéticas óleo de soja/n-butano	86
7.2.2 Comparação entre as rejeições calculadas por massa e	por
concentração	89
7.3 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO	93
8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
8.1 CONCLUSÕES OBTIDAS NESTE TRABALHO	95
8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
ANEXO A – Medidas Experimentais de Densidade e Viscosidade	_110
ANEXO B – Procedimentos de Limpeza das Membranas Informada p	elos
Fabricantes	_113
APÊNDICE A – Artigo Publicado no Periódico Journal of Membrane Science	e121
APÊNDICE B – Artigo Aceito para Publicação no Periódico Brazilian Journ	al of
Chemical Engineering	_127
APÊNDICE C – Patente Privilégio de Inovação	_145

#### 1 INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se mundialmente por ser um dos maiores produtores de alimentos. Apresenta uma agricultura avançada tecnologicamente, dispondo de vastas faixas de terras agriculturáveis, o que o eleva a uma posição de destaque na produção de grãos, principalmente os oleaginosos. Esta disposição de grãos faz com que pesquisadores e indústrias invistam em pesquisas, especialmente no que se refere à melhoria genética das sementes, visando produtividade e qualidade do grão obtido, bem como no desenvolvimento de tecnologia para melhoria ou desenvolvimento de novos processos, obtendo produtos com altíssima qualidade e alto valor agregado.

A soja é uma semente oleaginosa originária do norte e centro da China (BURLISON, 1936). Brasil e Estados Unidos da América são considerados os maiores produtores de soja no mundo, mas a introdução desta oleaginosa nestes países foi recente (séculos XVIII e XIX). A soja é, primeiramente, uma semente industrial cultivada para extração de óleo e proteína (ERICKSON e WIEDERMANN, 1991; LIU, 2000).

Segundo o IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2012), a produção nacional de soja em grãos foi recorde para a safra 2011, contando com o montante de 74,8 milhões de toneladas. Comparada com a safra 2010, que apresentou uma produção de 68,5 milhões de toneladas, um crescimento de 8,4% foi obtido comparando estas duas safras.

Existem inúmeras definições para óleos e gorduras apresentadas na literatura especializada. As que mais abrangem este contexto são apresentadas: segundo Ziller (1996), óleos e gorduras são ésteres de ácidos graxos e glicerol, chamados comumente de triglicerídeos. Apresentam baixíssima solubilidade em água e são solúveis na maioria dos solventes orgânicos. São menos densos que a água e à temperatura ambiente variam sua consistência de líquidos a sólidos. Já para Moretto e Fett (1998), óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água, de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de reações químicas entre o glicerol e ácidos graxos, comumente chamados triglicerídeos.

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2012) a produção nacional de óleo de soja entre Fevereiro de 2010 e Outubro de 2011 foi de 4,5 milhões de toneladas. Do total produzido, 1,2 milhões de toneladas foram exportados e 3,2 milhões foram destinados ao consumo interno.

Em plantas industriais convencionais de extração de óleos vegetais espalhadas em todo mundo, unidades (torres) de destilação, operadas sob vácuo e outros equipamentos auxiliares utilizando vapor ou alguma outra forma de calor são empregados no processamento das sementes oleaginosas. Uma possível degradação térmica do óleo e uma incompleta eliminação do n-hexano são as maiores desvantagens desta tecnologia, comparado à tecnologia que emprega fluidos pressurizados como solventes, além da grande quantidade de energia utilizada nestas etapas de processamento (REVERCHON e DE MARCO, 2006).

O n-hexano é um solvente relativamente barato sendo excelente para extração de lipídeos apolares. Porém, apresenta uma alta volatilidade e é considerado tóxico para animais e humanos em baixas concentrações. Os vapores de n-hexano devem ser monitorados durante a operação industrial de extração, pois este pode ocasionar explosões devido à sua alta inflamabilidade. Adicionalmente, se o óleo e o farelo desengordurado forem usados para a alimentação animal, necessita-se de um tempo maior de destilação. Esta deve ser realizada para remover completamente o resíduo de n-hexano do óleo e do farelo (SPARKS et al., 2006).

A extração de sementes oleaginosas de alto valor agregado utilizando gases comprimidos apresenta inúmeras vantagens. Comparado com a extração de oleaginosas por n-hexano, a tecnologia de extração utilizando gases pressurizados advindos do petróleo tem como características de extração a baixa temperatura de dessolventização e redução do custo-utilidade. As vantagens do uso desta tecnologia podem ser resumidas em três aspectos principais: 1) máxima preservação da qualidade do óleo e, portanto, é mais adequada para extração de oleaginosas de alto valor agregado ou culturas com composição lipídica modificada; 2) máxima preservação da qualidade das tortas (farelos) com alto valor proteico e 3) redução do investimento total e do custo-utilidade (XUEDE e LIU, 2005).

Os processos de separação com membranas, frequentemente, apresentam vantagens frente aos processos convencionais de separação, que incluem a economia de energia no processamento, a seletividade sobre os compostos obtidos, possibilidade de separação de compostos termolábeis, a simplicidade de operação do sistema e o fácil escalonamento de um protótipo em escala laboratorial para escala industrial (HABERT et al., 2006).

Os parâmetros fundamentais para o sucesso de uma aplicação desta tecnologia na indústria de óleos e gorduras requer atenção especial às características da alimentação da mistura óleo/solvente, envelhecimento/degradação da membrana, pré-tratamento (condicionamento), condições e modo de processo, projeto sanitário, limpeza e desinfecção da membrana (SUBRAMANIAN et al., 2004).

A economia de energia na aplicação dos processos com membranas pode ocorrer em diferentes etapas do processo. O uso de vapor pode ser minimizado, desde que as temperaturas de operação para o processamento com membranas sejam menores que aquelas requeridas nas separações convencionais. O grande potencial para a diminuição no consumo de energia na indústria de óleos, através do uso da tecnologia de membranas, reside na substituição completa ou parcial da degomagem tradicional, refinamento e branqueamento. Branqueamento e degomagem podem ser combinados em uma única etapa sendo esta eficiente em termos de gastos energéticos. Redução na perda de óleo e nos solventes utilizados no branqueamento são outras vantagens da aplicação do processamento com membranas na fabricação de óleos comestíveis. Uma membrana ideal para recuperação de solventes deveria combinar propriedades específicas como a alta retenção de óleo e fluxos de permeado adequados à escala industrial, bem como resistência térmica, mecânica e química, compatíveis com o processo (KÖSEOĞLU e ENGELGAU, 1990).

Atualmente, empresas extratoras de óleos vegetais e biodiesel estão buscando a maximização da eficiência energética em suas plantas industriais, bem como processos alternativos para obtenção de óleos com melhor qualidade. Assim, considerar esses fatores é essencial no processo de desenvolvimento de tecnologia para este setor da indústria. A utilização de fluidos pressurizados como agentes extratores de oleaginosas aparece na literatura com um número expressivo de trabalhos indicando a viabilidade de utilização destes solventes em substituição total ou parcial ao n-hexano. Aliada à tecnologia de membranas, tanto para recuperação de solventes ou em outras etapas do processo de refino dos óleos vegetais, estas duas tecnologias necessitam ser investigadas mais intensivamente, motivando a realização desta presente Tese.

#### 1.1 OBJETIVO GERAL

Com base neste contexto, a presente Tese de Doutorado teve como objetivo geral investigar as separações de miscelas óleo de soja/n-hexano e óleo de soja/n-butano pressurizado utilizando membranas cerâmicas e poliméricas do tipo fibra oca visando à rejeição do óleo e permeação dos solventes investigados.

#### 1.1.1 Objetivos específicos

- a) Caracterização de membranas poliméricas planas previamente utilizadas para se entender melhor o processo de separação, e avaliar a sua integridade;
- b) Montagem e validação de unidades experimentais utilizadas nas separações óleo/solventes empregando os dois tipos de membranas (cerâmicas e fibra oca);
- c) Investigação de diferentes solventes orgânicos no condicionamento (prétratamento) das membranas;
- d) Avaliação da separação de miscelas de óleo de soja refinado/n-hexano, utilizando membrana tipo fibra oca e membranas cerâmicas;
- e) Estudo da separação de miscelas de óleo de soja refinado/n-butano, utilizando membrana tipo fibra oca e membranas cerâmicas;

 f) Avaliação da separação de miscela industrial/n-hexano utilizando membrana tipo fibra oca e membranas cerâmicas. Esta Tese está estruturada em Capítulos da seguinte forma:

- Capítulo 1: é apresentada a introdução e os objetivos da presente Tese de Doutorado.
- Capítulo 2: apresenta-se uma breve revisão da literatura, evidenciando-se os conceitos fundamentais sobre membranas e aplicações suas no processamento de óleos vegetais, principalmente nas etapas do processamento de degomagem, separação de constituintes de óleos vegetais e recuperação de solventes a baixa e a alta pressão. Para finalizar apresentam-se métodos de condicionamento e limpeza de membranas.
- Capítulo 3: é apresentada a caracterização das membranas poliméricas planas previamente utilizadas nas separações óleo de soja refinado/n-hexano e óleo de soja refinado/n-butano pressurizado.
- Capítulo 4: são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de separação das miscelas óleo de soja/n-hexano utilizando membrana tipo fibra oca.
- Capítulo 5: são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de separação das miscelas óleo de soja refinado/n-butano utilizando membrana tipo fibra oca.
- Capítulo 6: são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de separação das miscelas óleo de soja/n-hexano utilizando membranas cerâmicas.
- Capítulo 7: são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de separação das miscelas óleo de soja refinado/n-butano utilizando membranas cerâmicas.
- Capítulos 8 e 9: nestes Capítulos são apresentadas as conclusões obtidas no desenvolvimento da presente Tese de Doutorado, bem como as sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas utilizadas no decorrer do texto.

A Figura 1.1 apresenta um fluxograma organizacional do presente trabalho a título de melhor entendimento das etapas realizadas na consecução do mesmo.

1ª ETAPA	<ul> <li>Caracterização de membranas planas utilizadas nas separações óleo de soja refinado/n-hexano e n- butano pressurizado</li> <li>Massas molares de corte: 1, 2, 4 e 5 kDa</li> <li>Análises: DSC, FTIR, ângulo de contato, MEV-EDS e potencial zeta</li> </ul>
2ª ETAPA	<ul> <li>Recuperação de solvente de miscelas sintéticas e industrial óleo de soja/n-hexano utilizando membrana do tipo fibra oca</li> <li>Massa molar de corte: 50 kDa</li> <li>Razões mássicas (óleo/n-hexano): 1:1, 1:4, 1:5 (m/m) e miscela industrial</li> <li>Pressões de trabalho: 0,9, 1,1 e 1,3 bar</li> </ul>
3ª ETAPA	<ul> <li>Separação das miscelas óleo de soja refinado/n- butano utilizando membrana do tipo fibra oca</li> <li>Massa molar de corte: 50 kDa</li> <li>Razões mássicas (óleo/n-butano): 1:1 e 1:3 (m/m)</li> <li>Pressões de trabalho: 5, 7 e 10 bar</li> <li>Pressão transmembrana: 1 bar</li> </ul>
4ª ETAPA	<ul> <li>Separação das miscelas sintéticas e industrial óleo de soja/n-hexano utilizando membranas cerâmicas</li> <li>Massas molares de corte: 5 e 10 kDa</li> <li>Razões mássicas (óleo/n-hexano): 1:1 e 1:3 (m/m) e miscela industrial</li> <li>Pressões de trabalho: 3, 4 e 5 bar</li> </ul>
5ª ETAPA	<ul> <li>Separação das miscelas óleo de soja refinado/n- butano utilizando membranas cerâmicas</li> <li>Massas molares de corte: 5 e 10 kDa</li> <li>Razões mássicas (óleo/n-butano): 1:1 e 1:3 (m/m)</li> <li>Pressões de trabalho: 5, 7 e 10 bar</li> <li>Pressões transmembrana: 2, 4 e 5 bar</li> </ul>

Figura 1.1 Fluxograma organizacional da presente Tese.

#### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conhecimento das separações de componentes nos óleos vegetais utilizando membranas poliméricas ou cerâmicas é, em geral, fundamental nos processos onde estas são empregadas. Quando se trata de separações líquido-líquido ou gás-líquido, o estudo prévio do comportamento de tais separações é muito importante, uma vez que fornece informações sobre a seletividade e fluxo permeado da membrana, bem como as condições de temperatura e pressão utilizadas no processo (TRES et al., 2009a, TRES et al., 2009b, TRES et al., 2010, TRES et al., 2012).

Sendo assim, esta revisão da literatura apresentará como tópico principal os conceitos fundamentais sobre membranas e sua aplicação no processamento de óleos vegetais, que será dividido em três subtópicos para melhor compreensão do assunto. O primeiro aborda uma visão geral da degomagem e a separação dos constituintes dos óleos vegetais. O subtópico seguinte aborda a recuperação de solventes a baixa e a alta pressão utilizando a tecnologia de membranas, tanto para solventes líquidos a pressão ambiente, bem como para gases liquefeitos sob pressão. Para finalizar é abordado o condicionamento e limpeza de membranas apresentando inúmeras técnicas e métodos de utilização para diversos sistemas. Com isso, o objetivo desta revisão não é explanar sobre o refino convencional de óleos vegetais, indicando os trabalhos de Moretto e Fett (1989 e 1998), Ziller (1996), Russin et al. (2011), Reverchon e De Marco (2006) e Reverchon (1997) como referências para esta consulta.

## 2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS SOBRE MEMBRANAS E SUAS APLICAÇÕES NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

Uma membrana ideal para uso nos processos de separação com membranas (PSM's) deve combinar as características de rejeição com um alto fluxo de permeado possuindo uma longa estabilidade e durabilidade. No processamento de sistemas livres de solvente o principal problema é que, geralmente, o fluxo permeado é muito baixo, devido à alta viscosidade dos óleos e gorduras. Aumentando-se a pressão de operação pode-se aumentar o fluxo, mas existem limites nas pressões de operação que as membranas podem tolerar, mantendo ainda suas características de retenção/rejeição. A redução da viscosidade pelo aumento da temperatura pode aumentar o fluxo permeado. No entanto, esta estratégia reduz uma das maiores vantagens da tecnologia com membranas, redução do consumo energético, sobre as técnicas de processamento tradicionais. Além disso, a estabilidade da membrana geralmente diminui com o aumento da temperatura acima de uma temperatura crítica (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

Durante o processo de separação de misturas por membranas geralmente ocorre um declínio do fluxo permeado (a pressão constante) com o tempo. Os principais problemas relacionados com este comportamento são a polarização por concentração, formação da camada gel e incrustação (*fouling*) (KORIS e VATAI, 2002).

A partir do início do processo de separação, onde parte do solvente é removida do fluido por transporte convectivo, ocorre uma maior concentração de solutos na superfície da membrana em relação à da solução. Esse aumento é conhecido como polarização por concentração e é responsável pela diferença observada entre o fluxo permeado final e inicial, comparando-se com o fluxo de solvente puro. Além disso, a formação de camada gel, no caso de solutos como proteínas, ocasiona um prejuízo no funcionamento hidrodinâmico do sistema, pois constitui em mais uma barreira para o fluxo permeado. A incrustação, entretanto, resulta da penetração de solutos presentes em soluções de macromoléculas ou de suspensões coloidais nos poros da membrana, acarretando também uma diminuição no fluxo do solvente e alterando as características de retenção (CHERYAN, 1998).

O fluxo permeado é diretamente proporcional à pressão aplicada e inversamente proporcional à viscosidade. A viscosidade pode ser controlada por dois fatores: concentração de sólidos na alimentação e temperatura. Sob condições restritas, o aumento da pressão ou da temperatura acarreta um aumento no fluxo permeado. Entretanto, a utilização de pressões muito elevadas pode ocasionar a

compactação da camada gel, aumentando a incrustação na membrana (BAKER, 2004).

Os processos de separação com membranas têm sido, de modo crescente, adotados pelas indústrias alimentícias, principalmente para clarificação de sucos, vinhos e cervejas e para concentração de proteínas do soro e do leite. Recentemente, tem-se observado um aumento do interesse na aplicação dos PSM's no processamento de óleos vegetais, em substituição a algumas etapas tradicionais de extração e refino destas sementes oleaginosas. Uma das vantagens do uso de membranas é o emprego de condições moderadas de operação sem a perda de nutrientes. Isto também tem importância mencionando-se a redução do custo com energia no processo (SHAHIDI, 2005; BAKER, 2004).

A evolução e a expansão do uso da ultrafiltração (UF) em escala industrial tornou-se possível após o descobrimento de membranas poliméricas, principalmente de acetato de celulose e poli(sulfonas) aromáticas. Estas foram inicialmente desenvolvidas para dessalinização da água do mar por osmose inversa e, posteriormente, utilizadas em diversas aplicações a partir de outros materiais poliméricos. Até o desenvolvimento destas membranas, somente existiam à disposição membranas poliméricas espessas para garantir a resistência mecânica e, portanto de baixo desempenho. O desenvolvimento de membranas conhecidas como membranas minerais, inorgânicas ou cerâmicas, veio atender às necessidades de elevada resistência mecânica à pressão, alta resistência química e térmica que no processamento de produtos alimentícios às vezes requerem (SHAHIDI, 2005; BAKER, 2004).

Os processos de ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) utilizam membranas microporosas, apresentando como mecanismo de separação a exclusão por tamanho, determinada pelas dimensões das partículas em relação à distribuição de tamanho de poro da membrana. A UF é usada tipicamente para reter macromoléculas e colóides de uma solução. Já nos processos de osmose inversa (OR), as diferenças nos coeficientes de difusão dos componentes através da membrana e a afinidade destes em relação ao material da membrana, determinam a seletividade desta, consistindo em um fator adicional para a separação (MULDER, 2000; PABBY et al., 2009).

A nanofiltração (NF) é um processo que emprega membranas cuja força motriz é a diferença de pressão e as membranas utilizadas possuem propriedades entre a osmose inversa e a ultrafiltração. O desempenho das membranas de NF depende do mecanismo de exclusão por tamanho e do efeito Donnan (efeito eletrostático), ou seja, a carga e a polaridade das moléculas a serem retidas influenciam na retenção destas pela membrana (HILAL et al., 2004).

A composição química das membranas tem alto impacto no que se refere ao transporte de solventes orgânicos. Solventes apolares apresentam maiores fluxos em membranas de natureza hidrofóbica, cujos mecanismos de separação envolvem interações polímero-solvente, solvente-soluto e soluto-polímero (BHANUSHALI et al., 2001).

Uma membrana ideal para a recuperação de solventes em uma indústria de extração e refino de óleos vegetais deveria combinar propriedades específicas como a alta retenção de óleo e fluxo permeado que seja adequado à escala industrial, também como a resistência térmica, mecânica e química, compatíveis com o processo. A maior limitação para implementação da tecnologia de membranas na indústria de óleos vegetais é a pouca oferta de membranas, que sejam estáveis ao n-hexano e outros solventes orgânicos (RIBEIRO et al., 2006).

As aplicações em soluções aquosas têm sido o principal objetivo da indústria de membranas desde a década de 60. Atualmente, há inúmeros fabricantes produzindo milhares de membranas para este nicho de mercado. Por outro lado, aplicações em soluções não-aquosas começaram a serem estudadas mais intensamente durante a década de 90. Até hoje, há poucas membranas estáveis a solventes e há poucas empresas produzindo-as (CHERYAN, 2005).

Num trabalho investigando inúmeras técnicas para o desengorduramento de soja, Russin et al. (2011) apresentaram um tópico sobre a extração aquosa de sementes oleaginosas com a capacidade das membranas para o isolamento de proteínas. Isolado proteico de soja integral foi preparado pela permeação do extrato aquoso engordurado do farelo de soja obtido após a centrifugação em duas fases através de membranas de ultrafiltração. Nos ensaios, os isolados proteicos de soja apresentaram teores de gordura variando entre 1,9%, 9,8% e 32,3%. Os autores afirmam que o protocolo de extração com baixo teor de gordura apresentado é uma

técnica eficaz para remoção de óleo de soja. Infelizmente, o isolado proteico de soja extraído utilizando uma combinação de todos os processos descritos no trabalho não apresenta um teor de proteína acima de 80%, o que torna esta técnica menos eficaz do que somente utilizando a extração aquosa.

Contrastando com o processo de refino convencional utilizando evaporadores a vácuo em série para recuperação de solventes, o processamento utilizando membranas pode ser conduzido a baixas temperaturas, preservando os componentes sensíveis ao calor do óleo de interesse tecnológico, como os antioxidantes naturais. Um produto mais estável e, consequentemente, de melhor qualidade pode ser obtido usando membranas (RIBEIRO et al., 2008). Em particular, o uso de um sistema com membranas pode levar à redução das perdas de pressão e custos com recompressão dos solventes, no caso de extração de óleos com gases pressurizados (PATIL et al., 2006).

A compreensão das interações polímero-solvente é um dos pontos-críticos para o desenvolvimento de materiais específicos para produção de membranas que apresentem uma separação efetiva e para uma predição eficiente dos mecanismos de transporte. Bhanushali et al. (2001) investigaram teoricamente е experimentalmente as interações entre os materiais de membranas poliméricas de nanofiltração e osmose inversa (hidrofóbicas e hidrofílicas) e solventes (polares e apolares). Os fluxos dos solventes polares em membranas hidrofílicas foram de 8 a 10 vezes maiores que os fluxos com solventes apolares. Nas mesmas condições operacionais, os fluxos de solventes apolares em membranas hidrofóbicas foram de 2 a 4 vezes maiores. Os autores concluíram que esta interação é crucial para eficiência deste processo. Logo, é necessário o conhecimento das propriedades físicas, químicas e de transporte do solvente (difusividade, viscosidade e volume molecular) na membrana.

Em uma revisão da literatura sobre o estado da arte na aplicação da tecnologia de membranas na extração de óleos vegetais, Coutinho et al. (2009) apresentaram as aplicações e o desenvolvimento da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais. Tais autores abordaram os aspectos fundamentais nos processos de separação por membranas, bem como apresentaram trabalhos relacionados com degomagem, retirada de ceras,

desacidificação, recuperação de solventes, remoção de pigmentos, concentração de componentes minoritários e separação de emulsões. O trabalho afirmou que o processamento de óleos vegetais com membranas, realizado a baixas temperaturas, proporciona uma exclusão substancial de etapas no processamento, apresentando ser uma alternativa promissora ao método convencional de extração de sementes oleaginosas na realização de processos eficazes, sobre o ponto de vista de custo, sendo tecnologicamente avançados e menos nocivos ao meio ambiente.

A Figura 2.1 apresenta um comparativo entre a extração convencional de sementes oleaginosas em comparação à tecnologia de membranas.



Figura 2.1 Comparação entre os processos convencional de extração de óleos vegetais e a tecnologia de membranas. Fonte: SNAPE e NAKAGIMA, 1996.

#### 2.1.1 Degomagem e separação de constituintes de óleos vegetais

Existem vários trabalhos na literatura sobre degomagem e separação de constituintes de óleos vegetais utilizando a tecnologia de membranas. A maioria dos trabalhos aborda a degomagem de óleos vegetais, visando à separação de miscelas óleo/solvente e remoção de constituintes dos óleos vegetais. Membranas poliméricas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF) com diferentes diâmetros de poros e massas moleculares de corte (MWCO's) já foram testadas. Membranas cerâmicas também são reportadas.

As Tabelas 2.1 a 2.4 apresentam um sumário dos trabalhos reportados na literatura sobre degomagem de óleos vegetais, desacidificação, remoção de pigmentos, tocoferóis e carotenóides, remoção de ceras e separação de emulsões utilizando a tecnologia de membranas.

A degomagem é a primeira etapa do refino de óleos vegetais, na qual são removidos os fosfolipídios que poderiam atuar como agentes emulsificantes, levando à perda de óleo neutro, resultando em um produto acabado de baixa qualidade (SUBRAMANIAN e NAKAJIMA, 1997).

A degomagem é normalmente realizada após a separação do óleo da miscela. As gomas são fosfolipídios que podem ser removidos por adição de água ao óleo bruto, de tal forma, que se tornam hidratados e podem ser removidos (HUI, 1996). Em contraste, a degomagem por membranas pode ser realizada diretamente na miscela. Como os fosfolipídios são moléculas anfotéricas, eles formam miscelas reversas no meio com uma massa molar acima de 20 kDa e tamanho molecular entre 2 e 20 nm (KÖSEOĞLU, 2002; RIBEIRO et al., 2008). A ultrafiltração pode ser usada para separá-los a partir de miscelas de óleo/hexano (PAGLIERO et al., 2007).

Membranas poliméricas de ultra e nanofiltração podem ser adequadas para a degomagem de óleos vegetais. Embora nas membranas de ultrafiltração o mecanismo de rejeição é por exclusão por tamanho molecular, com as membranas não-porosas a rejeição ocorre pelo efeito de solução-difusão, que está relacionado com as interações entre os solutos presentes e a camada superficial da membrana (VAN DER BRUGGEN et al., 2002; YANG et al., 2001). Além disso, as membranas

retêm ambos os fosfolipídios hidratáveis e não-hidratáveis, resultando na rejeição de praticamente todos estes compostos (SUBRAMANIAN et al., 2001).

A Tabela 2.1 apresenta alguns trabalhos reportados na literatura sobre degomagem de óleos vegetais.

Tabela 2.1 Trabalhos selecionados da literatura sobre degomagem de óleos vegetais usando membranas.

Classe / material	Diâmetro de poro ou rejeição	Processo empregado	Referências
UF / PA e PSF	1 e 15 kDa	Degomagem óleo de algodão / hexano	Lin et al. (1997)
UF / PE	0,01, 0,02 e 0,03 µm	Degomagem óleo de soja e canola	Subramanian e Nakajima (1997)
Densa /PA e PSF	-	Degomagem de óleo de soja e colza	Subramanian et al. (1998a)
Densa /Silicone, PSU e PA	-	Desacidificação de óleo de amendoim e girassol	Subramanian et al. (1998b)
MF / Cerâmica	0,02 mm	Degomagem óleo de soja / hexano	Wu e Lee (1999)
UF / PES	101,9 kDa	Separação óleo de soja / hexano	Moura et al. (2005)
MF / Cerâmica	0,01 µm	Degomagem de óleo de soja	Bei (2005)
MF/ Cerâmica	0,2 - 0,8 μm	Degomagem de óleo de oliva	Hafidi et al. (2005a)
MF/ Cerâmica	0,2 - 0,8 μm	Degomagem de óleo de soja, girassol e colza	Hafidi et al. (2005b)
NF / Cerâmica	20 e 100 nm	Degomagem de óleo de girassol	Koris e Marki (2006)
UF / Cerâmica	0,01 e 0,05 μm	Degomagem óleo de soja / hexano	Carvalho et al. (2006)
- / Vários	Várias	Vários	Snape e Nakajima (1996)
Densa / Silicone e Pl	-	Degomagem de óleo de palma	Arora et al. (2006)
UF / Cerâmica	15 kDa	Degomagem de óleo de soja / hexano	Marenchino et al. (2006)
UF / PVDF	6 ± 8 kDa	Degomagem de óleo de soja e girassol	Pagliero et al. (2007)
Densa / PDMS	-	Degomagem de óleo de arroz	Manjula e Subramanian (2009)

Tabela 2.1 Continuação.

Classe / material	Diâmetro de poro ou rejeição	Processo empregado	Referências
UF / Cerâmica	0,01 μm	Degomagem de óleo de soja / hexano	Basso et al. (2009)
UF / PVDF, PES, PSF	6 a 22 kDa	Degomagem óleo de soja / hexano	Ochoa et al. (2001)
UF / PVDF	6 e 20 kDa	Degomagem óleo de soja / hexano	Pagliero et al. (2001)
UF, MF / PP	0,02 μm, 15 e 55 kDa	Degomagem óleo de soja e girassol	Koris e Vatai (2002)
MF / Cerâmica, PSF	0,01 μm e 100 kDa	Clarificação de óleo de soja	Alicieo et al. (2002)
MF, UF / PP, PTFE, Cerâmica	0,1 a 300 kDa	Clarificação de óleo de oliva	Bottino et al. (2004)
Densa / Silicone PSF e Silicone PI	_	Recuperação de solvente em óleo de soja e canola Degomagem de óleo de amendoim e girassol Recuperação de óleos de frituras	Subramanian et al. (2004)
MF / Cerâmica	0,01 µm	Degomagem de óleo de soja	Ribeiro et al. (2008)
MF / Cerâmica	0,05 μm	Degomagem de óleo de milho / hexano	Souza et al. (2008)
UF / Cerâmica	1, 15 e 300 kDa	Degomagem de óleo de arroz	Subrahmanyam et al. (2006)

O processamento químico de óleos vegetais corresponde às seguintes etapas: preparo da semente, extração e recuperação do solvente, degomagem, desacidificação, desodorização e branqueamento, sendo as quatro últimas etapas as mais importantes do processo. O refino é utilizado para remover ácidos graxos livres, fosfolipídios, mono e diglicerídeos e pigmentos. A remoção destes componentes aumenta a vida de prateleira destes óleos, a palatabilidade, o apelo visual e a negociação do produto (LAI et al., 2008).

Na unidade de refino, o óleo degomado é tratado com hidróxido de sódio para reagir e precipitar os ácidos graxos livres como sabões, e, ao mesmo tempo, remover vestígios dos fosfolipídios. As unidades de refino aperfeiçoaram a eliminação dos fosfolipídios não-hidratáveis e traços de metais pela adição de ácido fosfórico antes do tratamento alcalino, evitando a formação de emulsões. O uso de soluções cáusticas para remover matéria insaponificável indesejável e ácidos graxos livres é eficaz, mas pode causar saponificação de lipídeos neutros e sua remoção juntamente com os sabões formados (ERICKSON, 1995; KÖSEOĞLU e ENGELGAU, 1990).

A desacidificação convencional, refino químico, representa o maior custo operacional no processamento de óleos vegetais. Isso ocorre devido à perda de óleo causada pela hidrólise dos triacilgliceróis pela solução alcalina (KÖSEOĞLU, 1991).

Na Tabela 2.2 são apresentados alguns trabalhos sobre a desacidificação de óleos vegetais utilizando vários tipos de membranas.

Classe / Material	Diâmetro de poro ou rejeição	Processo empregado	Referências
NF / PA, PSF	> 97 % MgSO <sub>4</sub>	Desacidificação de óleo de soja	Lai et al. (2008)
UF, NF / vários	Várias	Desacidificação de óleos vegetais	Bhosle e Subramanian (2005)
NF, OR / vários	Várias	Desacidificação de óleo de soja	Artz et al. (2005)
MF/ Cerâmica	0,2 - 0,8 μm	Desacidificação de óleo de soja, girassol e colza	Hafidi et al. (2005b)
NF / poliméricas	Várias	Desacidificação de óleo de arroz	Kale et al. (1999)
Densa /PA e PSF	-	Desacidificação de óleo de soja e colza	Subramanian et al. (1998a)
OR / vários	Várias	Desacidificação de óleo de girassol	Koike et al. (2002)
- / Celulose e poli(amida-b- éter)	-	Desacidificação de óleo de girassol	Zwijnenberg et al. (1999)
Densa /Silicone, PSF e PA	-	Desacidificação de óleo de amendoim e girassol	Subramanian et al. (1998b)

Tabela 2.2 Alguns trabalhos apresentados na literatura sobre desacidificação de óleos vegetais.

Os óleos vegetais contêm numerosos pigmentos, incluindo clorofila, carotenóides, xantofila e seus derivados, que necessitam ser removidos para dar ao

óleo uma cor que seja aceitável para o consumidor. Além disso, a oxidação de óleos vegetais é favorecida pela presença de alguns pigmentos e clorofila. Os altos custos com terras clarificantes, as perdas de óleo e problemas associados com o subsequente depósito dos resíduos gerados, levaram a um crescente interesse na aplicação dos PSM's, em substituição ao processo de remoção de pigmentos tradicional (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

Tocoferóis são antioxidantes naturais presentes nos óleos vegetais, apresentando um efeito benéfico sobre sua qualidade. Estudos recentes têm se dedicado à aplicação dos PSM's na preservação ou concentração destes compostos (SUBRAMANIAN et al., 2003).

Carotenóides são geralmente terpenos com 40 átomos de carbono, constituindo os pigmentos vermelho, amarelo ou laranja presentes nas frutas e vegetais, sendo classificados como carotenos ou xantofilas. Os carotenos são hidrocarbonetos poliênicos com graus variados de insaturações e as xantofilas são sintetizadas a partir de carotenos por reações de hidroxilação ou epoxidação. β-caroteno e licopeno são exemplos de carotenos, enquanto a luteína e a zeaxantina são exemplos de xantofilas (AMBRÓSIO et al., 2006).

Na Tabela 2.3 são apresentados alguns trabalhos sobre remoção de pigmentos e outros componentes nos óleos vegetais empregando a tecnologia de membranas.

Tabela	2.3	Alguns	trabalhos	apresentados	na	literatura	sobre	remoção	de
pigment	os, to	ocoferóis	e carotenó	ides em óleos v	eget	ais.			

Classe / material	Diâmetro de poro ou rejeição	Processo empregado	Referências
- / Vários	Várias	Vários processos empregados	Köseoğlu e Engelgau (1990)
- / Vários	Várias	Vários processos empregados	Köseoğlu et al. (1990)
Densa / PDMS	-	Remoção de constituintes de óleo de arroz	Manjula e Subramanian (2009)
Densa / Silicone	-	Remoção de constituintes de óleo de girassol	Subramanian et al. (2003)
Tabela 2.3 Continuação.

Classe / material	Diâmetro de poro ou rejeição	Processo empregado	Referências
Densa /PA e PSF	-	Remoção de constituintes de óleo de soja e colza	Subramanian et al. (1998a)
Densa /Silicone, PSU e PA	-	Remoção de constituintes de óleo de amendoim e girassol	Subramanian et al. (1998b)
Densa /Silicone e PA	-	Remoção de constituintes de destilados de desodorização de óleo de soja	Naguesha et al. (2003)
NF / -	0,25 a 0,4 kDa	Remoção de constituintes de óleo de palma	Darnoko e Cheryan (2006)
MF / PE	0,03 µm	Remoção de clorofila e β- caroteno de óleo de soja e girassol	Reddy e Nakajima (1996)
NF / PE	-	Clarificação de óleo de soja com n-hexano e sem n- hexano	Reddy et al. (2001)

Ceras são geralmente definidas como uma mistura de compostos de cadeia longa não-polares podendo ser constituídas de uma variedade de classes químicas diferentes, incluindo hidrocarbonetos, ésteres, cetonas, aldeídos, álcoois, ácidos graxos e esteróis (HWANG et al., 2002; PERIS-VICENT et al., 2006).

O teor de ceras nos óleos depende do tipo de matéria-prima, temperatura, tipo de solvente e processo de extração utilizados (BÄUMLER et al., 2007). As ceras presentes nos óleos vegetais podem causar turbidez quando um óleo refinado é resfriado e armazenado, permanecendo por um período prolongado em temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Por esta razão, os óleos são frequentemente submetidos ao processo de cristalização fracionada, que consiste em manter o óleo em temperaturas baixas para a cristalização das ceras, e sua posterior remoção por centrifugação ou filtração (SINGH et al., 1990).

O conteúdo de ceras, ácidos graxos livres, substâncias insaponificáveis, fosfolipídios e glicolipídios assim como a cor escura fazem do processo de refino uma etapa dispendiosa em energia no processamento de óleos vegetais. Melhorias no processo de refino podem aumentar o uso de certos tipos de óleos vegetais para fins comestíveis (MANJULA e SUBRAMANIAN, 2009).

Ceras podem ser removidas de óleos vegetais utilizando membranas de microfiltração com um diâmetro de poros médio entre 0,05 e 5 µm. Dependendo do tipo de óleo, a temperatura tem que ser mantida entre 10 e 20 °C para cristalizar as ceras antes do processo de microfiltração. A maioria das ceras é retida e uma quantidade mínima permeia a membrana. A incrustação na membrana causada pela cera pode ser compensada por retrolavagens periódicas com nitrogênio sob alta pressão (MUTOH et al, 1985).

Emulsões são sistemas heterogêneos compostos por um líquido imiscível completamente difundido em outro, na forma de gotículas com diâmetro superior a 0,1 µm (ARAÚJO, 1999; KACHHOLZ e SCHINGMANN, 1987).

Membranas poliméricas e cerâmicas têm se mostrado um meio eficaz na separação de emulsões óleo e água. A separação de emulsões só é possível utilizando membranas hidrofílicas com um tamanho de poro menor que o diâmetro das gotículas da emulsão. Em geral, quanto menor for à média do tamanho dos poros, melhor será a eficiência da separação dos componentes na emulsão. O uso de baixas pressões é favorável a este tipo de separação. A membrana atua, facilitando a coalescência das gotículas presentes na fase dispersa, em simultâneo com a permeação através dos poros da membrana, ou mesmo através de membranas não porosas (KOCHERGINSKY et al., 2003; FONTES et al., 2005).

Uma grande quantidade de efluentes oleosos é gerada nas indústrias petrolíferas e de extração e refino de óleos vegetais. Emulsões óleo em água são os poluentes mais graves para os quais as tecnologias atuais de tratamento são muitas vezes dispendiosas e ineficazes. Nos últimos anos, processos de separação com membranas têm sido aplicados para tratamento de efluentes oleosos (ABADI et al., 2011).

Na produção de biodiesel, os PSM's também começam a ter sua participação. Atadashi et al. (2011a), apresentam uma revisão da literatura sobre a produção e refino de biodiesel utilizando a tecnologia de membranas. Tais autores afirmam que tal tecnologia é promissora na separação de triglicerídeos não reagidos, separação de catalisadores, glicerol, sabões e metanol.

Em outro trabalho Atadashi et al. (2011b), verificaram que no refino do biodiesel utilizando membranas, há menos consumo de energia e há insignificantes

quantidades de águas residuárias produzidas. Os autores ainda afirmam que essas vantagens tornam a tecnologia de refino utilizando membranas pouco poluidoras ao meio ambiente, em relação à tecnologia que utiliza água para as lavagens. Efeitos significativos na remoção de triglicerídeos e glicerol residual colocam os PSM's numa posição de vantagem em relação a outros processos de lavagem.

Othman et al. (2010) investigaram oito tipos de membranas comerciais de nanofiltração (entre 150 e 400 kDa) para separação de ésteres metílicos (biodiesel) a partir de uma fase líquida contendo também um catalisador homogêneo, glicerina livre e metanol em excesso após o processo de transesterificação, em pH 12,43, pressões transmembrana entre 6 e 30 bar a 40 °C. No trabalho, foi verificado que no final do processo de separação as membranas foram significativamente danificadas e o fluxo permeado para cada membrana aumentou rapidamente. Análises de microscopia eletrônica de varredura e infravermelho confirmaram as principais mudanças ocorridas na superfície da membrana e nos grupos funcionais. O pH dos produtos de transesterificação foi então modificado para 8,68 e um melhor desempenho foi observado para as membranas Solsep 030705, Solsep 030306F e Starmem 240. A membrana Solsep 030705 durante os ensaios de permeação apresentou possível aplicabilidade na separação de ésteres metílicos a partir de metanol e grupos glicerídeos.

Na Tabela 2.4 apresentam-se trabalhos com relevância sobre separação de emulsões.

Tabela 2.4 Alguns trabalhos apresentados na literatura sobre separação de emulsões.

Classe / material	Diâmetro de poro ou rejeição	Processo empregado	Referências	
MF /	0.5m	Separações de emulsões	Del Colle et al.	
Cerâmica	0,5 μΠ	óleo de girassol/água	(2007)	
		Separações de emulsões		
UF / PSU	50 μm	óleo de soja/água e óleo de	Ju et al. (2008)	
		canola/água		
MF /	50 nm	Separação de água de	Hus at al. $(2007)$	
Cerâmica	50 1111	lavagem de óleos vegetais	1 lua el al. (2007)	
	0,10 a 0,54 μm	Separações de emulsões	Kong e Li (1999)	
		de óleos vegetais em água		

Tabela 2.4 Continuação.

Classe / material	Diâmetro de poro ou rejeição	Processo empregado	Referências
MF / Cerâmica	0,1, 0,2 e 0,5 μm	Separações de emulsões de óleos combustíveis em água salina	Silalahi e Leiknes (2009)
UF / Cerâmica	50 e 300 kDa	Separações de emulsões de óleos vegetais em água	Lobo et al. (2006)
NF, UF e MF / Cerâmica	0,75 kDa a 0,2 μm	Separações de emulsões de óleos combustíveis em água	Ebrahimi et al <i>.</i> (2009)

#### 2.1.2 Recuperação de solventes a baixa e alta pressões

A primeira etapa de processamento dos óleos vegetais consiste na extração do óleo das sementes oleaginosas. O tipo de processamento depende do teor de óleo inicial da oleaginosa a ser processada. Para sementes oleaginosas com um teor de óleo em torno de 20%, como a soja, por exemplo, o cozimento, laminação juntamente com a extração por solvente é utilizada (SNAPE e NAKAJIMA, 1996). O processo de extração por solvente é o método mais utilizado e mais eficiente, até o presente momento, em termos de consumo energético e óleo residual presente na torta, despendendo cerca de 20 a 25 kW/h por tonelada de soja processada, produzindo uma torta (farelo) contendo cerca de 0,8% (m/m) de óleo (PARAÍSO, 2001; CUSTÓDIO, 2003).

A recuperação de solventes líquidos como o n-hexano, é realizada em duas etapas paralelas: primeiro ocorre à separação do n-hexano da torta, chamada de dessolventização com tostagem do farelo, e na segunda, ocorre sua remoção da miscela (20 a 30% em massa do óleo), chamada de destilação da miscela. A recuperação do solvente juntamente com a tostagem do farelo, é uma operação com várias etapas onde o farelo é primeiro colocado em contato direto com vapor d'água para proporcionar a retirada do n-hexano, aumentando o teor de umidade da torta e posteriormente tostagem da mesma, com o objetivo principal de inativar os fatores anti-nutricionais naturalmente presentes na soja. O equipamento para realizar este

processo é chamado de dessolventizador-tostador (KEMPER, 1997; ZANETTI, 1981).

Motivos econômicos, ambientais e de segurança fazem da recuperação do solvente uma das etapas mais críticas no processamento de óleos comestíveis. Estima-se que cerca de 2,1x10<sup>12</sup> kJ/ano podem ser economizados através de um sistema baseado na separação por membranas (KÖSEOĞLU e ENGELGAU, 1990).

Na recuperação de CO<sub>2</sub> de óleo lubrificante usado em motores pela tecnologia de membranas, Sarrade et al. (2002) usando membranas cerâmicas de 1,5 kDa apresentaram algumas considerações sobre este processo. Altos fluxos de CO<sub>2</sub> permeados foram obtidos pela baixa viscosidade do CO<sub>2</sub> supercrítico e com o uso desta técnica, um bom controle do processo de extração/separação foi demonstrado. A influência da pressão transmembrana (PTM) e da pressão de CO<sub>2</sub> indicaram que um aumento na pressão de operação aumentava o fluxo. Porém acima de 150 bar o efeito não foi significativo. Fluxos totais permeados entre 10 e 70 kg/m<sup>2</sup> h (80 °C e entre 0 e 180 bar) foram obtidos neste tipo de separações. Resultados de rejeição não são apresentados. A estabilização do fluxo em pressões transmembrana (PTM) acima de 2 bar poderia ser explicada devido à presença de impurezas e aditivos no óleo usado (polarização por concentração e *fouling*). Outra possibilidade seria a ocorrência da separação de fases devido à alta tensão de cisalhamento que se desenvolve na parede do poro.

Patil et al. (2006) utilizando dois tipos de membranas poliméricas tipo fibra oca de ultrafiltração de poli(éter sulfona) (PES) obtiveram mesmo comportamento para a permeação de CO<sub>2</sub>. A permeação aumenta com um aumento na pressão de alimentação, e um máximo na permeação é observado quando o CO<sub>2</sub> começa a tornar-se supercrítico. Fluxos de CO<sub>2</sub> permeados entre 0,1 e 10 mol/m<sup>2</sup> s foram observados para as pressões transmembrana entre 1 e 3,5 bar. No estado supercrítico, a permeação do CO<sub>2</sub> decresce vagarosamente. O mecanismo de transporte através das membranas pode ser descrito pelo modelo de Hagen-Poiseuille para fluxos viscosos.

Rodriguez et al. (2002) realizaram a ultrafiltração de óleo lubrificante usado em motores com e sem CO<sub>2</sub> pressurizado utilizando membranas cerâmicas com diâmetros de poro entre 50 e 300 kDa. Os resultados indicaram que um aumento na pressão de operação e na PTM aumentavam o fluxo de óleo permeado (100 bar, 60 °C, PTM 1 bar). Tais autores observaram que a incrustação observada nas membranas somente ocorre quando se trabalha abaixo da pressão crítica do CO<sub>2</sub> (74 bar), supondo que a separação acontece nos poros da membrana pela redução da pressão e pela tensão de cisalhamento. As bolhas de CO<sub>2</sub> gasoso aumentam de tamanho nos poros da membrana bloqueando-os. Este tipo de incrustação é irreversível, mesmo se os ensaios fossem conduzidos em condições supercríticas de operação.

Anim-Mensah et al. (2001) recuperaram  $CO_2$  no processamento de soluções sem mudança de fases. Um sistema a alta pressão utilizando membranas cerâmicas com fluxos cruzados foi proposto. Os experimentos utilizando soluções com Triton X-100 em  $CO_2$  líquido usando membranas cerâmicas de 0,02 µm e 1000 Da mostraram que é possível separar  $CO_2$  líquido sem mudança de fase para temperaturas abaixo do ponto crítico.

Carlson et al. (2005) também utilizaram os PSM's na separação de dlimoneno de CO<sub>2</sub> supercrítico. Membranas comerciais de nanofiltração (Sepa HL, Osmonics) e osmose inversa (Sepa SG, AK e CE, Osmonics) na pressão de 120 bar com PTM de 5 bar foram utilizadas nestas separações. Fluxos de CO<sub>2</sub> permeados entre 0 e 32 kg/m<sup>2</sup> h com o fator de retenção do d-limoneno entre 0 e 1 foram observados nas membranas investigadas. Estes resultados indicam que um alto fator de retenção foi seguido de um irreversível entupimento da membrana com ocorrência do fenômeno de polarização por concentração. Mesmo após uma etapa de limpeza com CO<sub>2</sub> supercrítico puro nas mesmas condições experimentais o fluxo permaneceu zero (Sepa CE).

Moura et al. (2007) utilizaram membranas de osmose inversa (BW30 – 4040, DOW) e nanofiltração (DL404 – C e HL4040 – F, Osmonics) de poli(amida) (PA) na avaliação da retenção de triacilgliceróis e permeação de ácidos graxos livres e/ou etil ésteres em meio supercrítico. Pressões de 90, 110 e 130 bar foram investigadas, com PTM's na faixa de 7 a 40 bar. Todos os ensaios foram realizados 40 °C. As membranas foram submetidas a testes sem qualquer condicionamento e mostraram boa permeabilidade para mistura reacional composta de CO<sub>2</sub> supercrítico e frações lipídicas. A membrana BW30 – 4040 apresentou total resistência à permeação da mistura reacional. Esta resistência pode ser causada por sua camada densa, característica de membranas de osmose inversa e/ou condições de fabricação. A baixa afinidade pode ser devido à presença de compostos polares na superfície da membrana. Assim, um pré-tratamento da membrana BW30 – 4040 foi realizado para a adaptação gradual da membrana às condições hidrofóbicas do CO<sub>2</sub> supercrítico e das frações lipídicas utilizando etanol e hexano por quatro horas cada. Tais autores verificaram que se aumentando a pressão de operação com uma PTM fixa de 10 bar, levou a uma redução na rejeição dos triacilgliceróis, atribuída a uma maior extração dos lipídios e uma perda da seletividade na extração. Também, um aumento na pressão causou uma redução no fluxo de CO<sub>2</sub> e um aumento da permeação de lipídios.

Stafie et al. (2004) sintetizaram membranas compostas de poli(acrilo nitrila) (PAN) e suporte de poli(dimetil siloxano) (PDMS) com MWCO de 30 e 50 kDa para verificar a separação de óleo de girassol e hexano. O efeito da pressão transmembrana (PTM) no fluxo e na retenção foi investigado. Tanto o fluxo de óleo como de n-hexano aumentaram linearmente com a PTM, indicando efeito de acoplamento nos fluxos devido ao inchamento da membrana. No entanto, o fluxo de n-hexano é cem vezes maior que o fluxo de óleo o que resultou no aumento da retenção (~ 92%). Os resultados sugerem que o inchamento parece ser um dos parâmetros mais importantes que influenciam o transporte de n-hexano nas membranas compostas.

Para recuperação de tolueno e metil etil cetona em misturas com óleos lubrificantes desparafinados, Kong et al. (2006) usaram membranas de nanofiltração de poli(imida). As membranas apresentaram um fluxo médio permeado de 12 L/m<sup>2</sup> h e uma retenção de óleo de 96% em condições reais de processo, - 18 °C e 30 bar, apresentando uma possível aplicabilidade destas membranas industrialmente.

Em separações de frações de óleos lubrificantes com o objetivo de se retirar o solvente utilizando uma membrana de poli(amida), White e Nitsch (2000) reduziram em quase 20% o consumo de energia por unidade de volume de produto. O custo de instalação da unidade de membrana foi cerca de um terço do que teria sido necessário para a melhoria dos processos equivalentes usando a tecnologia

convencional. As despesas de capital foram pagas em menos de um ano pelo aumento da rentabilidade líquida da planta de desparafinagem de lubrificante.

Silva et al. (2005) estudaram o transporte de solventes orgânicos através de uma membrana de poli(amida) comercial de nanofiltração. Os resultados indicam que a compactação nesta membrana ocorre por um processo lento que pode chegar a alguns dias e o fluxo de solvente é independente do histórico de uso desta membrana.

Kwiatkowski e Cheryan (2005) selecionaram três membranas comerciais planas de nanofiltração para recuperação de etanol na mistura óleo de milho/etanol em um módulo de separação com três estágios. Uma queda no fluxo de 20 para 9,8 L/m<sup>2</sup>h foi observada nas permeações obtendo-se retenções de óleo maiores que 90 %.

A dificuldade em descrever o mecanismo de transporte, no caso de membranas poliméricas é devido às interações do material da membrana com os solventes orgânicos aplicados podendo ter uma enorme influência no fluxo de solvente e na retenção (EBERT et al., 2006). O transporte de solventes em membranas poliméricas é um fenômeno muito complexo e frequentemente único para um sistema específico devido à larga faixa de propriedades do soluto e do solvente (polaridade, viscosidade ou tensão superficial) e propriedades da membrana (químicas e estruturais) (STAMATIALIS et al., 2006).

Problemas com incrustação são as razões mais importantes da baixa aceitabilidade da tecnologia de membranas nas indústrias de óleos vegetais até hoje. A incrustação acontece devido ao acúmulo e depósito de partículas na superfície da membrana e/ou cristalização e precipitação de pequenos solutos no interior dos poros da membrana causando redução do fluxo especialmente durante as primeiras horas de operação (BASSO et al., 2006). Um dos maiores problemas envolvidos no desenvolvimento da compreensão da incrustação é a dificuldade em identificar o que obstrui os poros da membrana. A incrustação depende de parâmetros físicos e químicos como a concentração de solutos, pH, temperatura, forças iônicas e interações específicas (pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo) (MULDER, 2000).

Geens et al. (2006) desenvolveram uma metodologia para construção de um modelo para o transporte de solventes orgânicos em membranas de nanofiltração. Tais autores observaram que para ambas as membranas poliméricas e cerâmicas há susceptibilidade de efeitos de solvatação, resultando em um solvente dependente do diâmetro de poro. Membranas hidrofóbicas são mais estáveis em solventes orgânicos que membranas hidrofílicas, levando a menores variações nos diâmetros de poro.

Diferentes tipos de membranas poliméricas comerciais não porosas (osmose inversa e separação de gases) foram investigadas por Koike et al. (2002) na separação de ácidos graxos livres, mono, di e triglicerídeos, a partir de um hidrolisado de lipase e óleo de girassol, após diluição em solventes orgânicos (etanol e n-hexano). A membrana de acetato de celulose (NTR-1698) apresentou a maior diferença na rejeição entre os ácidos graxos livres e glicerídeos, apresentando alto fluxo de óleo/etanol nas misturas. No sistema com n-hexano, os valores de fluxo permeado e rejeição foram, em geral, inferiores aos do sistema com etanol. Os resultados deste estudo indicaram que os constituintes do óleo de girassol podem ser separados com solventes adequados através de membranas não porosas apropriadas.

Na permeação de constituintes de óleos vegetais utilizando membranas densas de silicone, Subramanian et al. (2003) apresentaram uma relação similar e não linear entre as taxas de permeação e a pressão de operação no sistema. O desempenho das membranas densas para os triglicerídeos, ácido oléico e suas misturas tem sido interpretado qualitativamente pelo mecanismo de solução-difusão. O comportamento observado para estes sistemas sugere que o mecanismo de solução-difusão é o predominante no transporte dos constituintes do óleo através das membranas densas.

Na recuperação do solvente de miscelas de óleo de soja/n-hexano por membranas poliméricas comerciais de OR, NF e MF, Ribeiro et al. (2006) mostraram uma recuperação efetiva do n-hexano das miscelas. Os experimentos foram reprodutíveis e um fluxo permeado entre 7 e 30 L/m<sup>2</sup> h foi obtido. A membrana Sepa GH foi a que apresentou o maior fluxo permeado e também a maior retenção de óleo, 61%.

Nas separações de miscelas óleo de girassol/n-hexano, Pagliero et al. (2011) utilizaram três membranas de nanofiltração com 0,7 kDa cada. Duas membranas planas compostas foram fabricadas com poli(fluoreto de vinilideno)-silício e poli(fluoreto de vinilideno)-acetato de celulose (PVDF-Si e PVDF-CA), respectivamente, e uma membrana comercial de poli(imida) (PI) revestida com poli(dimetil siloxano) (PDMS) também foi utilizada (MPF-50, Koch). Tais ensaios foram realizados numa célula de filtração em escala laboratorial com fluxo cruzado nas seguintes condições experimentais: velocidade de alimentação entre 0,8 e 1,3 m/s, pressão transmembrana de 5,8 e 7,8 bar, temperatura de operação entre 30 e 50 °C e concentração mássica de miscela na alimentação entre 15 e 35%. Das três membranas investigadas, a membrana PVDF-Si obteve maior fluxo permeado. A membrana de PVDF-CA apresentou a melhor rejeição de óleo, 100%. A membrana comercial MPF-50 apresentou a menor rejeição de óleo e menores valores de fluxo permeado quando comparado com a membrana de PVDF-Si. Os autores ainda afirmam para a membrana de PVDF-Si: apresentou estabilidade química e física nos ensaios de separação; apresentou os melhores fluxos permeados da miscela (7,6 a 16,5 L/m<sup>2</sup> h), uma rejeição de óleo entre 30,8 e 46,2%, com um decaimento no fluxo inicial moderado (cerca de 12 a 15%) durante os primeiros minutos de operação devido aos fenômenos de incrustação apresentarem-se baixos.

#### 2.1.3 Condicionamento e limpeza das membranas

Segundo inúmeros pesquisadores, o pré-tratamento (condicionamento) de membranas pode apresentar inúmeras vantagens em comparação às membranas sem nenhum tratamento. Entre os principais efeitos do pré-tratamento destacam-se, o efeito de agrupamento nos sítios hidrofílicos e hidrofóbicos na camada superficial da membrana (HILAL et al., 2004), remoção de conservantes e umectantes da superfície da membrana e dos poros (RIBEIRO et al., 2006; RAMAN et al., 1996) e melhora do fluxo permeado sem afetar significativamente a retenção (ARORA et al., 2006; MARENCHINO et al., 2006). Solventes orgânicos são usados para melhorar a polaridade da membrana (tornar a membrana mais polar ou apolar) (MARENCHINO et al., 2006) ou prevenir o fechamento dos poros que ocorre em algumas

membranas quando são colocadas em contato com uma mistura de hidrocarbonetos (GARCÍA et al., 2006). As interações entre membrana e solvente podem ser esperadas com mudanças nas propriedades do solvente, como a constante dielétrica, tamanho molecular, momento de dipolo e parâmetro de solubilidade de Hildebrand (MACHADO et al., 1999).

O processo de limpeza em membranas é tão importante quanto o processo de filtração em si, pois é fundamental na determinação da viabilidade técnica e econômica dos processos em escala industrial onde a eficiência e reprodutibilidade são essenciais. Estudos com base em parâmetros operacionais, tais como velocidade, pressão e temperatura, concentração de alimentação, fator de concentração e duração do procedimento de limpeza são importantes para estabelecer as melhores condições para o procedimento de limpeza, tornando os PSM's mais eficientes e econômicos. Tendo escolhido os parâmetros de processo mais adequados e o tipo de membrana, deve-se realizar o procedimento de limpeza periodicamente, a fim de reduzir o efeito de incrustação e, consequentemente, maximizar o fluxo permeado. A frequência de limpeza deve ser estimada a partir de um estudo sistemático, tendo a escolha do melhor método de limpeza dependente principalmente da configuração do sistema, sua resistência química e do tipo de material adsorvido (MULDER, 2000; RIBEIRO et al., 2008).

A estabilidade de membranas em solventes orgânicos depende das características físico-químicas do solvente e da membrana. As interações do solvente com a membrana podem resultar em inchamento, plastificação ou dissolução do material da membrana, consequentemente causando perda da sua estrutura, mudando as propriedades de separação e/ou a perda da resistência mecânica a baixas pressões (TSUI e CHERYAN, 2004). Segundo Van der Bruggen et al. (2002) a imersão de membranas em etanol causa um efeito de agrupamento nos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na camada superficial da membrana; membranas hidrofóbicas tornam-se levemente hidrofílicas (além disso há um aumento na média do tamanho dos poros).

Basso et al. (2006) investigaram 3 métodos de limpeza para uma membrana cerâmica de alumina com 0,01 µm utilizada na separação de miscelas óleo de soja/n-hexano. Em todos os ensaios a membrana foi limpa permeando-se n-hexano

por 49 minutos e substituição deste n-hexano com óleo por n-hexano limpo por mais 49 minutos. Nos ensaios os autores variaram a PTM e a velocidade tangencial (0,45 a 1 bar e 1 a 5 m/s, respectivamente). Como conclusões, tais autores afirmam que altos valores de velocidade tangencial e baixas PTM são recomendados para recuperar o fluxo permeado da membrana cerâmica de UF.

Subramanian e Nakajima (1997) condicionaram membranas em etanol melhorando o fluxo de permeado sem afetar significativamente a retenção. Solventes com parâmetros de solubilidade similares ao da membrana tendem a possuir grandes resistências ao transporte, mas alguns solventes com parâmetros de solubilidade similares e pouca habilidade de formação de pontes de hidrogênio poderiam romper a estrutura das membranas, de tal forma que uma drástica queda na resistência a transferência de massa seja obtida.

Utilizando membranas densas na separação de lecitina de soja e de arroz de seus respectivos óleos, Manjula e Subramanian (2008) limparam as membranas com n-hexano a cada corrida experimental. As membranas foram reutilizadas após as lavagens, recuperando o seu fluxo original.

Em membranas cerâmicas de microfiltração de alumina com 0,01 e 0,05 µm, Carvalho et al. (2006) realizaram o condicionamento destas com n-hexano previamente à degomagem de miscelas óleo de soja/n-hexano. Neste estudo, foi verificado que a degomagem através das membranas cerâmicas apresentou potencial na remoção de fósforo da miscela devido ao alto fluxo permeado e retenções elevadas de fosfolipídios.

Ahmad et al. (2005), no tratamento de águas de lavagem de uma indústria de óleo de palma, realizaram uma lavagem química na membrana cerâmica de UF com 10 kDa de zircônia utilizada para este fim. Em cada ciclo era realizada uma lavagem com água, seguida por uma lavagem com detergente alcalino comercial a 2%. A membrana foi lavada novamente com água até pH neutro ser atingido. A limpeza ácida foi então realizada, seguida por uma lavagem final com água. As membranas eram consideradas limpas quando o fluxo de água atingisse 95% do fluxo de água inicial.

Abadi et al. (2011) investigaram separações de emulsões de óleos lubrificantes em água. Quando o fluxo permeado diminuía em torno de 40-50% eram

realizadas retrolavagens com água quente e limpezas químicas para a recuperação do fluxo permeado em uma membrana cerâmica de 0,2 µm. A primeira etapa era feita com água quente, seguida de uma limpeza com NaOH e ácido cítrico a 2% a 70 - 80 °C. A retrolavagem era realizada para remover a camada superficial de material depositado nos poros e na superfície da membrana, bem como o NaOH era utilizado para remoção dos sais orgânicos e a solução de ácido cítrico para remoção dos sais inorgânicos.

Smith et al. (2006) estudando o efeito da retrolavagem na manutenção do fluxo permeado em um sistema de membranas, concluíram que a utilização deste procedimento durante o processo de filtração por membranas pode ser eficiente em remover a maioria dos compostos responsáveis pelo entupimento reversível da membrana, diminuindo a pressão de trabalho e aumentando o fluxo permeado.

Souza et al. (2008) condicionaram uma membrana cerâmica multicanal de alumina com 0,05 µm em água pura, água + etanol, etanol puro, etanol + n-hexano e n-hexano puro. As soluções binárias destes solventes foram usadas nas concentrações de 30, 50 e 70 (v/v). O condicionamento da membrana iniciava-se pela imersão da mesma por 24 horas à temperatura ambiente no solvente de maior polaridade (água) e continuava até o solvente apolar (n-hexano) com duração total do processo de 9 dias. Após o condicionamento, era medido o fluxo de n-hexano, determinado a 40 °C, sendo este o valor de referência para comparação da incrustação durante os experimentos. Ribeiro et al. (2008), em uma membrana cerâmica de alumina com 0,01 µm para degomagem de óleo de soja/n-hexano, também utilizaram condicionamento semelhante a Souza et al. (2008).

Artz et al. (2005) condicionaram membranas poliméricas de NF utilizando 50% de etanol para remover os conservantes utilizados no transporte e armazenamento destas membranas antes da desacidificação de óleo de soja usando fluidos supercríticos e a tecnologia de membranas.

Silalahi e Leiknes (2009) avaliaram agentes de limpeza comerciais biodegradáveis em membranas cerâmicas de microfiltração (ECO-CERAMICS, 0,1, 0,2 e 0,5 µm) na separação de emulsões de óleos combustíveis e água salina. Todos os agentes de limpeza utilizados não foram eficientes, quando testados individualmente, para restaurar completamente o fluxo permeado nas membranas.

Em altas temperaturas, a combinação de agentes alcalinos e ácidos apresentou uma boa eficiência de limpeza, exceto para membrana de 0,5 µm. A eficiência da limpeza foi afetada pela temperatura, onde temperaturas mais elevadas recuperaram os maiores valores de fluxo. Reduzindo a PTM na limpeza proporciona uma significativa recuperação do fluxo permeado para a membrana de 0,5 µm.

Basso et al. (2009), na degomagem de miscelas óleo de soja/n-hexano em membrana cerâmica de 0,01 µm avaliaram o comportamento do procedimento de limpeza na recuperação do fluxo desta membrana. Tais autores utilizaram o mesmo procedimento para realização do condicionamento da membrana testado por Souza et al. (2008) e Ribeiro et al. (2008). O melhor resultado com n-hexano foi obtido a baixa pressão (0,5 bar) e a alta velocidade (5 m/s), permitindo uma grande recuperação no fluxo durante a limpeza.

O pesquisadores Al-Obeidani et al. (2008), desenvolveram um método efetivo e econômico para limpar membranas de microfiltração fibra oca de poli(etileno) (0,1 µm, Mitsubishi Rayon's 410 TEX) utilizadas na remoção de óleo de água do mar contaminada, por agentes de limpeza ácidos (ácido oxálico, 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5% m/m) e básicos (soda cáustica, 0,5, 0,75 e 1% v/v). Como resultados, os agentes de limpeza alcalinos apresentaram uma maior recuperação de tempo no ciclo operacional, mas uma menor recuperação no fluxo permeado, comparado aos agentes de limpeza ácidos. A combinação de ambos os agentes de limpeza apresentou o melhor tempo de ciclo operacional e recuperação de fluxo (96% e 94,4%, respectivamente). Análises de micrografias eletrônicas nas membranas apresentaram no caso do agente de limpeza alcalino, que a maioria dos poros permaneceu coberta por uma camada de incrustantes, resultando numa recuperação de fluxo baixa. Os resultados das micrografias para as membranas limpas com ácido apresentaram uma remoção mais completa da camada de incrustantes nos poros, resultando em uma maior recuperação de fluxo. As análises das micrografias das membranas limpas com a combinação dos agentes ácidos e básicos de limpeza apresentaram os melhores resultados mostrando uma superfície da membrana semelhante à membrana sem uso. Mas os mesmos autores também afirmam que é importante avaliar o efeito do produto químico utilizado como agente de limpeza sobre a vida útil da membrana.

# 2.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

Com base no que foi apresentado neste Capítulo, pôde-se observar um panorama geral da utilização dos PSM's nas indústrias de processamento de óleos vegetais e, por consequência, no setor de produção de biodiesel. Processos alternativos de extração utilizando gases pressurizados no processamento destas oleaginosas começam a aparecer mais expressivamente na literatura. Uma das características que se constitui em principal obstáculo para utilização de fluidos pressurizados na extração de óleos pode estar relacionada à etapa de recompressão do gás para sua reutilização no processo. A presente revisão demonstrou o grande potencial de aplicação dos processos de separação com membranas (PSM) em várias etapas do processamento destes óleos vegetais.

Pode-se observar que até o momento os PSM's têm sido investigados na separação misturas de óleos diversos com CO<sub>2</sub> pressurizados (processo alternativo), bem como na separação de óleos/solventes líquidos como o n-hexano e etanol (processo convencional) visando reaproveitar o solvente pressurizado sem a necessidade de completa recompressão (pressão atmosférica até a pressão do sistema) do mesmo ou somente pela diminuição no consumo energético no processo de separação do solvente do óleo. Aplicações na indústria em substituição a etapas convencionais, cada uma atuando onde melhor desempenha o seu papel indicam que a tecnologia de membranas juntamente com a convencional permite resultados mais promissores tanto na recuperação de solventes como no fracionamento de óleos vegetais.

Um único estudo preliminar da separação de óleos vegetais de n-butano por processos de separação com membranas poliméricas planas foi publicado pelo grupo (TRES et al., 2009a), não se encontrando na literatura outros trabalhos que envolvam o uso destes processos na separação de misturas de óleos vegetais e solventes pressurizados que não sejam o CO<sub>2</sub>. Desta forma, destaca-se o caráter pioneiro deste trabalho, o que motivou e justificou, portanto, a consecução desta Tese de Doutorado.

# 3 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PLANAS UTILIZADAS NAS SEPARAÇÕES ÓLEO DE SOJA REFINADO/n-HEXANO E n-BUTANO PRESSURIZADO

Com o intuito de se compreender o comportamento e durabilidade de membranas poliméricas planas de ultrafiltração utilizadas nas separações de miscelas óleo de soja refinado/n-hexano e óleo de soja refinado/n-butano pressurizado (TRES et al., 2009a), nesta etapa do trabalho foi realizada a caracterização destas membranas. A caracterização foi realizada nos Laboratórios de Fenômenos Interfaciais e Processos de Separação com Membranas e Polímeros do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ) utilizando cinco métodos de análise, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta, ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura com microanálise de raios X (MEV-EDS) foram investigadas.

## 3.1 MATERIAL E MÉTODOS

Cinco métodos para caracterização foram utilizados nas membranas. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro Perkin Elmer (DSC 7). As análises foram conduzidas na faixa de temperatura entre 0 e 300 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para se medir a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>, °C) e se estimar a flexibilidade das cadeias poliméricas.

As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas em um espectrofotômetro Perkin Elmer (Spectrum 100) na faixa entre 4000 e 650 cm<sup>-1</sup>. Medidas de ângulo de contato foram efetuadas em um goniômetro Dataphysics (OCA15EC) com volume de gota de 15 µL.

Uma estimativa das modificações das cargas elétricas na superfície das membranas foi realizada em um medidor de potencial zeta Anton Paar (SurPASS) nos pHs entre 3,0 e 10,0. Os potenciais zeta foram calculados a partir das medidas dos potencias das correntes pela equação de Helmholtz-Smoluchowski. Análises de microscopia eletrônica de varredura com análises de raios X (MEV-EDS) (Quanta 200, FEI Company e INCA Penta FETx3, Oxford Instruments, respectivamente) foram realizadas para monitorar a morfologia e observar modificações na estrutura das membranas. Previamente às análises de microscopia, as membranas foram fraturadas em nitrogênio líquido. As membranas eram depositadas em um disco de aço inox sobre uma fita dupla face e foram submetidas a um revestimento com um filme de ouro (300 Å). Todas as membranas foram limpas com n-pentano, n-butano e secas antes das análises.

	-				
Classe <sup>a</sup>	Material da	Nome	MWCO <sup>c</sup> ou	Faixa de	Fluxo de água <sup>d</sup>
010000	membrana	comercial	retenção	pH (25°C)	(L/m² h)
UE	Poli(amida)	Sepa GE	1 kDa	2 – 11	30.6 (a 27.6 bar)
01	composta		TREA	2 11	00,0 (u 27,0 bul)
	Poli(amida)/	Sona CH	1 kDa	2 11	34(2103 har)
UF	Poli(sulfona) <sup>e</sup>	Sepa Gri	TKDa	2 - 11	54 (a 10,5 bai)
	Poli(amida)/			0 44	20.0 (a = 0.1  b ar)
UF	Poli(sulfona) <sup>e</sup>	Sepa GK	2 KDa	2 – 11	28,9 (a 5,2 bar)
LIE .	Poli(amida)/	Sono CM		0 11	24 (a 2.9 har)
UF	Poli(sulfona) <sup>e</sup>	Sepa Givi	4 KDa	2 – 11	34 (a 2,0 bai)
UF	PES <sup>b</sup>	Sepa PT	5 kDa	-	153 (a 3,4 bar)

Tabela 3.1 Especificações do fabricante GE-Osmonics sobre as membranas planas utilizadas nesta etapa do trabalho.

<sup>a</sup> UF: ultrafiltração.

<sup>b</sup> PES: poli(éter sulfona).

<sup>c</sup> Molecular weight cut-off: massa molar de corte.

<sup>d</sup> De acordo com as especificações do fabricante.

<sup>e</sup> Composição exata não informada.

# 3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Nas análises de espectroscopia de infravermelho a presença de determinadas bandas vibracionais relacionadas com a característica de grupos funcionais auxiliam na identificação qualitativa dos componentes das misturas poliméricas formadas por mais de um polímero, enquanto suas intensidades dão uma estimativa da sua proporcionalidade (KONAR et al., 1993).

A Figura 3.1 apresenta os espectros de FTIR para a membrana Sepa GE e Sepa PT antes da permeação da mistura óleo de soja/solventes orgânicos. Para fins quantitativos os resultados foram obtidos utilizando a mesma massa da amostra.



Figura 3.1 Espectros de infravemelho para as membranas Sepa GE e Sepa PT novas.

De acordo com informações fornecidas pelos fabricantes as membranas Sepa GE e Sepa PT são fabricadas com os polímeros poli(amida) e poli(éter sulfona), respectivamente (Tabela 3.1).

Os espectros de ambas as membranas apresentam uma banda em 3300 cm<sup>-</sup> <sup>1</sup>, que se refere ao estiramento (v) do grupo NH da ligação peptídica típico de poli(amidas), e bandas entre 1000 e 1400 cm<sup>-1</sup>, referindo-se aos grupos sulfônicos (S = O, O = S = O) de poli(sulfona) e característicos de poli(éter sulfona) (KONAR et al., 1993; SILVESTEIN e WEBSTER, 2000). Esso mesmo espectro foi observado para as outras membranas de composição mista (poli(amida) / poli(sulfona)) usadas neste estudo, apenas com pequenas variações na intensidade dos sinais. Os resultados sugerem que todas as membranas, incluindo aquelas identificadas pelo fabricante como poli(amida) (Sepa GE) e poli(éter sulfona) (Sepa PT) tem uma poli(amida) / poli(sulfona) composição mista de ou poli(éter sulfona). Comparativamente, esta proporcionalidade pode ser estimada a partir da variação das intensidades nas bandas observadas nas faixas acima mencionadas (Figuras 3.2 e 3.3).



Figura 3.2. Espectros de infravermelho das membranas comerciais na região em torno de 3300 cm<sup>-1</sup>, característica da poli(amida).



Figura 3.3 Espectros de infravermelho das membranas comerciais obtidos entre 1075 e 1350 cm<sup>-1</sup>, uma região de alongamento dos grupos sulfônicos, característicos de poli(sulfona) e poli(éter sulfona).

A membrana Sepa GE apresenta o espectro com a maior intensidade de banda em 3300 cm<sup>-1</sup>, entre todas as membranas investigadas. Na ausência de dados quantitativos do fabricante, este resultado foi usado para identificar esta membrana como aquela com o maior nível de poli(amida) em sua composição. Considerando os valores das intensidades observadas para este alongamento dos grupos, o conteúdo de poli(amida) segue a tendência: Sepa GE > GK > GH  $\approx$  GM > PT. A tendência oposta (PT > GM> GH > GK > GE) foi observada para a intensidade das bandas na região entre 1075 e 1350 cm<sup>-1</sup>, referindo-se aos grupos sulfônicos, característicos da poli(sulfonas) e poli(éter sulfonas). Estas observações estão correlacionadas com a hidrofobicidade da membrana e será discutido posteriormente com os resultados de ângulo de contato.

A Figura 3.4 apresenta os espectros de FTIR obtidos entre 650-3700 cm<sup>-1</sup> para membrana (Sepa GE), antes da permeação (nova) e após a separação das misturas de óleo de soja em n-butano e n-hexano.



Figura 3.4 Espectros de infravermelho da membrana Sepa GE antes da permeação (nova) e após a separação das misturas de óleo de soja em n-butano e n-hexano.

Pode-se observar que os espectros das membranas utilizadas na separação de óleo apresentam a presença de uma banda característica do grupo carbonila (C = O) na região entre 1750 e 1650 cm<sup>-1</sup>, indicando a presença de óleo residual na membrana após os ensaios de separação, mesmo após várias lavagens com solvente. A intensidade desta banda pode ser utilizada quantitativamente para estimar a quantidade de óleo incorporado na membrana, após os ensaios (GOBURDHUN et al., 2001). O sistema de membranas avaliado para a separação óleo/n-butano apresentou maior intensidade de sinal guando comparado com o sistema onde a alimentação era feita com óleo/n-hexano. Esta tendência pode estar ligada à pequena diferença de polaridade entre os dois solventes. n-hexano apresenta uma polarizabilidade de 11,9 C m<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>, maior do que a do n-butano (8,2), o que significa maior suscetibilidade à ocorrência de um momento de dipolo transitório induzido quando submetidos a um campo elétrico ou a ação de uma molécula polar (LIDE, 1996). Esta hipótese é reforçada pela tendência observada para a intensidade das bandas entre 1750 e 1650 cm<sup>-1</sup>, (óleo/n-butano > óleo/nhexano), o que sugere que a incrustação na membrana pelo óleo foi maior guando a alimentação era uma mistura de óleo/n-butano. A maior solubilidade mútua de

óleo/n-hexano reduz a quantidade de óleo residual incorporado a membrana, um comportamento relacionado com a regra de Traube (SHAW, 1992).

# 3.3 ÂNGULO DE CONTATO E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

É reconhecido que uma superfície sólida é completamente molhada quando o ângulo de contato ( $\theta$ ) é igual a 0° e que o líquido não molha essa superfície quando  $\theta > 90^\circ$  (GESSER, 2000). Dentro desta região, quanto maior o ângulo de contato, maior a hidrofobicidade do material. Resultados para este parâmetro, bem como a temperatura de transição vítrea, calculado a partir da análise de DSC são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Ângulo de contato e temperaturas de transição vítrea das membranas comerciais antes e após os ensaios de permeação.

Membrana	Ângulo de	Transição vítrea
	contato (º) <sup>a</sup>	(T <sub>g</sub> , ⁰C) <sup>b</sup>
Sepa GE (nova)	73,0 ± 0,5	160,1 ± 0,3
Sepa GE (n- butano)	82,7 ± 0,7	162,8 ± 0,7
Sepa GH (nova)	62,0 ± 1,1	160,9 ± 0,2
Sepa GH (n-butano)	$80,2 \pm 0,5$	157,5 ± 1,2
Sepa GK (nova)	71,0 ± 1,4	169,8 ± 0,6
Sepa GK (n-butano)	77,8 ± 1,3	160,0 ± 1,5
Sepa GM (nova)	58,6 ± 1,7	166,5 ± 0,2
Sepa GM (n-butano)	$71,3 \pm 0,3$	$166,7 \pm 0,4$

<sup>a</sup> Volume da gota: 15 µL.

<sup>b</sup> Temperatura de varredura de 0 a 300 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os resultados de ângulo de contato estão de acordo com os resultados obtidos por FTIR, para as membranas novas, identificadas pelo fabricante como uma mistura de poli(amida) / poli(sulfona) (Sepa GH, Sepa GK e Sepa GM). O aumento do ângulo de contato (GK> GH> GM) segue o aumento na intensidade das bandas de sulfona do FTIR (1075 e 1350 cm<sup>-1</sup>), sugerindo também que o conteúdo de poli(sulfona) / poli(éter sulfona) é maior para a Sepa GM do que para a Sepa GK,

que por sua vez tem um maior teor de polímero hidrofóbico que a Sepa GH. O aumento no teor de poli(sulfona) / poli(éter sulfona) em relação à poli(amida) pode ser a causa do aumento na hidrofobicidade de superfície.

Após a permeação, o aumento do ângulo de contato de todas as membranas pode ser observado, mostrando que há um aumento em sua hidrofobicidade. Este aumento no ângulo de contato pode ser atribuído à incrustação da membrana pelo óleo de soja ou mesmo pela plastificação da superfície com o óleo. Esse comportamento também foi sugerido pelos resultados de FTIR (Figura 3.4). O aumento no ângulo de contato observado entre as membranas novas e as membranas utilizadas variou de 9,6% (Sepa GK) a 29% (Sepa GH). O aumento do ângulo de contato após a permeação não parece seguir uma tendência clara baseada na hidrofobicidade da membrana, justamente pelos diferentes níveis de incrustação e/ou plastificação.

Os valores da T<sub>g</sub> (Tabela 3.2) encontrados para as membranas comerciais não estão de acordo com aqueles relatados para poli(amidas) alifáticas (30-82 °C) (BRANDRUP et al., 1999). No entanto, a T<sub>g</sub> da poli(amida) aromática pode chegar até a 300 °C (WU e SHU, 2003). Relatos de T<sub>g</sub> da poli(éter sulfona) e poli(sulfona) são 227 e 186 °C, respectivamente (BRANDRUP et al., 1999). Uma vez que as membranas testadas neste trabalho são membranas compostas, comparações conclusivas são difíceis de estabelecer quando a composição quantitativa da membrana não é conhecida. Em alguns casos, apenas uma pequena diminuição na T<sub>g</sub> é observada, o que sugere que a plastificação do polímero causada pelo óleo pode ocorrer.

#### **3.4 POTENCIAL ZETA**

O potencial zeta das membranas, antes e após o processo de separação em função do pH são apresentados nas Figuras 3.5 a 3.9. Todas as membranas apresentaram a mesma tendência, um aumento nas cargas negativas em relação ao pH, até um pH próximo de 10. Acima deste pH há uma estabilização da intensidade

das cargas negativas presentes na superfície das membranas. As principais diferenças entre as membranas são em relação à região do pH isoelétrico e os valores de intensidade das cargas negativas presentes em sua superfície. Para a membrana Sepa PT nova o ponto isoelétrico situa-se entre o pH 4 e 5. Após os testes de separação, independentemente do solvente utilizado, o ponto isoelétrico diminui, bem como a intensidade da carga negativa na superfície. Ambas as mudanças podem ser relacionadas com a incrustação ou plastificação da membrana pelo óleo.



Figura 3.5 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GE antes e após as permeações.



Figura 3.6 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GH antes e após as permeações.



Figura 3.7 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GK antes e após as permeações.



Figura 3.8 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GM antes e após as permeações.



Figura 3.9 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa PT antes e após as permeações.

Ernst et al. (2000) determinaram os potenciais zeta de uma membrana de nanofiltração de poli(éter sulfona) (PES 10, Celgard) em uma única solução salina em diferentes concentrações. Valores de pH e os resultados foram comparados com as taxas de retenção dos eletrólitos no mesmo meio aquoso. Comportamento semelhante ao observado neste trabalho foi obtido por esses autores, onde um aumento das cargas negativas com o pH foi observado até um pH próximo a 9.

Möckel et al. (1998) apresentam em seu trabalho que a superfície carregada de uma membrana plana de poli(sulfona) é ligeiramente positiva em pH <4 e cada vez mais negativa com o aumento do pH até atingir um valor de -52 mV entre pH 8 e 10. O pH 4,0 é o ponto isoelétrico da superfície desta membrana de UF, neste sistema iônico em particular.

As medidas do potencial zeta para membranas de poli(amida) relatadas por Hurwitiz et al. (2010), revelaram compressão de duas camadas com o aumento da força iônica e neutralização das cargas com a diminuição do pH. 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ANÁLISES DE RAIOS X (MEV-EDS)

A Figura 3.10 apresenta as micrografias das membranas Sepa GK, Sepa GM e Sepa PT novas e após a permeação das misturas binárias de óleo/n-butano. A morfologia das membranas observadas neste trabalho é consistente com os resultados obtidos por Kunita et al. (2005), que observaram que a morfologia dessas três membranas são completamente distintas. A membrana Sepa PT (5 kDa) apresenta macro-vazios na subcamada, o que diminui a resistência à permeação. Nenhuma das membranas estudadas apresentou importantes mudanças morfológicas resultantes do processo de separação, da alta pressão e do longo tempo de operação empregado em alguns experimentos.



Figura 3.10 Micrografias eletrônicas das membranas Sepa GK, Sepa GM e Sepa PT, novas e após a permeação das misturas de óleo de soja refinado/n-butano.

# 3.6 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO

Cinco membranas comerciais de ultrafiltração foram caracterizadas por DSC, FTIR, ângulo de contato, potencial zeta e MEV-EDS, antes e após a permeação de misturas de óleo de soja/solventes orgânicos.

Os resultados de FTIR sugerem que todas as membranas, incluindo aquelas identificadas pelo fabricante como poli(amida) (Sepa GE) e poli(étersulfona) (Sepa PT) tem uma composição mista de poli(amida) / poli(sulfona) ou poli(éter sulfona). As medidas do potencial zeta de todas as membranas apresentaram a mesma tendência, ou seja, um aumento de cargas negativas em relação ao pH e uma diminuição do ponto isoelétrico, possivelmente causada pelo *fouling* e/ou plastificação.

Os resultados de ângulo de contato estão de acordo com os resultados obtidos por FTIR, para as membranas novas, identificadas pelo fabricante como uma mistura de poli(amida) / poli(sulfona) (Sepa GH, Sepa GK e Sepa GM). A análise por MEV-EDS mostraram que nenhuma das membranas estudadas apresentou alterações morfológicas resultantes do processo de separação.

A comparação dos valores de T<sub>g</sub> foi difícil de obter, uma vez que as membranas testadas são membranas compostas, de composição desconhecida. As diferenças observadas entre as membranas novas e usadas sugerem que o *fouling* pelo óleo é um grande problema neste sistema, devido à deposição de óleo na superfície da membrana, mesmo após várias lavagens, e um baixo grau de plastificação da matriz polimérica da membrana, causado pelo óleo.

Os resultados obtidos neste trabalho com membranas comerciais de ultrafiltração, normalmente utilizadas para permeação de soluções aquosas indicam que estas membranas podem ser usadas na permeação de misturas orgânicas sem degradação da membrana. O *fouling* e a plastificação na membrana também são questões importantes em tais separações, uma vez que as caracterizações das membranas mostraram que vestígios de óleo podem ser encontrados na superfície da membrana, mesmo após inúmeras lavagens com solvente.

Decorrente da investigação apresentada neste Capítulo, um trabalho foi publicado no periódico *Journal of Membrane Science* (TRES et al., 2010), apresentado no Apêndice A.

# 4 RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISCELAS SINTÉTICAS E INDUSTRIAL ÓLEO DE SOJA/n-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANA TIPO FIBRA OCA

Nesta etapa do presente trabalho foi realizada a separação das miscelas óleo de soja/n-hexano utilizando uma membrana tipo fibra oca comercial de 50 kDa. As razões mássicas de óleo/n-hexano foram variadas entre 1:1 e 1:5 (m/m). Uma miscela industrial também foi investigada. Valores de densidade e viscosidade, bem como os procedimentos de limpeza da membrana utilizados neste trabalho são apresentados nos Anexos A e B, respectivamente.

A membrana tipo fibra oca de 50 kDa apresenta um diâmetro de poro elevado se formos levar em conta somente o tamanho molecular das substâncias em questão. O óleo de soja apresenta um tamanho molecular de aproximadamente 900 Da (BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005), o n-butano de 50,124 Da (REID et al., 1987) e o n-hexano de 86,177 Da (POLING et al., 2001). Os triacilgliceróis contidos no óleo de soja, aparecem sob a forma de grupos, com tamanho molecular aparente de 20 kDa ou maiores, tornando a sua separação por membranas viável (KOOPS et al., 2001).

## 4.1 MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de separação das miscelas óleo de soja/n-hexano foram realizados utilizando um módulo de membranas de ultrafiltração (UF) fibra oca, gentilmente fornecido pela empresa PAM Membranas Seletivas Ltda (Rio de Janeiro, Brasil). O material da membrana é uma mistura de poli(éter sulfona)/poli (vinil pirrolidona) (PES/PVP) com massa molar de corte (MWCO) de 50 kDa.

O módulo de membrana tipo fibra oca apresenta 0,26 m de comprimento e 1,8 cm de diâmetro contendo 75 fibras. A área nominal da membrana era de 0,036 m<sup>2</sup>. O fluxo de água típico destas membranas com 1 bar mensurado é de 120 kg/m<sup>2</sup> h. O sistema foi operado com uma alimentação de 300 mL e uma vazão fixa de 2 L/min,

utilizando uma bomba de engrenagem (Micropump, ColeParmer, modelo 72211-15).

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam o diagrama esquemático do aparato experimental bem como uma visão geral da unidade experimental desenvolvida para os ensaios. O sistema era operado com reciclo completo do permeado e do retido, ou seja, a concentração de alimentação foi mantida constante durante a execução dos ensaios.



Figura 4.1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas separações óleo de soja/n-hexano utilizando a membrana tipo fibra oca de 50 kDa. A - frasco de alimentação contendo a mistura de óleo/n-hexano (300 mL); B - bomba de engrenagem; C - módulo de membrana; D - manômetro; E – válvula micrométrica; F - rotâmetro; G - banho termostático; H - sensor de temperatura (PT-100).



Figura 4.2 Aspecto visual da unidade experimental de separação óleo de soja/n-hexano utilizando membrana tipo fibra oca.

## 4.1.1 Condicionamento da membrana

Testes preliminares de permeação do solvente (n-hexano, Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) indicaram ser necessário um condicionamento (pré-tratamento) da membrana tipo fibra oca, já que o fluxo de solvente permeado obtido foi muito inferior do que o fluxo nominal de água do módulo. Este comportamento foi atribuído ao caráter hidrofílico da membrana, dado pela presença de PVP em sua superfície (SIMONE et al., 2010). Assim, pré-tratamentos foram investigados para o condicionamento da membrana antes dos ensaios de permeação das miscelas óleo/solvente. Os solventes investigados no condicionamento da membrana foram os álcoois etílico, n-propílico e o n-butílico. Todos os solventes eram de grau analítico (> 99%, Vetec).

Inicialmente, o fluxo de água ultra pura (Milli-Q, Millipore, São Paulo, Brasil), foi mensurado e comparado com os dados relatados pelo fabricante. Para a troca de solvente, o excesso de solvente anterior era removido do módulo, da bomba de engrenagem e da tubulação com uma lavagem do sistema com 600 mL do novo solvente em três etapas. Na última etapa de lavagem o solvente era deixado em contato com o módulo de membrana por 24 horas. Este último procedimento não foi realizado para o

solvente álcool etílico (etanol), uma vez que o fabricante informou que a cola epóxi utilizada na confecção do módulo de membrana era instável em contato prolongado com este solvente. Todas as etapas foram realizadas a 25 °C.

#### 4.1.2 Ensaios de separação das miscelas óleo de soja/n-hexano

Após o condicionamento da membrana, os ensaios de separação das miscelas óleo de soja refinado/n-hexano foram realizados nas razões mássicas óleo/n-hexano de 1:1, 1:4 e 1:5 (m/m) e nas pressões transmembrana de 0,9, 1,1 e 1,3 bar. A pressurização do sistema foi realizada restringindo a válvula E no sistema (Figuras 4.1 e 4.2). A vazão de alimentação da mistura era de 120 kg/h. A vazão volumétrica era medida num rotâmetro colocado na saída do retido e convertidos a fluxo mássico utilizando a densidade da mistura medida na temperatura de operação em um densímetro digital (modelo DMA4500, Anton Paar, Ashland, VA, EUA). Todos os ensaios de separação foram realizados em duplicata e a 25 °C. Variações nos resultados ficaram em torno de  $\pm$  10%.

As amostras de permeado eram periodicamente coletadas em tubos de ensaio (10 cm de comprimento x 1 cm de diâmetro). Durante a coleta de amostra, o tubo era imerso em um banho de gelo e imediatamente após a amostragem colocava-se uma rolha para minimizar a evaporação do n-hexano. As amostras foram, então, pesadas em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220). O fluxo permeado foi calculado dividindo-se a massa de permeado pelo tempo de coleta das amostras e pela área da membrana.

A concentração das correntes de alimentação e de permeado foram estimadas através da medição da densidade da mistura em um densímetro digital (modelo DMA4500, Anton Paar, Ashland, VA, EUA) a 25 °C e convertidos os resultados de densidade por um curva de calibração (% n-hexano = - 401,1 \* densidade da mistura + 366,5;  $r^2 = 0,992$ ). O coeficiente de rejeição (retenção) foi calculado de acordo com a Equação 4.1:

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_F}\right).100\tag{4.1}$$

Onde: C<sub>p</sub> é a concentração de óleo na corrente de permeado e C<sub>F</sub> é a concentração de óleo na corrente de alimentação.

#### 4.1.3 Teste de integridade do módulo

A integridade do módulo foi avaliada periodicamente para verificar se houve danos às fibras da membrana, utilizando um procedimento sugerido pelo fabricante. O solvente era retirado do lado interno do casco e do lado interno do permeado no módulo, sendo este conectado a um cilindro de gás nitrogênio. O lado do permeado era então selado, bem como a saída de retido e nitrogênio gasoso era forçado através da alimentação no lado do casco, até atingir uma pressão trasmembrana de 0,5 bar. A válvula do cilindro de nitrogênio era então fechada e a pressão era monitorada por 5 minutos. Se a queda de pressão de alimentação fosse superior a 0,1 bar, o módulo não era mais adequado para uso, sendo então descartado.

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.2.1 Condicionamento da membrana

A determinação do fluxo de água pura na membrana nova a diferentes pressões transmembrana permitiram o cálculo da permeabilidade hidráulica à água, resultando em 120 kg/(m<sup>2</sup> h bar), que é semelhante ao valor informado pelo fabricante (111 kg/(m<sup>2</sup> h bar)). Os fluxos de álcool e n-hexano obtidos durante e após o condicionamento da membrana são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.



Figura 4.3 Fluxos volumétricos dos álcoois etílico, n-propílico e n-butílico obtidos na etapa de condicionamento da membrana.



Figura 4.4 Fluxos de n-hexano obtidos após o condicionamento da membrana com os álcoois etílico, n-propílico e n-butílico a 25 °C.

Pode-se observar na Figura 4.3 que a permeabilidade do álcool é inversamente proporcional ao comprimento das cadeias dos álcoois. Dois efeitos podem explicar este fato. Em primeiro lugar, o aumento da viscosidade com o aumento do número de carbonos do álcool (viscosidade do álcool etílico, n-propílico e n-butílico a 20 ° C são 1,26; 1,94; 3,0 cP, respectivamente (LIDE, 1999)) podendo causar uma diminuição na permeabilidade, pois este parâmetro é conhecido por ser inversamente proporcional à viscosidade do solvente, de acordo com a lei de Darcy.
Embora o fluxo viscoso seja o mecanismo que rege a passagem do permeado através das membranas de MF e UF, outro fator muito importante que afeta a permeação do solvente através de membranas é a polaridade dos solventes, o que diminui com o comprimento da cadeia do álcool, diminuindo assim o fluxo permeado, quando a membrana com características predominantemente hidrofílicas é considerada (BHANUSHALI et al. 2001). Embora o álcool etílico apresente a permeabilidade mais elevada do que os outros álcoois, os fluxos de n-hexano foram maiores quando a membrana foi pré-tratada com o álcool n-propílico.

Os polímeros base comerciais para a confecção de membranas poliméricas são normalmente as poli(amidas) aromáticas, poli(sulfonas) e acetato de celulose, entre outros. Estes polímeros têm tanto sítios hidrofílicos e hidrofóbicos em suas estruturas, o que aumenta a complexidade do comportamento da membrana quando submetida a solventes orgânicos. Alguma modificação na polaridade da superfície da membrana causada pela permeação do álcool pode explicar os efeitos observados neste estudo. O álcool n-propílico é ligeiramente menos polar que o álcool etílico (constantes dielétricas: álcool etílico 24,3, álcool n-propílico 21,8; álcool n-butílico 17,8 (LIDE, 1999)), e a imersão de membranas em solventes menos polares podem causar a aglomeração dos sítios hidrofóbicos e hidrofílicos na superfície da membrana (VAN DER BRUGGEN et al., 2002). Consequentemente, as membranas podem ter sua hidrofilicidade reduzida e o fluxo de nhexano poderia ser aumentado. No entanto, o uso de um solvente menos polar como o álcool n-butílico não parece causar um aumento no fluxo permeado de n-hexano na membrana.

Alguns estudos têm mostrado que a permeação de solventes orgânicos através de membranas poliméricas não depende apenas da viscosidade do solvente ou da difusão molecular, mas também se baseia em parâmetros adicionais resultantes das interações entre o solvente e a membrana, como a constante dielétrica (polaridade), a tensão superficial, sorção e a hidrofilicidade ou hidrofobicidade da interface (ARAKI et al., 2010; GUIZARD et al., 2002; DARVISHMANESH et al., 2009), mostrando a complexidade dos fenômenos interfaciais envolvidos neste processo.

#### 4.2.2 Separação das miscelas óleo de soja refinado/n-hexano

Os fluxos totais permeados de todos os ensaios investigados nesta etapa do trabalho são apresentados na Figura 4.5. Na maioria dos casos, há apenas uma pequena variação no fluxo total permeado com o tempo. Um pequeno aumento no fluxo com o tempo é observado quando a razão óleo/n-hexano foi de 1:4 (m/m). O polímero base na matriz da membrana é a PES (poli(éter sulfona)) que apresenta caráter hidrofóbico. À medida que a mistura permeia a membrana, o óleo pode penetrar na base da matriz polimérica, causando mudanças na hidrofobicidade da membrana e, possivelmente, no tamanho dos poros, o que pode explicar o aumento observado no fluxo. Este comportamento já foi observado em outros estudos anteriores do grupo (TRES et al., 2010).



Figura 4.5 Fluxos totais permeados nas razões mássicas óleo/n-hexano de (a) 1:1, (b) 1:4 e (c) 1:5.



Figura 4.5 Continuação.

Araki et al. (2010) apresentaram em seu trabalho que membranas comerciais de poli(éter sulfona) incham-se quando em contato com n-hexano. Basso et al. (2009) também observaram um aumento no fluxo permeado com o tempo. Os autores atribuíram este efeito à interação eletrostática entre os triacilgliceróis, fosfolipídios e os componentes secundários do óleo (mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres e outros) com a superfície da membrana. As interações eletrostáticas tendem a causar uma deposição destas moléculas nas paredes da membrana no início do processo. Após esta adsorção inicial na superfície da membrana, esta foi coberta com uma camada destes componentes, provavelmente diminuindo as interações polares com os mesmos componentes na corrente de alimentação, resultando em elevação do fluxo permeado.

Um aumento no fluxo permeado também foi relatado por Othman et al. (2010). Esses autores investigaram oito tipos de membranas comerciais de nanofiltração para separação de ésteres metílicos (biodiesel) a partir de uma fase líquida contendo também um catalisador homogêneo, glicerina livre e metanol em excesso após o processo de transesterificação, empregando pressões transmembrana entre 6 e 30 bar a 40 °C. Os autores atribuíram o aumento no fluxo permeado à degradação da membrana por ataque alcalino da mistura, já que ao se levar a alimentação para pH 8, nenhum aumento no fluxo com o tempo foi observado.

Um ensaio em regime transiente, onde o sistema foi operado sem o reciclo da corrente de permeado para o tanque de alimentação (modo de concentração) foi realizado a 1,1 bar a uma razão de alimentação óleo/hexano de 1:5 (m/m). A esperada queda no fluxo foi, então, observada, devido ao aumento da concentração na alimentação com o tempo, e como consequência uma incrustação mais forte foi observada (Figura 4.5 c).

O aumento na pressão transmembrana levou a um aumento no fluxo permeado, como previsto por modelos de transporte (BAKER, 2004). O aumento na concentração de óleo na alimentação causou uma redução no fluxo permeado. Uma redução de 70% no fluxo foi observada quando a alimentação na razão óleo/hexano de 1:5 (m/m) é comparada com a razão 1:1 (m/m). Este efeito pode estar relacionado à menor hidrofilicidade das misturas com maiores concentrações de óleo na alimentação.

As rejeições de óleo para todas as condições experimentais investigadas neste trabalho são apresentadas na Figura 4.6. Como nos resultados de fluxo total permeado, há apenas uma pequena variação na rejeição com o tempo. A diminuição na rejeição com o aumento da concentração pode estar relacionada ao efeito da plastificação ou inchamento da membrana pelo óleo e o solvente, como comentado anteriormente.



Figura 4.6 Rejeições de óleo de soja nas razões mássicas óleo/n-hexano de (a) 1:1, (b) 1:4 e (c) 1:5.



Figura 4.6 Continuação.

Quando o sistema foi operado sem refluxo da corrente de permeado um aumento na rejeição foi observado. Neste modo de operação, a concentração na alimentação aumenta continuamente, o que pode aumentar os efeitos da incrustação na membrana, como relatado por outros autores (KONG et al., 2006; RIBEIRO et al., 2006; TRES et al., 2009a; WHITE e NITSCH, 2000). Estes autores relatam que um aumento na rejeição é frequentemente observado, devido ao aumento na camada de polarização e *fouling* na membrana, o que aumenta a resistência à permeação (CHERYAN, 2005). No presente estudo, os fenômenos de polarização podem ser menos importantes do que a incrustação, como descrito em um estudo prévio (TRES et al., 2010).

As rejeições de óleo de soja para todos os ensaios variaram entre 10,0 e 28,7% e o fluxo total permeado entre 12,2 e 65,3 kg/m<sup>2</sup> h. A razão mássica óleo/n-hexano de 1:4 (m/m) apresentou a maior rejeição de óleo em comparação com as outras razões mássicas investigadas (~ 30%). Os resultados de fluxo permeado obtidos no presente estudo são comparáveis aos relatados para membranas comerciais de ultra e nanofiltração planas e inorgânicas (RIBEIRO et al., 2006; CARVALHO et al., 2006).

Na verdade, a intenção deste estudo não é propor uma substituição total da destilação das miscelas óleo/n-hexano pelo processo de separação por membrana, mas sim minimizar as necessidades energéticas do processo através da utilização de

tecnologia híbrida. A concentração do óleo utilizando membranas poderia ser o primeiro passo antes da destilação, diminuindo assim a demanda energética do processo de recuperação do solvente.

Um sistema em cascata pode ser usado para aumentar o desempenho do sistema de membrana. Algumas simulações utilizando um balanço de massa simples do sistema de membranas com dois efeitos foram realizadas, utilizando dados obtidos neste trabalho obtendo-se valores de concentração de alimentação de óleo tipicamente encontrados na indústria (cerca de 17% de óleo em massa).

Os resultados da simulação mostraram que é possível obter uma corrente concentrada com 34% em massa de óleo, o que representa uma concentração de 2 vezes na corrente contendo óleo. Um balanço energético do processo, bem como uma avaliação econômica devem então ser realizados para confirmar os ganhos potenciais do uso do processo de separação por membrana na etapa de recuperação de solventes na produção de óleos vegetais.

#### 4.2.3 Teste de integridade do módulo

No final de cada ensaio um teste de integridade padrão foi realizado para verificar se havia danos na membrana, possivelmente causados pelo solvente e o óleo. A membrana era limpa com o solvente n-hexano, removendo os resíduos de óleo. O lado do casco do módulo era então pressurizado com nitrogênio gasoso em 0,5 bar, enquanto o permeado (lado interno da fibra) foi fechado. A válvula de permeado era aberta e a pressão no lado do casco, monitorada. Se a queda de pressão não fosse significativa em cinco minutos de monitoramento (<0,1 bar), era uma indicação de que a montagem do módulo não sofreu qualquer tipo de degradação. No presente estudo, a integridade do módulo não foi afetada pelos ensaios de permeação.

#### 4.2.4 Separação de miscelas óleo/n-hexano obtidas na indústria

Com o intuito de verificar-se a reprodutibilidade dos resultados obtidos com as miscelas sintéticas óleo de soja refinado/n-hexano optou-se pela realização de mais alguns ensaios de separação utilizando uma miscela industrial. Tal miscela foi coletada no primeiro ponto de amostragem (miscela gorda) de uma indústria de processamento de óleos vegetais e biodiesel da região de Erechim/RS. A caracterização desta miscela foi realizada, sendo que a mesma apresentava um conteúdo de óleo de 29 % e de n-hexano de 71%.

Resultados de rejeição de óleo e fluxo total permeado são apresentados na Figura 4.7. Comparando estes resultados, com os obtidos para a miscela sintética, um mesmo comportamento foi observado. Um aumento do fluxo total permeado e uma diminuição da rejeição com o aumento da pressão foram observados para a maioria dos ensaios.

Rejeições de óleo entre 14,3 e 18,4 % e fluxos totais permeados entre 13,7 e 17,1 kg/m<sup>2</sup> h, em 1 hora de permeação, foram obtidos. Tais resultados são semelhantes aos obtidos nas investigações das miscela sintéticas, validando a metodologia empregada nesta etapa da presente Tese.



Figura 4.7 Rejeições de óleo de soja (a) e fluxo total permeado (b) para miscela industrial.

# 4.3 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO

Nesta etapa da presente Tese de Doutorado a separação de miscelas óleo de soja refinado/n-hexano e uma miscela industrial utilizando uma membrana comercial de ultrafiltração do tipo fibra oca foram investigadas.

Devido ao baixo fluxo permeado de n-hexano em comparação com o fluxo nominal de água, um condicionamento foi necessário, para melhorar o desempenho da membrana. Três álcoois com diferentes comprimentos de cadeia foram investigados para o condicionamento da membrana. O pré-tratamento utilizando álcool n-propílico apresentou os maiores fluxos de n-hexano. Ambos os fluxos e rejeições apresentaram um aumento com o tempo. Este comportamento foi relacionado ao inchamento e/ou a plastificação da membrana pelo óleo e o solvente.

Rejeições de até 30% e fluxo total permeado de até 65,3 kg/m<sup>2</sup> h foram observados para ambas as miscelas investigadas. Com o aumento da razão mássica óleo/n-hexano e da pressão transmembrana, houve um aumento na rejeição total e fluxos totais permeados para a maioria dos ensaios.

Nenhuma degradação foi observada no módulo de membrana com a operação, como confirmado pelos testes de integridade realizados.

Os resultados obtidos nas separações utilizando-se a miscela industrial demonstraram-se semelhantes aos obtidos nas investigações das miscela sintéticas, validando a metodologia empregada nesta etapa da presente Tese.

Decorrente da investigação apresentada neste Capítulo, um trabalho foi recentemente aceito para publicação no periódico *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, apresentado no Apêndice B.

# 5 SEPARAÇÃO DAS MISCELAS ÓLEO DE SOJA REFINADO/n-BUTANO UTILIZANDO MEMBRANA TIPO FIBRA OCA

Nesta etapa foi estudada a separação das miscelas óleo de soja/n-butano utilizando uma membrana comercial fibra oca de 50 kDa. Razões mássicas óleo/n-butano foram investigadas entre 1:1 e 1:3 (m/m) nestes ensaios. Valores de densidade e viscosidade, bem como os procedimentos de limpeza da membrana utilizados neste trabalho são apresentados nos Anexos A e B, respectivamente. As condições experimentais investigadas nesta etapa do trabalho foram devido ao n-butano estar líquido nas pressões e temperaturas de trabalho, conforme diagrama de equilíbrio de fases (NDIAYE et al., 2006).

## 5.1 MATERIAL E MÉTODOS

#### 5.1.1 Membrana e aparato experimental

Os ensaios de separação das miscelas óleo de soja refinado/n-butano foram realizados utilizando um módulo comercial de membranas de ultrafiltração (UF) do tipo fibra oca, gentilmente fornecida pela empresa PAM Membranas Seletivas Ltda (Rio de Janeiro, Brasil) semelhante ao utilizado anteriormente para separação óleo de soja/n-hexano. O material da membrana é uma mistura de poli(éter sulfona)/poli(vinil pirrolidona) com massa molar de corte de 50 kDa. O óleo de soja utilizado foi adquirido no comércio local.

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam o diagrama esquemático do aparato experimental bem como uma vista geral da unidade experimental desenvolvida para os ensaios. O sistema foi operado em modo contínuo onde as correntes de óleo de soja e de n-butano foram misturadas na entrada do módulo com auxílio de um misturador estático J, sendo que a amostragem era coletada em intervalos de 10 minutos durante a execução dos ensaios.



Figura 5.1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas separações óleo de soja/n-butano utilizando a membrana tipo fibra oca de 50 kDa: A - banho termostatizado; B - cilindro de n-butano; C - bomba de seringa; D - bomba de líquido; E - frasco graduado; F - válvula micrométrica tipo agulha; G - válvulas de uma via (*check-valve*, HIP, modelo 15-41AF1); H - válvula de esfera; I - indicadores analógicos de pressão; J – misturador estático (Valco); K - válvulas micrométricas tipo agulha; L – rotâmetros; M - frascos coletores e N - módulo de separação com membrana tipo fibra oca.



Figura 5.2 Aspecto visual da unidade experimental de separação óleo de soja/n-butano utilizando membrana tipo fibra oca.

#### 5.1.2 Condicionamento da membrana

Devido à membrana de UF utilizada neste estudo apresentar a mesma composição química e especificações da membrana utilizada no estudo com solvente n-hexano, foi realizado também um pré-tratamento (condicionamento). Maiores detalhes sobre o condicionamento destas membranas foram apresentados no item 4.1.2.

#### 5.1.3 Ensaios de separação

Os ensaios iniciavam-se com a estabilização da temperatura do banho termostatizado (Nova Ética, modelo 521/3D), seguido do carregamento do cilindro da bomba de seringa com n-butano proveniente do cilindro de estocagem. A temperatura de 5 °C foi escolhida para o n-butano devido ao conhecimento de sua densidade nesta temperatura e nas pressões de operação utilizadas neste trabalho.

Com o módulo montado, a bomba de seringa (Teledyne Isco, modelo 500D) operando em modo vazão constante, a pressão do experimento selecionada e as válvulas K fechadas (Whitey Swagelok, modelo SS-31RF2), iniciava-se o carregamento do módulo com n-butano abrindo-se a válvula F (HIP, modelo 15-11AF1) lentamente para que a vazão de solvente não ultrapassasse 5 mL/min. A válvula H (Swagelok, modelo SS-43S4) também se encontra aberta nesta etapa para pressurização homogênea dos dois lados do sistema (tubulações, casco e interior das fibras da membrana).

Quando a vazão de n-butano na bomba de seringa se aproximasse a zero e os indicadores analógicos (Souza, 0 a 21 bar) estivessem na pressão do experimento (igual à pressão da bomba de seringa) o módulo estava completamente cheio e abria-se completamente a válvula F para não haver nenhuma restrição à passagem do n-butano para o módulo durante os ensaios de separação, e para não haver sobrepressão na linha de solvente.

Para se iniciar cada ensaio, fechava-se a válvula H, iniciava-se o bombeamento do óleo na bomba de líquido (LabAlliance, Série III), com a vazão previamente definida; mudava-se a bomba de seringa para modo vazão constante, iniciando-se o bombeamento do solvente na vazão correspondente a 1:3 ou 1:1 (m/m).

Com estes simultâneos bombeamentos a pressão do sistema subia, com isso, as válvulas K eram ajustadas finamente para manterem a pressão transmembrana (PTM) e pressão de alimentação.

O tempo necessário para troca de todo volume da célula foi determinado dividindose o volume morto da célula (~80 mL) pela vazão de alimentação. Este tempo foi de aproximadamente 30 minutos para os experimentos realizados na razão óleo/n-butano de 1:3 (m/m) e de aproximadamente 60 minutos para a razão 1:1 (m/m). Desta forma antes da coleta das amostras o sistema era operado por no mínimo 30 ou 60 minutos para se garantir a homogeneidade das amostras.

As retiradas de amostras nos ensaios foram realizadas em intervalos de 10 minutos para ambas as razões mássicas. O fluxo de óleo permeado foi calculado dividindo-se a massa de óleo (após a remoção de todo o n-butano) coletada no permeado pelo intervalo de tempo respectivo e pela área útil de permeação. A retenção de óleo foi calculada pela razão entre a massa de óleo retida e a massa de óleo alimentada ao módulo, diminuindo-se essa fração da unidade. O sistema óleo/n-butano apresenta uma elevada miscibilidade mútua mesmo em pressões da ordem atmosférica (NDIAYE et al., 2006), o que causa grande retenção do solvente nas amostras da mistura líquida. A vaporização parcial do n-butano durante a coleta das amostras impediu a realização do balanço de massa para o solvente no sistema, estimando-se uma vazão de n-butano aproximada com o uso dos rotâmetros.

A Tabela 5.1 apresenta as condições experimentais utilizadas nesta etapa do trabalho.

Razão Óleo/	Pressão	Pressão	Tempo de Experimento (min)	
n-butano (m/m)	(bar)	Transmembrana (bar)		
1:3	5, 7 e 10	1	60	
1:1	5, 7 e 10	1	60	

Tabela 5.1 Condições experimentais utilizadas nesta etapa do trabalho.

Após a coleta, cada amostra foi colocada em uma estufa a vácuo (65 °C) por 15 horas, para a remoção completa do n-butano. Passado este tempo na estufa, as amostras eram resfriadas em dessecadores e então pesadas em uma balança analítica digital.

Decorrido o tempo do experimento, conforme a Tabela 5.1, interrompia-se o funcionamento de ambas as bombas de líquido e seringa e iniciava-se lentamente a despressurização do módulo com as válvulas F e H fechadas, isolando-se o módulo. As válvulas K eram as responsáveis pelo controle da despressurização. Os volumes de nbutano e de óleo de soja foram constantemente monitorados através do controlador da bomba de seringa e do consumo volumétrico de óleo medido em frasco graduado.

Quando a despressurização estava completa, não se observando mais a ocorrência da mistura óleo/n-butano em nenhuma das saídas, iniciava-se o procedimento de limpeza do módulo. Esta era realizada com a bomba de líquido, bombeando-se n-hexano em quantidades suficientes para que o módulo, membrana, válvulas, tubos e conexões estivessem completamente sem resíduos de óleo e o fluxo de n-hexano permeado estivesse semelhante ao observado para a membrana sem uso.

A membrana foi reutilizada em todos os ensaios. Seu uso iniciava-se na pressão de 5 bar e ia-se aumentando a pressão até chegar à condição final investigada neste trabalho (10 bar). A pressão transmembrana (PTM) investigada foi 1 bar para esta membrana tipo fibra oca devido ao diâmetro de poro elevado.

#### 5.1.4 Teste de integridade do módulo

O teste de integridade do módulo seguiu as mesmas orientações informadas pelo fabricante, como já apresentado no item 4.1.3.

# 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 5.3 são apresentados os resultados das rejeições do óleo de soja obtidos nas separações óleo de soja refinado/n-butano. Ambas as razões mássicas (1:3 e 1:1 m/m) são apresentadas em conjunto para pressões de alimentação de 5, 7 e 10 bar e pressão transmembrana de 1 bar.

Na razão mássica óleo/n-butano de 1:3 (m/m), observa-se que a pressão de operação de 7 bar foi a que apresentou a maior rejeição de óleo em 1 hora de experimento (48,2 %). Comparativamente, tal pressão apresentou comportamento diferente ao observado às outras duas pressões, 5 e 10 bar, que apresentaram uma leve diminuição da rejeição ao longo do tempo. Rejeições de óleo entre 21 e 35,1 % foram observadas para as pressões de 5 e 10 bar, respectivamente. A razão mássica 1:3 (m/m) apresentou uma rejeição de óleo menor que a razão mássica 1:1 (m/m), provavelmente devido a nesta condição, o óleo estar mais diluído no n-butano, favorecendo a permeação da mistura.



Figura 5.3 Rejeições de óleo para membrana tipo fibra oca nas pressões investigadas e pressão transmembrana de 1 bar.

Para razão mássica 1:1 (m/m) óleo/n-butano, a pressão de 10 bar apresentou a maior rejeição de óleo desta etapa do presente trabalho (97,2 %), seguida pelas pressões de 7 bar (82,4 %) e 5 bar (75,3%), respectivamente. Nota-se na Figura 5.3, que nas pressões de 5 e 7 bar, houve um leve aumento da rejeição com o tempo. Fato este que se apresentou inverso para pressão de 10 bar.

O presente grupo de pesquisa em um trabalho prévio (TRES et al., 2009a), utilizando seis membranas planas comerciais de ultrafiltração na separação de óleo de soja refinado/n-butano, obtiveram resultados semelhantes ao obtido nesta etapa do presente trabalho para duas membranas planas (4 e 5 kDa), apesar das condições experimentais apresentarem-se diferentes. Como o aumento da concentração da miscela óleo/n-butano na mistura reacional, um aumento na rejeição juntamente com uma diminuição do fluxo total permeado com o tempo foi observado para ambas às membranas. A melhor rejeição de óleo obtida foi com a membrana de 4 kDa (99,1%) com um fluxo de óleo permeado variando entre 0,03 a 0,2 kg/m<sup>2</sup> h, a 20 bar e pressão transmembrana (PTM) de 10 bar. A membrana de 5 kDa apresentou os maiores fluxos de óleo de soja permeados (1,0 a 2,7 kg/m<sup>2</sup> h), a 25 bar e PTM de 1 bar, embora a rejeição de óleo fosse mais baixa (66,9%, 1:3 m/m). Para razão mássica óleo/n-butano 1:1 (m/m), a membrana de 4 kDa apresentou a maior rejeição de óleo (91,8%) a 25 bar e PTM de 1 bar. Nessas condições, os fluxos de óleo permeado variaram entre 0,31 e 0,06 kg/m<sup>2</sup> h. Para membrana de 5 kDa a maior rejeição obtida foi de 80,7% a 10 bar e PTM de 1 bar, apresentando fluxos de óleo permeado entre 0,7 e 0,2 kg/m<sup>2</sup> h.

Kong et al. (2006), Ribeiro et al. (2006), Tres et al. (2009a) e White e Nitsch (2000) relataram que um aumento na rejeição é frequentemente observado em separações de óleos vegetais de solventes orgânicos, devido ao aumento na camada de polarização e *fouling* na membrana, o que aumenta a resistência à permeação (CHERYAN, 2005). No presente estudo, os fenômenos de polarização por concentração podem ser uma questão menos importante do que a incrustação, como descrito em um estudo prévio (TRES et al., 2010). Os resultados para fluxos de óleo permeado obtidos nesta etapa são comparáveis aos relatados para membranas comerciais de ultra e nanofiltração planas e inorgânicas (RIBEIRO et al., 2006; CARVALHO et al., 2006).

Moura et al. (2007) utilizaram membranas de osmose inversa (BW30 – 4040, DOW) e nanofiltração (DL404 – C e HL4040 – F, Osmonics) de poli(amida) (PA) na avaliação da retenção de triacilgliceróis e permeação de ácidos graxos livres e/ou etil ésteres em meio supercrítico. Pressões de 90, 110 e 130 bar foram investigadas, com PTM's na faixa de 7 a 40 bar. Todos os ensaios foram realizados 40 °C. Tais autores verificaram que se aumentando a pressão de operação com uma PTM fixa de 10 bar, levou a uma redução na rejeição dos triacilgliceróis (~100 para 70 %), atribuída a uma maior extração dos lipídios e uma perda da seletividade na extração. Também, um aumento na pressão causou uma redução no fluxo de CO<sub>2</sub> (~100 a 50 kg/m<sup>2</sup> h) e um aumento da permeação de lipídios.



Figura 5.4 Fluxo de óleo para membrana tipo fibra oca nas pressões investigadas e pressão transmembrana de 1 bar.

Os resultados para os fluxos de óleo são apresentados na Figura 5.4. Conforme mencionado anteriormente, a maior quantidade de solvente na miscela (1:3 m/m) apresentou a menor retenção de óleo, proporcionando um maior fluxo de óleo permeado comparado com a razão 1:1 (m/m). A pressão de operação de 5 bar forneceu o maior fluxo de óleo permeado, 0,98 kg/m<sup>2</sup> h em uma hora de permeação, seguida por 10 bar (0,83 kg/m<sup>2</sup> h) e 7 bar (0,67 kg/m<sup>2</sup> h), respectivamente.

Os fluxos de óleo permeados nas pressões de 5 e 10 bar (1:3 m/m) e 10 bar (1:1 m/m), aumentam com o passar do tempo mostrando comportamento diferente ao observado na literatura. Os resultados de fluxo de óleo permeado para razão mássica 1:1 (m/m) foram de 0,32 (5 bar), 0,23 (7 bar) e 0,04 kg/m<sup>2</sup> h (10 bar).

Como observado por Tres et al. (2009a) e nesta etapa do trabalho, para o sistema óleo/n-butano sempre se obteve maiores rejeições de óleo, comparativamente ao sistema óleo/n-hexano. Este comportamento pode estar relacionado à curva de coexistência no equilíbrio de fases do sistema óleo/n-butano (NDIAYE et al., 2006). Dependendo da pressão de alimentação e composição global do sistema, pode-se estar operando com uma mistura na proximidade da linha de coexistência de fases. Assim, a maior compressibilidade inerentemente exibida pela mistura em tal condição, somada a possível expansão devido ao incremento de volume do sistema pela presença dos poros, pode ocorrer à vaporização do fluido mais volátil e, a perturbação resultante pode ainda acarretar a entrada na região bifásica, ocasionando a partição de fases, reduzindo com consequência destes dois efeitos a solubilidade do óleo no fluido solvente e, portanto, o arraste do soluto transmembrana.

## 5.3 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO

A separação de miscelas óleo de soja refinado/n-butano utilizando uma membrana comercial de ultrafiltração do tipo fibra oca de 50 kDa foi investigada. Rejeições de óleo entre 21 e 97,2 % e fluxos de óleo permeado entre 0,04 e 0,98 kg/m<sup>2</sup> h foram observados, sendo fortemente influenciados pela concentração de alimentação.

O aumento da razão mássica óleo/n-butano e da pressão de operação, promoveu um aumento nas rejeições e diminuição nos fluxos de óleo permeados para a maioria dos ensaios. Nenhuma degradação foi observada no módulo de membrana com a operação, como confirmado pelos testes de integridade realizados.

A literatura especializada apresenta um único estudo sobre separações de óleos vegetais de n-butano por processos de separação com membranas (TRES et al., 2009a).

Desta forma, destaca-se o caráter pioneiro deste trabalho e importância deste para a academia.

Decorrente da investigação apresentada neste Capítulo, um trabalho completo encontra-se em etapa final de elaboração para submissão a periódico científico.

# 6 SEPARAÇÃO DAS MISCELAS SINTÉTICAS E INDUSTRIAL ÓLEO DE SOJA/n-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS

Nesta etapa do trabalho, foram realizados ensaios de separação das miscelas óleo de soja refinado/n-hexano nas razões mássicas 1:1 e 1:3 (m/m) utilizando membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração com massa molar de corte de 5 e 10 kDa. Ensaios utilizando miscelas comerciais óleo de soja/n-hexano (21% de óleo e 79% de n-hexano) de uma empresa produtora de biodiesel da região de Erechim/RS também foram investigadas. Valores de densidade e viscosidade, bem como os procedimentos de limpeza das membranas utilizados neste trabalho são apresentados nos Anexos A e B, respectivamente.

## 6.1 MATERIAL E MÉTODOS

### 6.1.1 Membrana e aparato experimental

Nas Figuras 6.1 e 6.2 são apresentados o diagrama esquemático do aparato experimental desenvolvido para a realização dos ensaios, e uma vista geral da unidade experimental. As informações técnicas e os solventes investigados no condicionamento das membranas são apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2. O óleo de soja utilizado foi adquirido no comércio local e a miscela comercial foi cedida por uma empresa produtora de biodiesel da região de Erechim/RS.



Figura 6.1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas separações óleo de soja/n-hexano utilizando membranas cerâmicas. A - frasco de alimentação contendo a miscela (300 mL); B - bomba de engrenagem (Micropump, ColeParmer, modelo 72211-15); C - módulo de aço inox contendo a membrana cerâmica; D – manômetro (Salvi, 0 a 16 bar); E – válvula micrométrica (Nupro, modelo SS-4BK); F – rotâmetro (Conaut, modelo 440); G - banho termostático (Marconi); H - sensor de temperatura (PT-100).



Figura 6.2 Vista geral da unidade experimental utilizada nos ensaios de separação óleo de soja/n-hexano utilizando membranas cerâmicas.

Classo <sup>a</sup>	Material da	Nome	Nome AWACO <sup>b</sup> Á		Faixa de pH
Classe	membrana	comercial		permeação	(25°C)
UF	zircônia	S700-01446	5 kDa	0,0055 m <sup>2</sup>	0 – 14
UF	zircônia	S700-01447	10 kDa	0,0055 m <sup>2</sup>	0 – 14
2					

Tabela 6.1 Especificações do fabricante Pall Co. sobre as membranas utilizadas.

<sup>a</sup> UF: ultrafiltração. <sup>b</sup> Molecular weight cut-off: massa molar de corte.

Tabela 6.2. Solventes utilizados nesta etapa do trabalho.

Solvente	Procedência	Pureza
n-hexano	Cinética	P.A.
álcool etílico	Vetec Química Fina Ltda.	99,8 %
álcool n-propílico	Nuclear	P.A.
álcool n-butílico	Nuclear	P.A.

# 6.1.2 Condicionamento das membranas

Testes preliminares mostraram ser necessária uma etapa de condicionamento das membranas cerâmicas antes de sua utilização, uma vez que não foi obtido o mesmo fluxo permeado utilizando n-hexano quando em comparação com a água na alimentação. Este comportamento foi atribuído ao caráter hidrofílico das membranas. Desta forma, foram investigados pré-tratamentos para o condicionamento das membranas antes dos ensaios de permeação das miscelas óleo/solvente.

O procedimento experimental para o condicionamento era iniciado pela permeação de uma série homóloga de álcoois com diferentes comprimentos de cadeia (álcool etílico, n-propílico e n-butílico). O condicionamento procedia-se deixando o sistema em contato com o respectivo álcool por 24 horas e após media-se o fluxo do álcool nas pressões de 2 a 6 bar. Trocava-se o álcool por n-hexano e novamente deixava-se o sistema em contato com o solvente por 24 horas e media-se o fluxo de n-hexano.

#### 6.1.3 Ensaios de separação das miscelas óleo de soja/n-hexano

Após o condicionamento da membrana, os ensaios de separação das miscelas óleo de soja refinado/n-hexano foram realizados nas razões mássicas óleo/n-hexano de 1:3 e 1:1 (m/m) e nas pressões transmembrana de 3, 4 e 5 bar. A pressurização do sistema foi realizada restringindo a válvula E no sistema (Figuras 6.1 e 6.2). A vazão de alimentação da mistura era de 120 kg/h. A vazão volumétrica foi medida num rotâmetro colocado na saída do retido e convertidos a fluxo mássico utilizando a densidade da mistura medida na temperatura de operação em um densímetro digital (Anton Paar, modelo DMA4500). Todos os ensaios de separação foram realizados em duplicata e a 25 °C. As variações nos resultados ficaram em  $\pm$  10%.

As amostras de permeado eram periodicamente coletadas em tubos de ensaio. Durante a coleta de amostra, o tubo era imerso em um banho de gelo e imediatamente após a amostragem o tubo era tampado para minimizar a evaporação do n-hexano. As amostras foram, então, pesadas em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220). O fluxo permeado foi calculado dividindo-se a massa de permeado pelo tempo de coleta das amostras e a área da membrana.

As concentrações das correntes de alimentação e de permeado foram estimadas através da medição da densidade da mistura em um densímetro digital a 25 °C e convertidos os resultados de densidade por uma curva de calibração (% n-hexano = - 401,1 \* densidade da mistura + 366,5;  $r^2 = 0,992$ ). O coeficiente de rejeição (retenção) foi calculado dividindo-se a concentração do permeado pela concentração da alimentação e diminuindo-se da unidade.

# 6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.2.1 Condicionamento da membrana

A Figura 6.3 apresenta os fluxos dos álcoois investigados no condicionamento das membranas cerâmicas. Fluxos de álcool etílico oscilaram entre 9,5 e 25,6 kg/m<sup>2</sup> h; quanto ao álcool n-propílico, estes valores variaram entre 3,2 e 14,8 kg/m<sup>2</sup> h e para o álcool n-butílico valores entre 3,8 e 14,2 kg/m<sup>2</sup> h foram observados para membrana cerâmica de 5 kDa nas pressões transmembrana de 2, 4 e 6 bar.



Figura 6.3 Fluxos dos álcoois após o condicionamento da membrana cerâmica de 5 kDa em função da pressão.

Os fluxos de n-hexano obtidos após o condicionamento da membrana de 5 kDa nos álcoois com diferentes comprimentos de cadeia são apresentados na Figura 6.4.



Figura 6.4 Fluxos de n-hexano após o condicionamento da membrana cerâmica de 5 kDa com os diferentes álcoois em função da pressão.

Não houve uma diferença expressiva nos resultados dos fluxos de n-hexano permeados após o condicionamento da membrana cerâmica de 5 kDa nos álcoois investigados. Com isso, devido à disponibilidade e menor custo, o álcool etílico foi o utilizado no condicionamento. Para a membrana cerâmica de 10 kDa o mesmo comportamento foi observado (dados não apresentados).

#### 6.2.2 Separações das miscelas sintéticas óleo de soja/n-hexano

Nas Figuras 6.5 e 6.6 são apresentadas as rejeições de óleo e os fluxos totais (óleo + n-hexano) permeados para as membranas cerâmicas de 5 e 10 kDa nas razões mássicas de 1:3 e 1:1 (m/m) investigadas nesta etapa do trabalho.

Em praticamente todas as pressões investigadas, para ambas as membranas cerâmicas e razões mássicas apresentaram um comportamento diferente ao observado na literatura. Na maioria dos ensaios obteve-se uma redução da rejeição e aumento do fluxo total com o tempo nos ensaios.

Rejeições de óleo variando entre 26,8 e 40,0 % (1:3 m/m) e 8,0 a 22,5 % (1:1 m/m) com fluxos totais permeados de 4,3 a 4,6 kg/m<sup>2</sup> h (1:3 m/m) e 0,7 a 2,8 kg/m<sup>2</sup> h (1:1 m/m) foram obtidos para a membrana de 5 kDa.



Figura 6.5 Rejeições de óleo (a) e fluxos totais permeados (b) para membrana cerâmica de 5 kDa.

Para membrana cerâmica de 10 kDa as rejeições de óleo variaram entre 23,6 a 32,6 % para as razão mássica 1:3 (m/m) e 9,3 a 11,8 % (1:1 m/m) com fluxos totais permeados de 5,4 a 8,1 kg/m<sup>2</sup> h (1:3 m/m) e 1,4 a 3,1 kg/m<sup>2</sup> h (1:1 m/m) foram obtidos.



Figura 6.6 Rejeições de óleo (a) e fluxos totais permeados (b) para membrana cerâmica de 10 kDa.

Basso et al. (2009) também obtiveram um aumento no fluxo permeado com o tempo, utilizando uma membrana cerâmica comercial com 0,01 µm de alumina (Selb, área de permeação 0,2 m<sup>2</sup> e 19 canais) na degomagem de miscelas óleo de soja/n-hexano. Tais autores afirmam que este comportamento pode ter sido devido à incrustação residual que não foi detectada pela medida de fluxo do n-hexano puro, após o procedimento de limpeza. Esses autores afirmam que o fluxo de permeado inicial era baixo provavelmente devido às interações eletrostáticas entre os triacilgliceróis, fosfolipídios e os componentes minoritários do óleo de soja com a superfície da membrana, que possuía caráter hidrofílico. À medida que há a deposição do material na superfície da membrana, ocorre à diminuição das interações polares com os componentes na alimentação, resultando assim, em uma elevação do fluxo permeado.

Nesta etapa do presente trabalho, acredita-se que o aumento do fluxo permeado com o tempo pode ter ocorrido pelos mesmos motivos apresentado por Basso et al. (2009), apesar das características estruturais das membranas investigadas nesta etapa do trabalho serem diferentes da membrana investigada por estes autores.

O aumento da concentração de alimentação para a maioria das condições experimentais diminuiu o fluxo total permeado possivelmente devido ao maior efeito de polarização por concentração e incrustação. O aumento da pressão para a alimentação mais diluída (1:3 m/m) levou a um aumento no fluxo total permeado nas condições investigadas neste trabalho. Comportamentos semelhantes acontecem com as rejeições, onde uma diminuição da rejeição com o aumento da pressão foi observada na maioria dos ensaios investigados.

Como esperado, as rejeições de óleo para membrana de 5 kDa foram superiores às obtidas com a membrana de 10 kDa, sendo o efeito inverso observado para o fluxo de permeado. Este fato pode ser explicado pela membrana de 10 kDa apresentar um maior diâmetro de poro.

#### 6.2.3 Separação das miscelas industriais óleo de soja/n-hexano

De posse dos resultados obtidos com as miscelas sintéticas óleo de soja refinado/n-hexano, ensaios utilizando uma miscela industrial de uma empresa produtora de biodiesel da região de Erechim/RS foi investigada para efeito de comparação e reprodutibilidade dos resultados utilizando as membranas cerâmicas. Define-se a miscela industrial como sendo a miscela rica em solvente com todos os constituintes do óleo de soja (ceras, gomas, fosfolipídios), retirada na primeira etapa de extração do óleo de soja, contendo 21% de óleo e 79% de n-hexano mensuradas em densímetro e transformadas em porcentagem com auxílio de uma curva de calibração óleo de soja/n-hexano.

Nas Figuras 6.7 e 6.8 são apresentadas as rejeições de óleo e os fluxos totais permeados para as membranas cerâmicas de 5 e 10 kDa utilizadas na separação da miscela industrial.

Rejeições da mistura contendo o óleo vegetal mais seus componentes minoritários (ceras, gomas, fosfolipídios), variando entre 7,7 e 16,9 % enquanto os fluxos totais permeados oscilaram entre 3,2 a 4,5 kg/m<sup>2</sup> h foram obtidos para a membrana de 5 kDa.



Figura 6.7 Rejeições de óleo (a) e fluxos totais permeados (b) para membrana cerâmica de 5 kDa utilizando a miscela industrial na alimentação.



fluxos totais permeados de 2,2 a 5,4 kg/m<sup>2</sup> h foram obtidos.

Figura 6.8 Rejeições de óleo (a) e fluxos totais permeados (b) para membrana cerâmica de 10 kDa utilizando a miscela industrial na alimentação.

Os resultados de rejeição para as membranas de 5 e 10 kDa apresentaram uma redução ao longo do tempo. Isso pode ser devido à presença de fosfolipídios que atuam como tensoativos, podendo aumentar a permeabilidade do óleo através da membrana hidrofílica. Um aumento da rejeição e dos fluxos totais permeados com o aumento da pressão também é observado, para a maioria dos ensaios.

Comparando o desempenho das membranas cerâmicas com as miscelas sintéticas óleo de soja/n-hexano com a miscela industrial, com as diferentes membranas cerâmicas neste mesmo tipo de separações, resultados semelhantes foram obtidos neste tipo de separações, tanto para as rejeições de óleo quanto para os fluxos totais permeados, validando a metodologia empregada para estas separações.

# 6.3 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO

As miscelas óleo de soja refinado/n-hexano em diferentes concentrações e uma miscela industrial foram separadas utilizando membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração com 5 e 10 kDa. Rejeições de óleo para membrana de 5 kDa entre 26,8 e 40,0 % (1:3 m/m), 8,0 a 22,5 % (1:1 m/m) e 7,7 a 16,9 % (miscela industrial) com fluxos totais permeados entre 4,3 e 4,6 kg/m<sup>2</sup> h (1:3 m/m), 0,7 e 2,8 kg/m<sup>2</sup> h (1:1 m/m) e 3,2 a 4,5 kg/m<sup>2</sup> h (miscela industrial) foram observados para as separações investigadas. Para a membrana cerâmica de 10 kDa, rejeições de óleo entre 23,6 e 32,6 % (1:3 m/m), 9,3 e 11,8 % (1:1 m/m) e 18,0 e 25,4 % (miscela industrial) com fluxos totais permeados entre 5,4 e 8,1 kg/m<sup>2</sup> h (1:3 m/m), 1,4 e 3,1 kg/m<sup>2</sup> h (1:1 m/m) e 2,2 e 5,4 kg/m<sup>2</sup> h (miscela industrial), foram obtidos.

O aumento da razão mássica óleo/n-hexano e da pressão de operação, levou a um aumento nas rejeições e nos fluxos totais permeados para a maioria dos ensaios nas duas membranas investigadas.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho apresentaram-se coerentes, tanto para as rejeições como para os fluxos totais permeados, independente da membrana e da miscela empregada, validando a metodologia utilizada neste tipo de separações.

Decorrente da investigação apresentada neste Capítulo, um trabalho completo encontra-se em etapa final de elaboração para submissão a periódico científico.

# 7 SEPARAÇÃO DAS MISCELAS ÓLEO DE SOJA REFINADO/n-BUTANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS

Nesta etapa, investigaram-se as separações óleo de soja refinado/n-butano utilizando membranas cerâmicas de ultrafiltração com massas molares de corte de 5 e 10 kDa. Valores de densidade e viscosidade, bem como os procedimentos de limpeza das membranas utilizados neste trabalho são apresentados nos Anexos A e B, respectivamente. As condições experimentais investigadas nesta etapa do trabalho foram devido ao n-butano estar líquido nas pressões e temperaturas de trabalho, conforme diagrama de equilíbrio de fases (NDIAYE et al., 2006).

# 7.1 MATERIAL E MÉTODOS

#### 7.1.1 Membranas e aparato experimental

Os ensaios de separação das miscelas óleo de soja refinado/n-butano foram realizados utilizando um módulo de aço inoxidável com membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração de 5 e 10 kDa com 0,0055 m<sup>2</sup> de área, adquiridos da empresa Pall Corporation. Detalhes sobre as membranas são apresentados na Tabela 6.1. O óleo de soja utilizado foi adquirido no comércio local.

As Figuras 7.1 e 7.2 apresentam o diagrama esquemático do aparato experimental, bem como uma vista geral da unidade experimental desenvolvida para os ensaios. O sistema foi operado em modo contínuo onde as correntes de óleo de soja e de n-butano foram misturadas na entrada do módulo com um misturador estático (Valco), sendo que a amostragem era coletada em intervalos de 10 minutos. Medidores de fluxos mássicos tipo Coriolis (Quantum – Brooks Instrument, modelo QMBM4L1A2B1A2A1KB1A1A1A1EA), juntamente com o seu indicador digital (Brooks Instrument, modelo 0254AA1B11A) foram instalados nas saídas de retido e permeado para fazer-se a quantificação destas duas correntes, visando fechamento do balanço de massa de todo o sistema.



Figura 7.1 Diagrama esquemático do aparato experimental: A - banho termostatizado; B cilindro de n-butano; C - bomba de seringa; D - bomba de líquido; E - frasco graduado; F válvula micrométrica tipo agulha; G - válvulas de uma via (*check-valve*); H - válvula de esfera; I - indicadores analógicos de pressão; J – misturador estático; K - válvulas micrométricas tipo agulha; L – medidores de fluxo; M - frascos coletores e N - módulo de separação com membrana cerâmica.



Figura 7.2 Vista geral da unidade experimental utilizada nos ensaios de separação óleo de soja refinado/n-butano.

### 7.1.2 Condicionamento das membranas

O condicionamento destas membranas foi realizado da mesma maneira que no item 6.1.2

### 7.1.3 Ensaios de separação

Os ensaios de separação das miscelas óleo de soja refinado/n-butano utilizando as membranas cerâmicas seguiram as mesmas etapas apresentadas no item 5.1.3.

Devido à instalação de medidores de fluxos mássicos digitais nas saídas de retido e permeado do módulo, um balanço de massa completo para o sistema foi possível ser realizado. Com isso, também se conseguiu calcular as rejeições de óleo e fluxo total permeado utilizando os dados de concentração.

A Tabela 7.1 apresenta as condições experimentais utilizadas nesta etapa do trabalho.

Razão óleo/	Pressão	Pressão	Tempo de	
n-butano (m/m)	(bar)	Transmembrana (bar)	Experimento (min)	
1:3	5, 7 e 10	2, 4 e 5	60	
1:1	5, 7 e 10	2, 4 e 5	60	

Tabela 7.1 Condições e>	xperimentais utiliz	zadas nesta etapa	do trabalho.
-------------------------	---------------------	-------------------	--------------

# 7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.2.1 Separação das miscelas sintéticas óleo de soja/n-butano

Nas Figuras 7.3 e 7.4 são apresentados os resultados das rejeições e os fluxos de óleo de soja permeados obtidos nas separações óleo de soja refinado/n-butano. Pressões de trabalho de 5, 7 e 10 bar com pressões transmembrana de 2, 4 e 5 bar foram as condições experimentais investigadas para ambas as razões mássicas.

Na Figura 7.3 observa-se que nem a pressão de alimentação, nem a pressão transmembrana apresentaram comportamentos discrepantes ao longo do tempo em 1 hora de ensaio, para ambas as razões mássicas óleo/n-butano, na membrana de 5 kDa. Rejeições de óleo entre 98,1 e 100,0 % (1:3 m/m) e 96,4 e 99,7 (1:1 m/m), com um fluxo de óleo permeado variando entre 0,02 e 0,2 kg/m<sup>2</sup> h (1:3 m/m) e 0,03 a 0,3 kg/m<sup>2</sup> h (1:1 m/m) foram observados para esta membrana.



Figura 7.3 Rejeições (a) e fluxos de óleo permeados (b) para miscela óleo de soja/nbutano na razão mássica 1:3 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.



Figura 7.4 Rejeições (a) e fluxos de óleo permeados (b) para miscela óleo de soja/nbutano na razão mássica 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.

Nas Figuras 7.5 e 7.6 são apresentados os resultados das rejeições e os fluxos de óleo de soja permeados obtidos nas separações óleo de soja refinado/n-butano para membrana de 10 kDa.



Figura 7.5 Rejeições (a) e fluxos de óleo permeados (b) para miscela óleo de soja/nbutano na razão mássica 1:3 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

Para membrana cerâmica de 10 kDa, elevados valores de rejeição também foram obtidos, mas estes foram inferiores aos obtidos com a membrana de 5 kDa, como

esperado. Rejeições de óleo entre 84,1 e 97,0 % (1:3 m/m) e 89,9 e 100,0 % (1:1 m/m), com um fluxo de óleo permeado variando entre 0,3 e 1,4 kg/m<sup>2</sup> h (1:3 m/m) e 0,01 a 1,0 kg/m<sup>2</sup> h (1:1 m/m) foram observados para esta membrana.



Figura 7.6 Rejeições (a) e fluxos de óleo permeados (b) para miscela óleo de soja/nbutano na razão mássica 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

Até o momento não foram encontrados na literatura trabalhos sobre a separação de misturas de óleos vegetais e n-butano pressurizado, além do publicado pelo grupo envolvendo membranas poliméricas planas (TRES et al., 2009a). Os estudos publicados tratam de sistemas tendo sempre o CO<sub>2</sub> como solvente. Rodriguez et al. (2002) realizaram a ultrafiltração de óleo lubrificante usado em motores com e sem CO<sub>2</sub> pressurizado utilizando membranas cerâmicas com diâmetros de poro entre 50 e 300 kDa. Os resultados indicaram que um aumento na pressão de operação e na PTM aumentavam o fluxo de óleo permeado (100 bar, 60 °C, PTM 1 bar). Tais autores observaram que a incrustação observada nas membranas somente ocorre quando se trabalha abaixo da pressão crítica do CO<sub>2</sub> (74 bar), supondo que a separação acontece nos poros da membrana pela redução da pressão e pela tensão de cisalhamento. As bolhas de CO<sub>2</sub> gasoso crescem nos poros da membrana bloqueando os mesmos. Este tipo de incrustação é irreversível, mesmo se fosse utilizado condições supercríticas de operação.

Embora a comparação direta do desempenho de membranas poliméricas e membranas cerâmicas na concentração de soluções de óleos vegetais em solventes orgânicos seja complicada, em virtude da grande diferença nas propriedades do material que forma a membrana, é interessante fazer-se um comparativo com resultados anteriores do grupo. Em um trabalho prévio, o presente grupo de pesquisa (TRES et al., 2009a), utilizando seis membranas planas comerciais de ultrafiltração na separação de óleo de soja refinado/n-butano, obtiveram resultados semelhantes ao do presente estudo. A melhor rejeição de óleo obtida foi com a membrana polimérica de 4 kDa (99,1%) com um fluxo de óleo permeado variando entre 0,03 a 0,2 kg/m<sup>2</sup> h, a 20 bar e pressão transmembrana (PTM) de 10 bar. A membrana de 5 kDa apresentou os maiores fluxos de óleo de soja permeados (1,0 a 2,7 kg/m<sup>2</sup> h), a 25 bar e PTM de 1 bar, embora a rejeição de óleo fosse mais baixa (66,9%, 1:3 m/m). Para razão mássica óleo/n-butano 1:1 (m/m), a membrana de 4 kDa apresentou a maior rejeição de óleo (91,8%) a 25 bar e PTM de 1 bar. Nessas condições, os fluxos de óleo permeado variaram entre 0,31 e 0,06 kg/m<sup>2</sup> h. Para membrana de 5 kDa a maior rejeição obtida foi de 80,7% a 10 bar e PTM de 1 bar, apresentando fluxos de óleo permeado entre 0.7 e 0.2 kg/m<sup>2</sup> h.

#### 7.2.2 Comparação entre as rejeições calculadas por massa e por concentração

A avaliação do fluxo de n-butano utilizando rotâmetros para medição da vazão de gás é bastante imprecisa, devido à própria imprecisão dos rotâmetros e à grande solubilidade do n-butano no óleo à pressão ambiente. Devido a essa solubilidade, parte do n-butano ainda ficava na fase líquida, no recipiente de amostragem (flash), não sendo vaporizado e medido no rotâmetro.

Esse problema foi resolvido pela instalação de dois medidores de fluxos mássicos, na saída do retido e na saída do permeado, antes da válvula de despressurização. Assim, este medidor indicava a vazão das misturas recém saídas do módulo, minimizando os erros na estimativa das vazões de n-butano nas duas correntes. Ainda, com essa medida, foi possível utilizar a concentração de óleo no cálculo da rejeição, ao invés da massa de óleo coletada.
Como podem ser observadas nas Figuras 7.7 e 7.8, variações no cálculo de rejeição de óleo menores que 10 % foram obtidas para ambas as membranas utilizando os dois métodos de cálculo, massa e concentração. Tais informações validam a metodologia experimental investigada, podendo-se usar tanto o cálculo por massa, como por concentração neste tipo de separações para o cálculo da rejeição.



Figura 7.7 Comparação entre os valores das rejeições de óleo para miscela óleo de soja/n-butano nas razões mássicas 1:3 (m/m) (a) e 1:1 (m/m) (b) para membrana cerâmica de 5 kDa, calculadas por massa e por concentração de óleo.



Figura 7.8 Comparação entre os valores das rejeições de óleo para miscela óleo de soja/n-butano na razão mássica 1:3 (m/m) (a) e 1:1 (m/m) (b) para membrana cerâmica de 10 kDa, calculadas por massa e por concentração de óleo.

Com os dados das correntes de retido e permeado confiáveis, observadas nos medidores de fluxo, foi possível o cálculo do fluxo total permeado para estas duas membranas cerâmicas. Valores de fluxo total permeado são apresentados na Figura 7.9 para ambas as membranas. Valores entre 5,27 e 10,89 kg/m<sup>2</sup> h e 15,76 e 42,97 kg/m<sup>2</sup> h foram observados para as membranas cerâmicas de 5 e 10 kDa, respectivamente.



Figura 7.9 Fluxos totais permeados para as membranas cerâmicas de 5 kDa (a) e 10 kDa (b).

Nas Tabelas 7.2 e 7.3 são apresentados o fluxo total, o fluxo de óleo, o fluxo de nbutano, bem como o erro experimental na comparação destes parâmetros calculados por massa e por concentração em uma hora de ensaio. O erro foi calculado somando-se os dois fluxos (correntes de retido e permeado) dividindo-se pelo fluxo real (indicados nas bombas de seringa e de líquido) durante os ensaios nas condições experimentais investigadas nesta etapa do trabalho. Tabela 7.2 Fluxo total, de óleo, de n-butano e erro experimental na comparação destes parâmetros calculados por massa e por concentração para membrana de 5 kDa em uma hora de ensaio.

		5 kDa (1:3 m/m)		
Pressão e PTM	J <sub>p</sub> Total	J <sub>p</sub> óleo	J <sub>p</sub> n-butano	Erro (%)
	(kg/m² h)	(kg/m² h)	(kg/m² h)	
5 bar PTM 2 bar	9,59	0,03	9,56	11,98
5 bar PTM 4 bar	10,88	0,01	10,87	14,67
10 bar PTM 2 bar	5,44	0,04	5,40	5,55
		5 kDa (1:1 m/m)		
Pressão e PTM	J <sub>p</sub> Total	J <sub>p</sub> óleo (kg/m² h)	J <sub>p</sub> n-butano	Erro (%)
	(kg/m <sup>2</sup> h)		(kg/m² h)	
5 bar PTM 2 bar	5,21	0,01	5,20	14,97
5 bar PTM 4 bar	6,16	0,04	6,12	15,00
10 bar PTM 2 bar	5,27	0,03	5,24	14,36

Tabela 7.3 Fluxo total, de óleo, de n-butano e erro experimental na comparação destes parâmetros calculados por massa e por concentração para membrana de 10 kDa em uma hora de ensaio.

		10 kDa (1:3 m/m)		
Pressão e PTM	J <sub>p</sub> Total	J <sub>p</sub> óleo	J <sub>p</sub> n-butano	Erro (%)
	(kg/m² h)	(kg/m² h)	(kg/m² h)	
5 bar PTM 2 bar	42,97	0,57	42,40	5,20
5 bar PTM 4 bar	25,78	1,39	24,39	12,05
10 bar PTM 2 bar	15,76	0,50	15,26	13,35
		10 kDa (1:1 m/m)		
Pressão e PTM	J <sub>p</sub> Total	J <sub>p</sub> óleo	J <sub>p</sub> n-butano	Erro (%)
	(kg/m² h)	(kg/m² h)	(kg/m <sup>2</sup> h)	
5 bar PTM 2 bar	15,76	1,15	14,61	10,44
5 bar PTM 4 bar	17,19	1,14	16,05	15,14
10 bar PTM 2 bar	17,05	1,05	16,00	14,66

Como observado nas Tabelas 7.2 e 7.3, diferenças no balanço de massa no sistema óleo/n-butano menores que 16 % foram obtidas para ambas as membranas nas condições experimentais investigadas nesta etapa do trabalho. Fluxos totais entre 5,21 e 18,48 kg/m<sup>2</sup> h, com fluxos de óleo entre 0,01 e 1,40 kg/m<sup>2</sup> h e fluxos de n-butano entre

5,20 e 42,40 kg/m<sup>2</sup> h foram observados nos ensaios para ambas as membranas e razões mássicas investigadas.

Kong et al. (2006), Ribeiro et al. (2006), Tres et al. (2009a) e White e Nitsch (2000) relataram que um aumento na rejeição é frequentemente observado em separações de óleos vegetais de solventes orgânicos, devido ao aumento na camada de polarização e *fouling* na membrana, o que aumenta a resistência à permeação (CHERYAN, 2005). No presente estudo, os fenômenos de polarização por concentração podem ser uma questão menor do que a incrustação, como descrito em um estudo prévio (TRES et al., 2010). Os resultados para fluxos de óleo permeado obtidos nesta etapa do presente estudo são comparáveis aos relatados para membranas comerciais de ultra e nanofiltração planas e inorgânicas (RIBEIRO et al., 2006; CARVALHO et al., 2006).

Como observado no Capítulo 5, por Tres et al. (2009a) e nesta etapa do trabalho, para o sistema óleo/n-butano sempre se obteve maiores rejeições de óleo, comparativamente ao sistema óleo/n-hexano. Este comportamento pode estar relacionado à curva de coexistência no equilíbrio de fases do sistema óleo/n-butano (NDIAYE et al., 2006). Dependendo da pressão de alimentação e composição global do sistema, pode-se estar operando com uma mistura na proximidade da linha de coexistência de fases. Assim, a maior compressibilidade inerentemente exibida pela mistura em tal condição, somada a possível expansão devido ao incremento de volume do sistema pela presença dos poros, pode ocorrer à vaporização do fluido mais volátil e, a perturbação resultante pode ainda acarretar a entrada na região bifásica, ocasionando a partição de fases, reduzindo com consequência destes dois efeitos a solubilidade do óleo no fluido solvente e, portanto, o arraste do soluto transmembrana.

## 7.3 CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO

A separação de miscelas óleo de soja refinado/n-butano utilizando membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração de 5 e 10 kDa foram investigadas. Rejeições de óleo entre 98,1 e 100 % (5 kDa) e 84,1 e 100 % (10 kDa) com fluxos de óleo permeado

entre 0,01 e 0,1 kg/m<sup>2</sup> h (5 kDa) e 0,01 e 1,4 kg/m<sup>2</sup> h (10 kDa) foram observados para ambas as razões mássicas investigadas.

Valores de fluxo de n-butano permeado variaram entre 5,2 e 42,4 kg/m<sup>2</sup> h para ambas as membranas e condições experimentais investigadas. Diferenças no balanço de massa do sistema óleo/n-butano menores que 16 % e no cálculo de rejeição de óleo por massa e por concentração menores que 10 % foram obtidas para ambas as membranas nas condições experimentais investigadas.

Como mencionado anteriormente, a literatura especializada apresenta um único estudo sobre separações de óleos vegetais de n-butano por processos de separação com membranas (TRES et al., 2009a). Desta forma, destaca-se o caráter pioneiro deste trabalho e importância deste para a academia.

Decorrente da investigação apresentada neste Capítulo, um trabalho completo encontra-se em etapa final de elaboração para submissão a periódico científico.

## 8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

## 8.1 CONCLUSÕES OBTIDAS NESTE TRABALHO

A presente Tese de Doutorado teve por objetivos investigar as separações de miscelas óleo de soja refinado/n-hexano, óleo de soja bruto/n-hexano (miscela industrial) e óleo de soja refinado/n-butano pressurizado utilizando a tecnologia de membranas. Membranas comerciais poliméricas do tipo fibra oca e cerâmicas com diâmetros de poro entre 5 e 50 kDa foram as investigadas.

Para dar suporte às afirmações obtidas neste trabalho, uma caracterização de membranas poliméricas planas utilizadas neste tipo de separações foi investigada por DSC, ângulo de contato, FTIR, potencial zeta e MEV-EDS. As diferenças observadas nas análises sugerem que a incrustação pelo óleo é um grande problema neste sistema, devido à sua deposição na superfície da membrana, mesmo após várias lavagens. Os resultados indicam também, que nenhuma degradação destas membranas foi observada nas análises.

Nas separações de miscelas sintéticas e industriais óleo de soja/n-hexano utilizando uma membrana comercial de ultrafiltração fibra oca de 50 kDa um baixo fluxo de n-hexano permeado foi observado em comparação com o fluxo nominal de água indicando a necessidade de um condicionamento para melhorar o desempenho da membrana. Rejeições de óleo de até 30% e fluxo total permeado de até 65,3 kg/m<sup>2</sup> h foram observados. Com o aumento da razão mássica óleo/n-hexano e da pressão transmembrana, houve um aumento na rejeição total e fluxos totais permeados para a maioria dos ensaios. Nenhuma degradação foi observada no módulo de membrana com a operação, como confirmado pelos testes de integridade realizados.

Nas separações óleo/n-butano utilizando uma membrana tipo fibra oca semelhante à utilizada nas separações óleo/n-hexano, rejeições de óleo entre 21 e 97,2 % e fluxos de óleo permeado entre 0,04 e 0,98 kg/m<sup>2</sup> h foram observados para ambas as razões mássicas investigas. O aumento da razão mássica óleo/n-butano e da pressão de operação, promoveu um aumento nas rejeições e nos fluxos de óleo permeados para a maioria dos ensaios.

Para as membranas cerâmicas, miscelas sintéticas óleo de soja refinado/n-hexano e uma miscela industrial foram separadas utilizando membranas comerciais com 5 e 10 kDa. Rejeições de óleo entre 7,7 e 40,0 % com fluxos totais permeados entre 0,7 e 4,6 kg/m<sup>2</sup> h foram observados para a membrana de 5 kDa. Para membrana cerâmica de 10 kDa, rejeições de óleo entre 9,3 e 32,6 % com fluxos totais permeados entre 1,4 e 8,1 kg/m<sup>2</sup> h foram observados. Com o aumento da razão mássica óleo/n-hexano e da pressão de operação, houve um aumento nas rejeições e nos fluxos de óleo permeados para a maioria dos ensaios nas duas membranas investigadas. Polarização por concentração e incrustações (*fouling*) foram observados na maioria dos ensaios.

Nas separações de miscelas óleo de soja refinado/n-butano utilizando as membranas cerâmicas de 5 e 10 kDa, rejeições de óleo entre 98,1 e 100 % (5 kDa) e 84,1 e 100 % (10 kDa) com fluxos de óleo permeado entre 0,01 e 0,1 kg/m<sup>2</sup> h (5 kDa) e 0,01 e 1,4 kg/m<sup>2</sup> h (10 kDa) foram observados para ambas as razões mássicas investigadas.

Os resultados obtidos neste trabalho com membranas comerciais de ultrafiltração, normalmente utilizadas para separação de soluções aquosas indicam que estas membranas podem ser usadas na permeação de misturas orgânicas sem degradação da membrana. O *fouling* e a plastificação na membrana também são problemas nestas separações, uma vez que as caracterizações das membranas poliméricas apresentaram vestígios de óleo na superfície, mesmo após inúmeras lavagens com solvente.

O sistema óleo/n-butano obteve maiores rejeições de óleo, comparativamente ao sistema óleo/n-hexano. Tal comportamento pode estar relacionado à curva de coexistência no equilíbrio de fases do sistema óleo/n-butano. Assim, o fluido é mais compressível e pode se vaporizar mais facilmente dentro dos poros aumentando a tensão interfacial, consequentemente, dificultando a penetração da miscela nos poros da membrana, podendo o sistema apresentar-se em duas fases, aumentando-se a rejeição.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam uma possível aplicabilidade da tecnologia de membranas na etapa de recuperação de solvente em indústrias de processamento de óleos vegetais e biodiesel.

Decorrente de tudo o que foi exposto na presente Tese, uma Patente Privilégio de Inovação sob o número PI 016110006899, foi depositada no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (Apêndice C).

## 8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das observações constatadas durante o desenvolvimento da presente Tese de Doutorado, podem-se sugerir as seguintes considerações para trabalhos futuros nesta área:

- a) Em relação ao aparato experimental, a substituição das válvulas micrométricas por válvulas de controle pneumáticas ou elétricas, para um controle mais preciso da pressão de operação e pressão transmembrana;
- b) Realizar ensaios utilizando outras membranas poliméricas e inorgânicas comerciais de nano e ultrafiltração, de outros fabricantes, com diferentes materiais e massas moleculares de corte, para um aprimoramento das separações, visando aumentar o fluxo permeado de solvente, mantendo alta rejeição;
- c) Realizar a modelagem matemática dos dados experimentais obtidos, buscando prever o comportamento deste sistema, criando uma ferramenta suporte para diversos trabalhos nesta área;
- d) Acoplar outros módulos de separação em série, com diferentes membranas, para verificação da eficiência do processo;
- e) Acoplar uma unidade de extração de óleos em escala de bancada ao módulo de separação com membranas para verificar a eficiência das separações.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADI, S.R.H., SEBZARI, M.R., HEMATI, M., REKABDAR, F., MOHAMMADI, T., Ceramic membrane performance in micro filtration of oily wastewater, Desalination, v. 265, p. 222 228, 2011.
- ABIOVE Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Complexo Soja Estatística Mensal Ano Safra 2011/12. Disponível em: <u>http://www.abiove.com.br</u>. Acessado em Janeiro de 2012.
- AHMAD, A.L., ISMAIL, S., BHATIA, S., Ultrafiltration behavior in the treatment of agroindustry effluent: pilot scale studies, Chemical Engineering Science, v. 60, p. 5385 – 5394, 2005.
- ALICIEO, T.V.R., MENDES, E.S., PEREIRA, N.C., LIMA, O.C.M., Membrane ultrafiltration of crude soybean oil, Desalination, v. 148, p. 99 102, 2002.
- AL-OBEIDANI, S.K.S., AL-HINAI, H., GOOSEN, M.F.A., SABLANI, S., TANIGUCHI, Y., OKAMURA, H., Chemical cleaning of oil contaminated polyethylene hollow fiber microfiltration membranes, Journal of Membrane Science, v. 307, p. 299 – 308, 2008.
- AMBRÓSIO, C.L.B., CAMPOS, F., FARO, Z., Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A, Revista de Nutrição, v. 19, p. 233 243, 2006.
- ANIM-MENSAH, A.R., PHOTINON, K., BODDU, A., ILIAS, S., Membrane-based separation for recovery of liquid CO<sub>2</sub> from processing solutions without phase change. In: 4th International Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering, Chemical Engineering Transactions. Venice, Italy, v. 2, p. 949 - 954, 2001.
- ARAKI, M.S., COUTINHO, C.M., GONÇALVES, L.A.G., VIOTTO, L.A., Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane, Separation and Purification Technology, v. 71, p. 13 - 21, 2010.
- ARAÚJO, J.M.A., Química de alimentos: Teoria e prática. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- ARORA, S., MANJULA, S., KRISHNA, A.G.G., SUBRAMANIAN, R., Membrane processing of crude palm oil, Desalination, v. 191, p. 454 466, 2006.
- ARTZ, W.E., KINYANJUI, T., CHERYAN, M., Deacidification of soybean oil using supercritical fluid and membrane technology, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 82, p. 803 808, 2005.

- ATADASHI, I.M., AROUA, M.K., ABDUL AZIZ, A.R., SULAIMAN, N.M.N., Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, p. 5051 5062, 2011a.
- ATADASHI, I.M., AROUA, M.K., ABDUL AZIZ, A.R., SULAIMAN, N.M.N., Refining technologies for the purification of crude biodiesel, Applied Energy, v. 88, p. 4239 4251, 2011b.
- BAKER, R.W., Membrane technology and applications, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Ltd., England, 2004.
- BASSO, R.C., GONÇALVES, L.A.G., GRIMALDI, R., VIOTTO, L.A., Degumming and production of soy lecithin, and the cleaning of a ceramic membrane used in the ultrafiltration and diafiltration of crude soybean oil, Journal of Membrane Science, v. 330, p. 127 – 134, 2009.
- BASSO, R.C., VIOTTO, L.A., GONÇALVES, L.A.G., Cleaning process in ceramic membrane used for the ultrafiltration of crude soybean oil, Desalination, v. 200, p. 85 – 86, 2006.
- BAÜMLER, E.R., CRAPISTE, G. H., CARELLI, A.A., Sunflower-oil wax reduction by seed solvent washing, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 84, p. 603 608, 2007.
- BEI, N. Otimização do processo de degomagem de óleo de soja por membrana cerâmica. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 105 f., 2005.
- BHANUSHALI, D., KLOOS, S., KURTH, C., BHATTACHARYYA, D., Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling, Journal of Membrane Science, v. 189, p. 1 – 21, 2001.
- BHOSLE, B.M., SUBRAMANIAN, R., New approaches in deacidification of edible oils—a review, Journal of Food Engineering, v. 69, p. 481 494, 2005.
- BOTTINO, A., CAPANNELLI, G., COMITE, A., FERRARI, F., MAROTTA, F., MATTEI, A., TURCHINI, A., Application of membrane processes for the filtration of extra virgin olive oil, Journal of Food Engineering, v. 65, p. 303 – 309, 2004.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A., Polymer handbook, 4<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons, 1999.
- BURLISON, W.L., The soybean: a plant immigrant makes good, Industrial and Engineering Chemistry, v. 28, p. 772 777, 1936.
- CARLSON, L.H.C., BOLZAN, A., MACHADO, R.A.F., Separation of D-limonene from supercritical CO<sub>2</sub> by means of membranes, Journal of Supercritical Fluids, v. 34, p. 143 147, 2005.

- CARVALHO, C.C., SOUZA, M.P., SILVA, T.D., GONÇALVES, L.A.G., VIOTTO, L.A., Soybean crude oil miscella degumming utilizing ceramic membranes: transmembrane pressure and velocity effects, Desalination, v. 200, p. 543 - 545, 2006.
- CHERYAN, M. Membrane technology in the vegetable oil industry, Membrane Technology, v. 2005, p. 5 7, 2005.
- CHERYAN, M., Ultrafiltration and microfiltration handbook, Lancaster: Technomic Publishing Company, Illinois, 1998.
- COUTINHO, C.M., CHIU, M.C., BASSO, R.C., RIBEIRO, A.P.B., GONÇALVES, L.A.G., VIOTTO, L.A., State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review, Food Research International, v. 42, p. 536 550, 2009.
- CUSTÓDIO, A.F., Modelagem e Simulação do Processo de Separação de Óleo de Soja-Hexano por Evaporação. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 247f, 2003.
- DARNOKO, D., CHERYAN, M., Carotenoids from red palm methyl esters by nanofiltration, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 83, p. 365 – 370, 2006.
- DARVISHMANESH, S., DEGRÈVE, J., VAN DER BRUGGEN, B., Comparison of pressure driven transport of ethanol/n-hexane mixtures through dense and microporous membranes, Chemical Engineering Science, v. 64, p. 3914 – 3927, 2009.
- DEL COLLE, R., LONGO, E., FONTES, S.R., Demulsification of water/sunflower oil emulsions by a tangential filtration process using chemically impregnated ceramic tubes, Journal of Membrane Science, v. 289, p. 58 66, 2007.
- DYAMOND, J. H., SMITH, E. B. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. A Critical Compilation. Clarenton: Oxford, 1980.
- EBERT, K., KOOL, J., DIJKSTRA, M.F.J., EGGERS, M., Fundamental studies on the performance of a hydrophobic solvent stable membrane in non-aqueous solutions, Journal of Membrane Science, v. 285, p. 75 80, 2006.
- EBRAHIMI, M., ASHAGHI, K.S., ENGEL, L., WILLERSHAUSEN, D., MUND, P., BOLDUAN, P., CZERMAK, P., Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment, Desalination, v. 245, p. 533 – 540, 2009.
- ERICKSON, D.R., Neutralization. In D. R. Erickson (Ed.), Practical handbook of soybean processing and utilization, St. Louis and Champaign: American Soybean Association and American Oil Chemists' Society, 1995.
- ERICKSON, D.R., WIEDERMANN, L.H. Soybean Oil: Modern Processing and Utilization. Informative of American Soybean Association. Champaign, v.2, n.3, 1991.

- ERNST, M., BISMARCK, A., SPRINGER, J., JEKEL, M., Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions, Journal of Membrane Science, v. 165, p. 251 – 259, 2000.
- FONTES, S.R., QUEIROZ, V.M.S., LONGO, E., ANTUNES, M.V., Tubular microporous alumina structure for demulsifying vegetable oil/water emulsions and concentrating macromolecular suspensions, Separation and Purification Technology, v. 44, p. 235 – 241, 2005.
- GARCÍA, A., ÁLVAREZ S., RIERA, F., ÁLVAREZ, R., COCA, J., Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes. Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections, Journal of Food Engineering, v. 74, p. 516 – 522, 2006.
- GEENS, J., BOUSSU, K., VANDECASTEELE, C., VAN DER BRUGGEN, B., Modeling of solute transport in non-aqueous nanofiltration, Journal of Membrane Science, v. 281, p. 139 148, 2006.
- GESSER, H.D., A demonstration of surface tension and contact angle, Journal of Chemical Education, v. 77, p. 58 59, 2000.
- GOBURDHUN, D., JHAUMEER-LAULLOO, S.B., MUSRUCK, R., Evaluation of soybean oil quality during conventional frying by FTIR and some chemical indexes, International Journal of Food Science and Nutrition, v. 52, p. 31 42, 2001.
- GUIZARD, C., AYRAL, A. JULBE, A., Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes, Desalination, v. 147, p. 275 280, 2002.
- HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R., Processo de separação por membranas. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HAFIDI, A., PIOCH, D., AJANA, H., Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils, Innovative Food Science and Emerging Technologies, v. 6, p.203 212, 2005b.
- HAFIDI, A., PIOCH, D., AJANA, H., Soft purification of lampante olive oil by microfiltration, Food Chemistry, v. 92, p. 17 – 22, 2005a.
- HILAL, N., AL-ZOUBI, H., DARWISH, N.A., MOHAMMAD, A.W., ARADI, M.A., A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy, Desalination, v. 170, p. 281 308, 2004.
- HUA, F.L., TSANG, Y.F., WANG, Y.J., CHAN, S.Y., CHUA, H., SIN, S.N., Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment, Chemical Engineering Journal, v. 128, p. 169 175, 2007.

- HUI, Y.H., Edible oil and fat products: General applications, 5th ed. In Y.H. Hui (Ed.). Bailey's industrial oil and fat products, New York: John Wiley and Sons, 1996.
- HURWITZ, G., GUILLEN, G.R., HOEK, E.M.V., Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements, Journal of Membrane Science, v. 349, p. 349 357, 2010.
- HWANG, K., CUPPETT, S. L., WELLER, C. L., HANNA, M. A., Properties composition, and analysis of grain sorghum wax, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 79, p. 521 527, 2002.
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Disponível em: <u>http://www.ibge.gov.br</u>. Acessado em Janeiro de 2012.
- JU, H., MC CLOSKEY, B.D., SAGLE, A.C., WU, Y.H., KUSUMA, V.A., FREEMAN, B.D., Crosslinked poly(ethylene oxide) fouling resistant coating materials for oil/water separation, Journal of Membrane Science, v. 307, p. 260 – 267, 2008
- KACHHOLZ, T., SCHINGMANN, M., Possible food and agricultural application of microbial surfactants: An assessment. In N. Kosaric, W. L. Cairns, & N. C. C. Gray (Eds.), Biosurfactants and biotechnology, New York: Marcel Dekker, 1987.
- KALE, V., KATIKANENI, S.P.R., CHERYAN, M., Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membrane technology, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 75, p. 723 727, 1999.
- KEMPER, T.G., Solvent recovery and loss management, In P. J. Wan & P. J. Wakelyn (Eds.), Technology and solvents for extracting oilseeds and nonpetroleum oils, Champaign: AOCS Press, 1997.
- KOCHERGINSKY, N.M., TAN, C.H., LU, W.F., Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane, Journal of Membrane Science, v. 220, p. 117 128, 2003.
- KOIKE, S., SUBRAMANIAN, R., NABETANI, H., NAKAJIMA, M., Separation of oil constituensts in organic solvents using polymeric membranes, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 79, p. 937 - 942, 2002.
- KONAR, J., SEM, A.K., BHOWMICH, A.K.. Characterization of graffted polyethylene by contact-angle histeresis and ESCA studies, Journal of Applied Polymer Science, v. 48, p. 1579 – 1585, 1993.
- KONG, J., LI, K., Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes, Separation and Purification Technology, v. 16, p. 83 – 93, 1999.

- KONG, Y., SHI, D., YU, H., WANG, Y., YANG, J., ZHANG, Y., Separation performance of polyimide nanofiltration membranes for solvent recovery from dewaxed lube oil filtrates, Desalination, v. 191, p. 254 – 261, 2006.
- KOOPS, G.H., YAMADA, S., NAKAO, I., Separation of linear hydrocarbons and carboxylic acids from ethanol and hexane solutions by reverse osmosis, Journal of Membrane Science, v. 189, p. 241–254, 2001.
- KORIS, A., MARKI, E., Ceramic ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming (phospholipid removal), Desalination, v. 200, p. 537 539, 2006.
- KORIS, A., VATAI, G., Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration, Desalination, v. 148, p. 149 153, 2002.
- KÖSEOĞLU, S.S., Advantages of membrane degumming real or imagined?, European Journal of Lipid Science Technology, v. 104, p. 317 318, 2002.
- KÖSEOĞLU, S.S., ENGELGAU, D.E., Membrane applications and research in the edible oil industry: an assessment, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 67, p. 239 – 249, 1990.
- KÖSEOĞLU, S.S., LAWHON, J.T., LUSAS, E.W., Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas. Journal of American Oil Chemists' Society, v. 67, p. 315 322, 1990.
- KÖSEOĞLU, S.S., Membrane technology for edible oil refining, Oils and fats International, v. 5, p. 16 21, 1991.
- KUNITA, M.H., RINALDI, A.W., GIROTTO, E.M., RADOVANOVIC, E., MUNIZ, E.C., RUBIRA, A.F., Grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene using supercritical carbon dioxide, European Polymer Journal, v. 41, p. 2176 2182, 2005.
- KWIATKOWSKI, J. R., CHERYAN, M., Recovery of corn oil from ethanol extracts of ground corn using membrane technology, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 82, n. 3, p. 221 - 227, 2005.
- LAI, L.L., SOHEILI, K.C., ARTZ, W.E., Deacidification of soybean oil using membrane processing and subcritical carbon dioxide, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 85, p. 189 – 196, 2008.
- LIDE, D.R., CRC Handbook of chemistry and physics, 77<sup>a</sup> edição, CRC Press, 1996.
- LIDE, D.R., CRC Handbook of chemistry and physics, 80 <sup>a</sup> edição, CRC Press, Boca Raton ,1999.

- LIN, L., RHEE, K. C., KÖSEOĞLU, S., Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization, Journal of Membrane Science, v. 134, p. 101 108, 1997.
- LIU, K. Expanding Soybean Food Utilization. Institute of Food Technologists. Chicago, v.54, n.7, p.46 58, 2000.
- LOBO, A., CAMBIELLA, Á., BENITO, J.M., PAZOS, C., COCA, J., Ultrafiltration of oil-inwater emulsions with ceramic membranes: Influence of pH and crossflow velocity, Journal of Membrane Science, v. 278,p. 328 – 334, 2006.
- MACHADO, D.R., HASSON, D., SEMIAT, R., Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: Investigation of parameters affecting solvent flux, Journal of Membrane Science, v. 163, p. 93 102, 1999.
- MANJULA, S., SUBRAMANIAN, R., Laboratory studies on membrane deoiling of lecithin, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 85, p. 573 – 580, 2008.
- MANJULA, S., SUBRAMANIAN, R., Simultaneous degumming, dewaxing and decolorizing crude rice bran oil using nonporous membranes, Separation and Purification Technology, v. 66, p. 223 228, 2009.
- MARENCHINO, R., PAGLIERO, C., MATTEA, M., Vegetable oil degumming using inorganic membranes, Desalination, v. 200, p. 562 564, 2006.
- MÖCKEL, D., STAUDE, E., DAL-CIN, M., DARCOVICH, K., GUIVER, M., Tangential flow streaming potential measurements: hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes, Journal of Membrane Science, v. 145, p. 211 – 222, 1998.
- MORETTO, E., FETT, R. Óleos e Gorduras Vegetais: Processamento e Análises. Florianópolis: Editora da UFSC, 2ª edição,1989.
- MORETTO, E., FETT, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 1998.
- MOURA, J.M.L.N., GONÇALVES, L.A.G., PETRUS, J.C.C., VIOTTO, L.A., Degumming of vegetable oil by microporous membrane, Journal of Food Engineering, v. 70, p. 473 -478, 2005.
- MOURA, J.M.L.N., GONÇALVES, L.A.G., SARNENTO, L.A.V., PETRUS, J.C.C., Purification of structured lipids using SCCO<sub>2</sub> and membrane process, Journal of Membrane Science, v. 299, p. 138 – 145, 2007.
- MULDER, M., Basic Principles of membrane technology. Dordrecht: Kluwer Academic Publichers, Second Edition, 2000.

- MUTOH, Y., MATSUDA, K., OHSHIMA, M., OHUSHI, H., Method of dewaxing a vegetable oil, US Patent 4545940, 1985.
- NAGESHA, G.K., SUBRAMANIAN, R., SANKAR, K.U., Processing of tocopherol and FA systems using a nonporous denser polymeric membrane. Journal of American Oil Chemists' Society, v. 80, p. 397 402, 2003.
- NDIAYE, P.M., LANZA, M., TAVARES, F.W., DARIVA, C., OLIVEIRA, D., OLIVEIRA, J.V., Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and n-butane, Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 23, p. 405 – 415, 2006.
- OCHOA, N., PAGLIERO, C., MARCHESE, J., MATTEA, M., Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes, Separation and Purification Technology, v. 22– 23, p. 417 – 422, 2001.
- OTHMAN, R., MOHAMMAD, W.A., ISMAIL, M., SALIMON, J., Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production, Journal of Membrane Science, v. 348, p. 287 297, 2010.
- PABBY, A.K., RIZVI, S.S.H., SASTRE, A.M., Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications, New York, CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
- PAGLIERO, C., MATTEA, M., OCHOA, N., MARCHESE, J., Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil, Journal of Food Engineering, v. 78, p. 194 197, 2007.
- PAGLIERO, C., OCHOA, N., MARCHESE, J., MATTEA, M., Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 78, p. 793 – 796, 2001.
- PAGLIERO, C., OCHOA, N.A., MARTINO, P., MARCHESE, J., Separation of sunflower oil from hexane by use of composite polymeric membranes, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 88, p. 1813 1819, 2011.
- PARAÍSO, Paulo R., Modelagem e análise do processo de obtenção de óleo de soja. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 220f, 2001.
- PATIL, V.E., VAN DEN BROEKE, L.J.P., VERCAUTEREN, F.F., KEURENTJES, J.T.F., Permeation of supercritical carbon dioxide through polymeric hollow fiber membranes, Journal of Membrane Science, v. 271, p. 77 – 85, 2006.
- PERIS-VICENT, J., ADELANTADO, J.V.G., CARBÓ, M.T.D., CASTRO, R.M., REIG, F.B., Characterization of waxes used in pictorial artworks according to their relative amount of fatty acids and hydrocarbons by gas chromatography, Journal of Chromatography A, v. 1101, p. 254 – 260, 2006.

- POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNELL, J.P., The properties of gases and liquids. Fifth Edition, McGRAW-HILL, 2001.
- RAMAN, L.P., CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N., Deacidification of soybean oil by membrane technology, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 73, p. 219 – 224, 1996.
- REDDY, K.K., & NAKAJIMA, M. Membrane decolorization of crude oil. In International Congress of Membranes Processes, Yokohama, 1996.
- REDDY, K.K., SUBRAMANIAN, R., KAWAKATSU, T., NAKAJIMA, M., Decolorization of vegetable oils by membrane processing, European Food Research Technology, v. 213, p. 212 – 218, 2001.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E., The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, 1987.
- REVERCHON, E., DE MARCO, I., Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, The Journal of Supercritical Fluids, v. 38, p. 146 166, 2006.
- REVERCHON, E., Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products, The Journal of Supercritical Fluids, v. 10, p. 1 37, 1997.
- RIBEIRO, A.P.B., BEI, N., GONÇALVES, L.A.G., PETRUS, J.C.C., VIOTTO, L.A., The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using ceramic membrane, Journal of Food Engineering, v. 87, p. 514 – 521, 2008.
- RIBEIRO, A.P.B., MOURA, J.M.L.N., GONÇALVES, L.A.G., PETRUS, J.C.C., VIOTTO, L.A., Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes, Journal of Membrane Science, v. 282, p. 328 336, 2006.
- RODRIGUEZ, C., SARRADE, S., SCHRIVE, L., DRESCH-BAZILE, M., PAOLUCCI, D., RIOS, G.M., Membrane fouling in cross-flow ultrafiltration of mineral oil assisted by pressurized CO<sub>2</sub>, Desalination, v. 144, p. 173 178, 2002.
- RUSSIN, T.A., BOYE, J.I., ARCAND, Y., RAJAMOHAMED, S.H., Alternative techniques for defatting soy: a practical review, Food and Bioprocess Technology, v. 4. p. 200 223, 2011.
- SARRADE, S., GUIZARD, C., RIOS, G.M., Membrane technology and supercritical fluids: chemical engineering for coupled process, Desalination, v. 144, p. 137 142, 2002.
- SHAHIDI, F., Bailey's industrial oil and fat products, 6<sup>a</sup> edição, v. 5, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- SHAW, D.J., Introduction to colloid and surface chemistry, 4<sup>a</sup> edição, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

- SILALAHI, S.H.D., LEIKNES, T., Cleaning strategies in ceramic microfiltration membranes fouled by oil and particulate matter in produced water, Desalination, v. 236, p. 160 – 169, 2009.
- SILVA, P., HAN, S., LIVINGSTON, A.G., Solvent transport in inorganic solvent nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science, v. 262, p. 49 59, 2005.
- SILVESTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6<sup>a</sup> edição, LTC, 2000.
- SIMONE, S., FIGOLI, A., CRISCUOLI, A., CARNEVALE, M.C., ROSSELLI, A., DRIOLI, E., Preparation of hollow fiber membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD, Journal of Membrane Science, v. 364, p. 219 232, 2010.
- SINGH, R.P., GUHA, L., MAHESHWARI, P.N., VASISHTHA, A.K., Isolation of waxes from ricebran oils. In T. H. Applewhite (Ed.), World conference on oleo chemicals proceedings, Champaign: AOCS, 1990.
- SMITH, P.J., VIGNESWARAN, S., NGO, H.H., BEM-AIM, R., NGUYEN, H., A new approach to backwash initiation in membrane system. Journal of Membrane Science, v. 278, p. 381 389, 2006.
- SNAPE, J.B., NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, Journal of Food Engineering, v. 30, p. 1 41, 1996.
- SOUZA, M.P., PETRUS, J.C.C., GONÇALVES, L.A.G., VIOTTO, L.A., Degumming of corn oil/hexane miscella using ceramic membrane, Journal of Food Engineering, v. 86, p. 557 564, 2008.
- SPARKS, D., HERNANDEZ, R., ZAPPI, M., BLACKWELL, D., FLEMING, T., Extraction of rice brain oil using supercritical carbon dioxide and propane, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 83, n. 10, p. 885 - 891, 2006.
- STAFIE, N., STAMATIALIS, D.F., WESSLING, M., Insight into the transport of hexanesolute systems through tailor-made composite membranes, Journal of Membrane Science, v. 228, p. 103 - 116, 2004.
- STAMATIALIS, D.F., STAFIE, N., BUADU, K., HEMPENIUS, M., WESSLING, M., Observations on the permeation performance of solvent resistant nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science, v. 279, p. 424 433, 2006.
- SUBRAHMANYAM, C.V., RAO, M.V., BALASUBRAHMANYAM, V., BHOWMICK, D.N., Membrane degumming of crude rice bran oil: Pilot plant study, European Journal of Lipid Science and Technology, v. 108, p. 746 – 752, 2006.
- SUBRAMANIAN, R., ICHIKAWA, S., NAKAJIMA, M., KIMURA, T., MAEKAWA, T., Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing

of vegetable oils, European Journal Lipid Science Technology, v. 103, p. 93 – 97, 2001.

- SUBRAMANIAN, R., NAKAJIMA, M. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 74, n. 8, p. 971 975, 1997.
- SUBRAMANIAN, R., NAKAJIMA, M., KIMURA, T., MAEKAWA, T., Membrane process for premium quality expeller-pressed vegetable oils, Food Research International, v. 31, p. 587 593, 1998b.
- SUBRAMANIAN, R., NAKAJIMA, M., RAGHAVARAO, K.S.M.S., KIMURA, T., Processing vegetable oils using nonporous denser polymeric composite membranes, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 81, n. 4, p. 313 322, 2004.
- SUBRAMANIAN, R., NAKAJIMAL, M., KAWAKATSU, T., Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes, Journal of Food Engineering, v. 38, p. 41 56, 1998a.
- SUBRAMANIAN, R., RAGHAVARAO, K.S.M.S., NAKAJIMA, M., NABETANI, H., YAMAGUCHI, T., KIMURA, T., Application of dense membrane theory for differential permeation of vegetable oil constituents, Journal of Food Engineering, v. 60, p. 249 – 256, 2003.
- TRES, M.V., NOBREGA, R., CARVALHO, R.B., OLIVEIRA, J.V., DI LUCCIO, M., Solvent recovery from soybean oil/n-hexane mixtures using hollow fiber membrane, Brazilian Journal of Chemical Engineering, *Aceito para publicação*, 2012.
- TRES, M.V., FERRAZ, H.C., DALLAGO, R.M., DI LUCCIO, M., OLIVEIRA, J.V., Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation, Journal of Membrane Science 362, p. 495 – 500, 2010.
- TRES, M.V., MOHR, S., CORAZZA, M.L., DI LUCCIO, M., OLIVEIRA, J.V., Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes, Journal of Membrane Science, v. 333, p. 141 – 146, 2009a.
- TRES, M.V., MOHR, S., DI LUCCIO, M., OLIVEIRA, J.V., Low-pressure solubility of propane and n-butane in refined soybean oil, Journal of Chemical Thermodynamics, v.41, p.1378 1381, 2009b.
- TSUI, E., CHERYAN, M., Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, Journal of Membrane Science, v. 237, p.61 – 69, 2004.
- VAN DER BRUGGEN, B., GEENS, J., VANDECASTEELE, C., Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane, Chemical Engineering Science, v. 57, p. 2511 2518, 2002.

- WHITE, L.S., NITSCH, A.R., Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, Journal of Membrane Science, v. 179, p. 267 274, 2000.
- WU, J.C., LEE, E., Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes, Journal of Membrane Science, v. 154, p. 251 259, 1999.
- WU, S., SHU, C., Synthesis and properties of soluble aromatic polyamides derived from 2,2'-bis(4-carboxyphenoxy)-9,9'-spirobifluorene, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 41, p. 1160 – 1166, 2003.
- XUEDE, W., LIU, K., Extraction with compressed petroleum gases for specialty oil and meal products, *inform*, v. 16, p. 262 264, 2005.
- YANG, X.J., LIVINGSTON, A.G., SANTOS, L.F., Experimental observations of nanofiltration with organic solvents, Journal of Membrane Science, v. 190, p. 45 – 55, 2001.
- ZANETTI, E.L.S., Industrialização da soja, In S. Miyasaka, J. C. Medina (Eds.), A soja no Brasil, Campinas: ITAL, 1981.
- ZILLER, S., Grasas y aceites alimentarios, Zaragoza (España): ACRIBIA, 7<sup>a</sup> edición, 1996.
- ZWIJNENBERG, H.J., KROSSE, A.M., EBERT, K., PEINEMANN, K.-V., CUPERUS, F.P., Acetone-stable nanofiltration membranes in deacidifying vegetable oil, Journal of American Oil Chemists' Society, v. 76, p. 83–87, 1999.

### ANEXO A – Medidas Experimentais de Densidade e Viscosidade

Este anexo tem por objetivo apresentar os resultados obtidos das medidas de densidade (n-butano e óleo de soja) e viscosidade (óleo de soja) utilizadas neste trabalho. As densidades para o n-butano líquido foram calculadas utilizando um algoritmo em linguagem Fortran baseado no trabalho de Reid et al. (1987). O Método Hankinson-Brobst-Thomson (HBT) é recomendado para a estimação de densidades de líquidos saturados e estendido para líquidos comprimidos. A Tabela A1 apresenta as densidades calculadas para o n-butano líquido utilizando este método.

_			
	Temperatura	Pressão	Densidade
	(Oo)	(bar)	(g/cm <sup>3</sup> )
	5	5	0,59632
	5	10	0,59713
	5	15	0,59792
	5	20	0,59871
	5	25	0,59948

Tabela A1Densidades do n-Butano (g/cm<sup>3</sup>)\*.

\* Calculadas por HBT - Reid et al. (1987).

Para as medidas de densidade do *n*-butano gasoso a pressão ambiente (0,85 atm e 7 °C), os seguintes equacionamentos e cálculos foram utilizados (DYAMOND e SMITH, 1980).

Os valores das constantes e parâmetros R,  $B e MM_{Butano}$  extraídos de Reid et al. (1987) são apresentados abaixo:

$$R = 82,05 \frac{atm \ cm^3}{g \ mol \ K} \qquad B = 862 \frac{cm^3}{g \ mol} \qquad MM_{Butano} = 58,124 \frac{g}{g \ mol}$$

Sendo:

$$v \equiv \frac{cm^3}{g \ mol} \qquad \qquad T \equiv K \qquad \qquad P \equiv atm$$

Com base nas informações acima, resolve-se as seguintes equações:

$$P v = Z R T$$
$$Z = 1 + \frac{B P}{R T}$$
$$\rho \equiv \frac{1}{v} \equiv \frac{g \text{ mol}}{cm^3}$$

$$\rho = \rho * \times MM_{Butano}$$

Chegando-se ao seguinte resultado de densidade do *n*-butano gasoso a pressão ambiente e 7 °C:

$$\rho_{0,85 \ atm,7^{\circ}C} = 2,0829 \times 10^{-3} \ \frac{g}{cm^3}$$

Para o óleo de soja, as medidas de densidade foram realizadas no Densímetro Anton Paar (DMA 4500) e as medidas de viscosidade no Viscosímetro Brookfield (LVDV – III+). A Tabela A2 apresenta as medidas de densidade do óleo de soja refinado no densímetro Anton Paar (DMA 4500).

Т	emperatura	Densidade	Desvio Padrão		
	(°C)	$(g/cm^3)$	(g/cm <sup>3</sup> )		
	10	0,9262	0,00017		
	20	0,9194	0,00032		
	30	0,9127	0,00035		
	40	0,9062	0,00025		
	50	0,8995	0,00015		
	60	0,8929	0,00010		
	70	0,8863	0,00006		
	80	0,8797	0,00006		
	90	0,8730	0,00006		

Tabela A2 Densidades do Óleo de Soja (g/cm<sup>3</sup>)\*.

\* Medidas realizadas no Densímetro Anton Paar (DMA 4500).

A Tabela A3 apresenta as medidas de viscosidade do óleo de soja refinado nas temperaturas de 10 a 40 °C.

Tabela A3 Viscosidades do Óleo de Soja (MPa\*s)\*.

Temperatura (ºC)	Viscosidade (MPa*s)	Taxa de cisalhamento (1/s)	Spindle
10	96	27	SC4-18
20	60	24	SC4-18
25	49	23	SC4-18
30	39	28	SC4-18
40	29	17	SC4-18

\* Medidas realizadas no Viscosímetro Brookfield (LVDV - III+).

ANEXO B – Procedimentos de Limpeza das Membranas Informada pelos Fabricantes

## INFORMAÇÕES SOBRE A LIMPEZA DO MÓDULO FIBRA OCA DE 50 kDa

# Módulo de Membrana - Limpeza

A limpeza dos módulos laterais de microfiltração e ultrafiltração é realizada da mesma maneira. Esta limpeza pode ser física ou química.

A limpeza física consiste em remover as sujidades do módulo utilizando água limpa para tal. Esta remoção pode ser feita a partir de uma lavagem pela carcaça ou retrolavagem.

## Lavagem pela carcaça:

- Fechar a saída de permeado com um plug (BSP 1/2");
- Abrir completamente a saída de concentrado;
- > Circular água pelo módulo, até que se obtenha a limpeza no grau desejado.

## Retrolavagem:

 Utilizar água microfiltrada ou ultrafiltrada (utilizar o próprio módulo para gerála);

- > Injetar água pela saída de permeado do módulo;
- Fechar a saída de concentrado do módulo com um plug (BSP 1/2");
- > Descartar a água que sairá pela alimentação do módulo.

Importante: A utilização água que não tenha sido gerada pelo módulo, ou recircular a água durante esta operação, pode fazer com que seja acumulado material no interior da fibra, inutilizando o módulo de membrana.

A limpeza química consiste em utilizar produtos químicos para auxiliar na remoção dos materiais incrustados na membrana. Deixar o módulo imerso na solução pelos tempos recomendados. Efetuar enxágüe do módulo executando operação de lavagem pela carcaça ou retrolavagem com água.

Limpeza oxidante – Hipoclorito (KI BOA) (de 500 a 1000 mg/L): Utilizar quando a membrana estiver contaminada com matéria orgânica. Por ser um oxidante forte, esta solução não deve ser utilizada por uma período superior a 2 horas para evitar danos à membrana.

**Limpeza ácida – Ácido Cítrico (pH = 3,0):** Utilizar quando a membrana estiver contaminada com material inorgânico. Tempo de contato: até 24 horas.

Limpeza Alcalina – Hidróxido de Sódio (soda caustica) (pH = 13): Utilizar quando o depósito tiver muita sílica, ácidos graxos e/ou microorganismos resistentes. Tempo de contato: 24 horas.

Importante: É recomendado realizar o procedimento de limpeza física antes dos procedimentos de limpeza química.

## INFORMAÇÕES SOBRE A LIMPEZA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS DE 5 E 10 kDa

# CHAPTER VI: CLEANING AND SANITISATION / STERILISATION GUIDELINES

Section 6.1: Standard cleaning procedure

Section 6.2: Important cleaning considerations

Section 6.3: Heat sterilisation

Although crossflow filtration minimizes the build-up of foulants on the membrane surface, most filtration systems require regular chemical cleaning. Membralox ceramic membranes can withstand a wide range of cleaning products and conditions (corrosive solutions, high temperature and pressure), which means they have an extremely long working life, provided that effective cleaning procedures are followed.

## Section 6.1: Standard cleaning procedure

Cleaning solutions and conditions will vary according to the application. A typical cleaning procedure is described below:

1. Drain the system, then once filled with water at same temperature as the membrane, close the permeate outlets so that the transmembrane pressure is negligible. This way, foulants will be removed by the crossflow, and not re-deposited on or in the membrane ;

2. Flush the system to drain with water at same temperature until the retentate stream appears clear ;

3. Recycle with a cleaning solution containing 0.5% w/w of bleach (NaOCI) and 1% w/w caustic soda (NaOH) for 15 minutes at 50°C. This pre-cleaning removes dirt in the system piping and weakens the deposit surface layer. Permeate valve remains closed.

4. Drain the retentate side only ;

5. Recycle with a 2% w/w NaOH solution at 60-80°C for 30 minutes with permeate valve closed ;

6. Slowly open the permeate valves and continue to rinse for another 30 minutes. This ensures that the membrane, the ceramic support, and the permeate side are cleaned ;

7. Drain both the retentate and permeate sides of the module ;

8. Flush with water at same temperature until the pH is close to neutral. Check the clean water flux. The value measured should be within 10% of that measured at the first clean

water permeability test under the same conditions. If the flux value is low, a cleaning with nitric acid (HNO3) (steps 9 - 12) may be indicated ;

9. Close the permeate valves and circulate a 0.5 - 1% w/w nitric acid at 60-70°C for 15 minutes. This solubilises precipitated inorganic residual salts ;

10. Slowly open the permeate valves and continue to clean for a further 10 - 20 minutes ;

11. Drain both the retentate and permeate sides of the module ;

12. Flush with water at same temperature until the pH is close to neutral;

13. Check the clean water flux or permeability (flux at a given pressure and temperature), generally expressed in I/h.m<sup>2</sup>.bar of TMP at 20°C, to confirm that cleaning is complete. Clean water permeability values for new membranes are given in Appendix 1.

## Section 6.2: Important cleaning considerations

- The rate of temperature change should be less than 10°C per minute, especially in the range between 50 and 100°C, to avoid thermal shock to the ceramic element.
- The water used for cleaning must be softened or de-ionized with the following limits:

Total hardness : < 80 mg/l of calcium carbonate

Fouling index (FI\*) : < 3

Total organic content : < 8 ppm

Iron : < 0.5 ppm

Manganese : < 0.5 ppm

Silica : < 5 ppm

\* The fouling index (FI) measure method is described in Appendix 3.

Prefiltration of the cleaning water is recommended to prevent a possible contamination with abrasive particles. A filtration rate of 1 $\mu$ m absolute ( $\beta$ =5000) is recommended.

- Where chlorine is used, the level of active chlorine should be maintained (depending on the level of foulants, the added chlorine will be consumed) ; the chlorine solution should always have a pH between 10-12.
- Depending on the type of foulants, a modified cleaning sequence may be more effective (e.g. an acidic sequence followed by an alkaline sequence). However, make sure that the cleaning solution does not create feed or installation components (ceramic, stainless steel) related problems. For example, the use of an acid cleaning first on a system which had been treating milk would cause casein precipitation. In this case, an alkaline cleaning is always the first step;
- Higher or lower concentration levels of caustic and acid may prove to be more effective ;
- If there is a high level of oil, hydrocarbons or fats, the cleaning steps should contain an anionic surfactant;
- Dirty membranes should never be allowed to dry out ; if this happens, an extended soak will be required before cleaning can be attempted ;
- For extended storage, membranes may be left to dry overnight at 80°C (in a clean environment) or soaked in a bacterio-static storage solution (0.5% HNO3) to prevent the growth of microorganisms ; this solution should be renewed each month.
- Heat sterilisation, if used, must always be carried out on a clean system ;

## Section 6.3: Heat sterilisation

Steam sterilisation is a delicate procedure, which carries significant risks of damaging the system components. For this reason, we recommend sterilisation using pressurized overheated water.

Ceramic membranes can be routinely sterilized using steam or pressurerized overheated water. The membrane must be cleaned prior to any sterilisation. Heat sterilizing a dirty membrane can stabilize and / or coagulate foulants.

1. Pressurized overheated water: for pressurized overheated water sterilisation, steadily increase the temperature of the de-ionized water circulating in the system by injecting steam into the heat exchanger until a temperature of at least 121°C is reached, then hold this temperature for at least 20 minutes. Cooling should be carefully controlled by injecting water into the heat exchanger. This is generally the best way to control the rate of temperature change thus optimizing the time required for the sterilisation cycle.

Special Note: this procedure cannot be applied to the UTP modules containing plastic balls. Consult Pall Exekia for more information on special handling of the UTP products.

2. Steam sterilisation: can be carried out by steadily increasing the temperature of the system to 100°C. Add steam to displace the water and then raise the temperature steadily until the required sterilisation temperature is reached at all points along the membrane. Maintain this temperature for about 30 minutes.

Once the steam injection is shut down, the pressure must be maintained by using sterile air injection to avoid vacuum damage to the components, due to temperature drop.

Note:

- Always inject the steam into the system loop, and not into the permeate ports, where the risk of thermal shock to the ceramic element is greater.
- The rate of heating and cooling should not exceed 10°C per minute. Never cool the system down using cold water directly after steaming. It is best to let the system cool down naturally (overnight, for example) or to cool with water, but at a rate which does not exceed 10°C per minute.
- The water used for steaming should be de-ionized, 0.2  $\mu m$  filtered, with no antiscalants.

Other methods of sanitation currently employed, particularly in the food and beverage and bio-industries include:

- Circulation of water + ozone,
- Circulation of hydrogen peroxide + peracetic acid solution

These two "chemical" methods both effectively disinfect the system without increasing heating requirement.

## APÊNDICE A – Artigo Publicado no Periódico Journal of Membrane Science

Journal of Membrane Science 362 (2010) 495-500



# Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation

Marcus V. Tres<sup>a</sup>, Helen C. Ferraz<sup>b</sup>, Rogério M. Dallago<sup>a</sup>, Marco Di Luccio<sup>a</sup>,\*, J. Vladimir Oliveira<sup>a</sup> <sup>a</sup>Department of Food Engineering, URI - Campus de Erechtm, Av. Sete de Setembro, 1621, Erechtm 99700-000, RS, Brazil

<sup>b</sup> Program of Chemical Engineering, COPPE, UFRJ - Centro de Tecnologia, Bloco G, Sala 115, Rio de Janeiro 21941-972, RJ, Brazil

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 12 May 2010 Received in revised form 30 June 2010 Accepted 3 July 2010 Available online 13 July 2010

Keywords: Polymeric membranes Membrane characterization Soybean oil Organic solvents

#### ABSTRACT

The characterization of commercial membranes used in the separation of refined soybean oil/*n*-butane and *n*-hexane mixtures was studied in this work using different commercial ultrafiltration membranes, with cut-offs ranging from 1 to 5 kDa. The membranes were used in the permeation of refined soybean oil/pressurized *n*-butane mixtures at 1:3 (w/w) and 1:1 (w/w) mass ratios in a continuous tangential flow module and in the permeation of soybean oil/*n*-hexane mixtures in a dead-end flow module. The membranes were characterized by DSC (differential scanning calorimetry), FTIR (Fourier transform spectroscopy), contact angle measurement (Goniometer), zeta potential and SEM-EDS (scanning electron microscopy with X-ray microanalysis) aiming to better understanding the phenomena involved in the permeation process. Some membranes did not show any measurable permeation flux for refined soybean oil/*n*-butane mixtures, which may be related to their low hydrophobicity. Contact angle and zeta potential measurements showed that the membrane surface hydrophilicity changes after permeation. FTIR spectra showed that the membranes were fouled with oil even after washing with solvent. Results obtained in this work showed that permeation caused few modifications on the surfaces of the tested membranes at the experimental conditions investigated. It is shown that these polymeric membranes can be used in the separation of vegetable oils/organic solvents effectively without degradations.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Membrane separations have been increasingly applied in food industry. A growth in the number of studies on the application of membrane processes in vegetable oil processing has been observed in the last years [1,2]. The advantages of membrane separation processes include the possibility of operation at mild temperatures, better product quality, low energy consumption, possibility of simultaneous fractionation and concentration, easy scaling-up and operation [3–7]. One of the major limitations for implementation of this technology in the vegetable oil processing is to find membranes that are stable to oil and organic solvents [8].

Polymeric membranes seem to have disadvantages that limit their industrial applications, since the performance of polymeric membranes would deteriorate with time when they are used in harsh environment [9]. Some classes of polymers used in the manufacture of membranes exhibit excellent resistance to organic solvents. Polysulfone, polyethersulfone, polyamides, and others classes of membranes polymers have promising uses in separations of vegetable oils of organic solvents. Polysulfone (PSU) is one of the most popular thermoplastic materials used in the manufacturing of various types of MF and UF membranes. This polymer provides structural and chemical stability, which increases the robustness of such membranes. PSU, however, is hydrophobic, which makes these membranes more susceptible to adsorptive fouling of hydrophobic solutes [10]. Polyethersulfone (PES) is an engineering plastic, which presents many interesting characteristics such as high mechanical resistance and heat distortion temperature, good heat-aging resistance and easy processing, hence becoming an important membrane material [11]. Aromatic polyamides (APA) are considered to be high-performance materials due to their superior thermal and mechanical properties, which make them useful for advanced technologies 112–151.

The application of polymeric membranes in vegetable oil processing has been considered in several studies in the literature [2–7,16]. However, systematic studies on the characterization of the polymeric membranes after permeation of organic solutes and solvents are still scarce in the literature.

In a previous work of our group, a method for separation of soybean oil and pressurized *n*-butane using polymeric membranes was developed [16]. The purpose of the present study was to characterize the membranes used in the separation of oil/*n*-butane and oil/*n*-hexane using different methods (DSC, FTIR, contact angle, zeta

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +55 54 35209000; fax: +55 54 35209090. E-mail address: diluccio@uricer.edu.br (M. Di Luccio).

<sup>0376-7388/\$ –</sup> see front matter  ${\rm \odot}$  2010 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.memsci.2010.07.011

496 Table 1

Supplier membranes specifications used in this work.

Class <sup>a</sup>	Supplier	Membrane material	Trade name	MWCO <sup>c</sup> or rejection	pH range (25 °C)	Typical water flux <sup>d</sup> (L/m <sup>2</sup> h)
UF	GE-osmonics	Composite polyamide	Sepa GE	1 kDa	2-11	30.6 (at 27.6 bar)
UF	GE-osmonics	Polyamide/polysulfone <sup>e</sup>	Sepa GH	1 kDa	2-11	34 (at 10.3 bar)
UF	GE-osmonics	Polyamide/polysulfone <sup>e</sup>	Sepa GK	2 kDa	2-11	28.9 (at 5.2 bar)
UF	GE-osmonics	Polyamide/polysulfone <sup>e</sup>	Sepa GM	4 kDa	2-11	34 (at 2.8 bar)
UF	GE-osmonics	PES <sup>b</sup>	Sepa PT	5 kDa	-	153 (at 3.4 bar)

<sup>a</sup> UF: ultrafiltration.

<sup>b</sup> PES: polyethersulfone.

<sup>c</sup> Molecular weight cut-off.

d According to supplier data sheet.

<sup>e</sup> Exact composition not informed.

potential and SEM-EDS) to check for membrane modification and fouling during the oil/solvent permeation process.

#### 2. Materials and methods

#### 2.1. Permeation experiments

The permeation experiments using refined soybean oil and pressurized *n*-butane as solvent were carried out according to Tres et al. [16]. Permeation using mixtures of refined soybean oil/*n*-hexane (Vetec, 99% purity) were carried out in a stainless-steel dead-end flow module (capacity 500 mL) with membrane area of 35.3 cm<sup>2</sup>. In the latter module, mixtures of refined soybean oil/*n*-hexane at 1:3 (w/w) and 1:1 (w/w) mass ratios were used in the feed. The feed pressure varied from 2 to 25 bar, achieved by pressurization of the dead-end cell with nitrogen (results not presented). Table 1 presents the characteristics of the membranes used in this work.

#### 2.2. Characterization of flat sheet membranes

Five characterization methods were used for the membranes. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed using a Perkin Elmer (DSC7) calorimeter. Analyses were performed from 0 to 300 °C at a heating rate of 10 °C/min to measure Tg, in order to provide an estimation of the flexibility of polymer chains. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) study was carried out using a Perkin Elmer (Spectrum 100) FTIR spectrometer over the range of 4000-650 cm<sup>-1</sup>. Contact angle measurements were accomplished using a Dataphysics (OCA15EC) goniometer with 15 µL of drop volume. Evaluation of modification of electrical charges on the surface of membranes was performed using an Anton Paar (Sur-PASS) zeta potential meter from pH 3.0 to 10.0. Zeta potentials were calculated from the measured streaming potentials using the Helmholtz-Smoluchowski equation. A SEM-EDS, scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (Quanta 200, FEI Company and INCA Penta FETx3, Oxford Instruments, respectively) was used to monitor the structure morphology and to observe modifications on the surface of the membranes. Prior to the SEM analysis, membrane samples were fractured in liquid nitrogen. The membranes were mounted on a stainless-steel disk with a double sided tape and sputter-coated with a thin gold film (300 Å). All membranes were cleaned with n-pentane, n-butane and dried before the analysis.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. FTIR

In infrared spectroscopy the presence of certain vibrational bands related to characteristic functional groups assist in the qualitative identification of the likely constituents of polymer blends formed by more than one polymer, while their intensities give an estimate of their proportionality [17]. Fig. 1 presents the FTIR spectra of Sepa GE and Sepa PT membranes before permeation of the soybean oil/organic solvents. For quantitative purposes they were obtained using the same mass of sample.

According to information provided by the manufacturers Sepa GE and Sepa PT, membranes are based on polyamide and polyethersulfone, respectively (Table 1). The spectra of both membranes show a band at 3300 cm<sup>-1</sup>, which refers to the stretching ( $\nu$ ) of the NH group of the peptide bond typical of polyamides, and bands between 1000 and 1400 cm<sup>-1</sup>, referring to sulfonic groups (S=0, O=S=O) characteristic of polysulfone and polyethersulfone [17,18]. This same spectrum was observed for the other membranes of mixed composition (polyamide/polysulfone) used in this study, only with small variations in the intensities of the signals. The results suggest that all membranes, including those identified by the manufacturer as polyamide (Sepa GE) and polyethersulfone (Sepa PT) have a mixed composition of polyamide/polysulfone or polyethersulfone. Comparatively, this proportionality can be estimated from the variation of intensities observed in the bands at the stretches mentioned above (Figs. 2 and 3).

The Sepa GE membrane presents the spectrum with the highest band intensity around  $3300 \, \mathrm{cm^{-1}}$ , among all the membranes examined. In the absence of quantitative information from the manufacturer, this result was used to identify this membrane as the one with the highest level of polyamide in its composition. Considering the values of intensities observed for this stretching, the content of polyamide follows the trend: Sepa GE>GK>GH  $\approx$  GM>PT. The opposite trend (PT>GM>GH>GK>GE) was observed for the intensity of the bands in the region between 1075 and 1350 cm<sup>-1</sup>, referring to the sulfonic groups, characteristic of polysulfones and polyethersulfones. These observations are correlated with membrane hydrophobicity and will be discussed later with the results of contact angle.



Fig. 1. FTIR spectra for the new Sepa GE and PT membranes.

Table 2



Fig. 2. FTIR spectra of the commercial membranes in the stretching region around  $3300 \, {\rm cm}^{-1}$ , characteristic of polyamide.



Fig. 3. FTIR spectra of the commercial membranes obtained between 1075 and  $1350\,{\rm cm^{-1}}$ , a stretching region of sulfonic groups, characteristic of polysulfone and polyethersulfone.

Fig. 4 shows the FTIR spectra obtained at  $650-3700 \text{ cm}^{-1}$  for a membrane (Sepa GE) before permeation (new) and after separation of mixtures of soybean oil in *n*-butane and *n*-hexane.

It can be noted that spectra of the membranes used in the oil separation show the presence of a band characteristic of carbonyl group (C=O) in the region between 1750 and 1650 cm<sup>-1</sup>, indicating the presence of residual oil in the membrane after the separation test, even after several washes with solvent. The intensity





Contact angles and glass transition temperatures of the commercial membranes before and after permeation runs.

Membrane	Contact angle (°) <sup>a</sup>	Glass transition $(T_g, \circ C)^b$
Sepa GE (new)	$73.0 \pm 0.5$	$160.15 \pm 0.3$
Sepa GE ( <i>n</i> -butane)	$82.7 \pm 0.7$	$162.83 \pm 0.7$
Sepa GH (new)	$62.0 \pm 1.1$	$160.92 \pm 0.2$
Sepa GH (n-butane)	$80.2 \pm 0.5$	$157.49 \pm 1.2$
Sepa GK (new)	71.0±1.4	$169.81 \pm 0.6$
Sepa GK ( <i>n</i> -butane)	77.8±1.3	$158.97 \pm 1.5$
Sepa GM (new)	58.6±1.7	$166.48 \pm 0.2$
Sepa GM (n-butane)	71.3±0.3	$166.72 \pm 0.4$

<sup>a</sup> Drop volume: 15 µL.

<sup>b</sup> Temperature scan from 0 to 300°C at a heating rate of 10°C/min.

of this band can be used to quantitatively estimate the amount of oil incorporated into the membrane after the tests [19]. The membrane system evaluated for the oil/n-butane showed higher signal intensity when compared with the membrane run with the oil/n-hexane feed. This trend may be linked to small difference in polarity between the two solvents, n-Hexane has a polarizability of  $11.9 \text{ Cm}^2 \text{ V}^{-1}$  higher than that of *n*-butane (8.2), which means more susceptibility to the occurrence of a transitory induced dipole moment when subject to an electric field or the action of polar molecule [20]. This hypothesis is supported by the trend observed for the intensity of the bands between 1750 and 1650 cm<sup>-1</sup> (oil/nbutane > oil/n-hexane), which suggests that the membrane fouling by the oil was higher when the feed was a mixture of oil/n-butane. The higher mutual solubility of oil/n-hexane minimizes the amount of residual oil incorporated into the membrane, a behavior related to the Traube's rule [21].

#### 3.2. Contact angle and DSC

It is recognized that a solid surface is completely wet when the contact angle  $\theta = 0^{\circ}$  and that the liquid does not wet this surface when  $\theta > 90^{\circ}$  [22]. Within this region, the higher the contact angle, the greater the hydrophobicity of the material is. Results for this parameter as well as the glass transition temperature, calculated from DSC analysis, are presented in Table 2.

The results of contact angle are in agreement with the results obtained by FTIR, when the brand new membranes, identified by the manufacturer as a mixture of polyamide/polysulfone (Sepa GH, Sepa GK and Sepa GM), are concerned. The increase in the contact angle (GK > GH > GM) follows the increase in the intensity of the sulfone bands in FTIR (1075 and 1350 cm<sup>-1</sup>), thus also suggesting that the content of polysulfone/polyethersulfone is higher for Sepa GM than GK, which by its turn has a higher content of the hydrophobic polymer than Sepa GH. The increase in the content of polysulfone/polyethersulfone in relation to the polyamide might be the cause of the increase in the surface hydrophobicity.

After permeation, an increase in the contact angle of all membranes could be observed, showing that there is an increment in their hydrophobicity. This increase in contact angle can be attributed to membrane fouling by soybean oil. This behavior was also suggested by the results of FTIR (Fig. 4). The increase in the contact angles observed between new and used membranes varied from 9.6% (Sepa GK) to 29% (Sepa GH), suggesting low to medium level of oil fouling on the membrane surfaces. The increase in contact angle after permeation did not seem to follow a clear tendency based on membrane hydrophobicity.

The  $T_g$  values (Table 2) found for the commercial membranes are not in agreement with those reported for aliphatic polyamides (30–82°) [23]. However, the  $T_g$  of aromatic polyamides can reach up to 300 °C [24]. The reported  $T_g$  for polyethersulfone and polysulfone are 227 and 186, respectively [23]. Since the membranes tested in



Fig. 5. Zeta potential results of commercial membranes before and after permeation: (a) Sepa GE, (b) Sepa GH, (c) Sepa GK, (d) Sepa GM and (e) Sepa PT.

our work are composite membranes, conclusive comparisons are hard to be established, as quantitative membrane composition is not known. In some cases, only a small decrease in  $T_g$  is observed, which suggests that plasticization of the polymer caused by the oil might occur.

#### 3.3. Zeta potential

The zeta potentials of membranes before and after the separation process as a function of pH are shown in Fig. 5. All membranes showed the same trend, an increase of negative charges in relation

M.V. Tres et al. / Journal of Membrane Science 362 (2010) 495-500



Fig. 6. SEM of Sepa GK, Sepa GM and Sepa PT membranes, new and after the refined soybean oil/n-butane permeations.

to pH, up to a pH near 10. Above this pH there is a stabilization of the intensity of negative charges present in the surface membranes. The main differences between the membranes are in relation to the region of the isoelectric pH and the intensity values of negative charges present on its surface. For the new Sepa PT isoelectric point lies between pH 4 and 5. After the separation tests, regardless of the solvent employed, the isoelectric point decreases, as well as the intensity of negative surface charge. Both changes may be related to membrane fouling by the oil.

For Ernst et al. [25] zeta potentials of a polyethersulfone nanofiltration membrane (PES 10, Celgard) were determined in single salt solutions at different concentrations and pH values and results were compared with measured rejections rates of the electrolytes in the same aqueous medium. Similar behavior to the results observed in our work was obtained by those authors, i.e., an increase of negative charges in relation to pH, up to a pH near 9, were verified.

Möckel et al. [26] explained that the surface charge of the plain polysulfone (PSU) samples is slightly positive at pH values <4 and increasingly negative with growing pH until it reaches a plateau value of -52 mV between pH 8 and 10. A pH value of 4.0 is the isoelectric point of this PSU membrane surface in this particular ionic system.

The zeta potential measurements for polyamide membranes reported by Hurwitz et al. [27] revealed double layer compression with increasing ionic strength and charge neutralization with decreasing pH.

#### 3.4. SEM-EDS

Fig. 6 presents the SEM of Sepa GK, Sepa GM and Sepa PT membranes, new and after the oil/n-butane mixtures permeations. The morphology observed for the membranes is consistent with results reported by Kunita et al. [28], who observed that the morphology of these three membranes is quite distinct. The membrane of 5 kDa presents macro-voids in the sub-layer, which decrease the resistance to permeation. None of the studied membranes showed significant morphological changes resulting from the separation process, despite the high pressure and long operation time employed in some experiments.

#### 4. Conclusions

Five commercial ultrafiltration membranes were characterized by DSC, FTIR, contact angle, zeta potential and SEM-EDS before and after permeation of soybean oil/solvent mixtures. A conclusive comparison of Tg values was difficult to obtain, since the membranes tested consist of composite membranes, of unknown composition. The differences observed between the new and used membranes suggest that fouling by the oil is a major issue in this system due to the oil deposition on the membrane surface, even after several washings, and a low degree of plasticization of the membrane forming polymers caused by the oil. The results for FTIR suggest that all membranes, including those identified by the manufacturer as polyamide (Sepa GE) and polyethersulfone (Sepa PT) have a mixed composition of polyamide/polysulfone or polyethersulfone. The zeta potential measurements of all membranes showed the same trend, i.e., an increase in negative charges in relation to pH. The results of contact angle are in agreement with the results obtained by FTIR, when the brand new membranes, identified by the manufacturer as a mixture of polyamide/polysulfone (Sepa GH, Sepa GK and Sepa GM), are concerned. The SEM-EDS analysis showed that none of the studied membranes presented morphological changes resulting from the

499
separation process. Results obtained in this work showed that commercial membranes typically used for permeation of aqueous feeds can be used for permeation of organic mixtures without membrane degradation. Membrane fouling is also an issue in such separations, since membrane characterization showed that traces of oil can be found in membrane surface, even after several washings with solvent.

#### Acknowledgement

The authors thank Intecnial S.A., URI/Campus de Erechim, CNPq for the financial support and scholarship.

#### References

- [1] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd edition, Kluwer Acaemic Publishers, 2000.
- Lin, S. Köseöglu, Membrane Processing of Fats and Oils, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
   R. Subramanian, M. Nakajima, K.S.M.S. Raghavarao, T. Kimura, Processing veg-etable oils using nonporous denser polymeric composite membranes, J. Am. Oil Chem. 81 (2004) 313–322.
- [4] J.B. Snape, M. Nakajima, Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, J. Food Eng. 30 (1996) 1–46.
   [5] A.P.B. Ribeiro, J.M.L.N. Moura, L.A.G. Gonçalves, J.C.C. Petrus, L.A. Viotto, Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes, J. Membr. sci. 2000 (2000) 2000.
- Sci. 282 (2006) 328-336.
- [6] N. Ochoa, C. Pagliero, J. Marchese, M. Mattea, Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes, Sep. Purif. Technol. 22–23 (2001) 417-422.
- [7] J.C. Wu, E. Lee, Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes, J. Membr. Sci. 154 (1999) 251–259.
  [8] M. Cheryan, Membrane technology in the vegetable oil industry, Membr. Technol. 2005 (2005) 5-7.
  [9] E. Tsui, M. Cheryan, Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous
- ethanol, J. Membr. Sci. 237 (2004) 61–69. [10] S.P. Roux, E.P. Jacobs, A.J. van Reenen, C. Morkel, M. Meincken, Hydrophilisation
- of polysulphone ultrafiltration membranes by incorporation of branched PEO-block-PSU copolymers, J. Membr. Sci. 276 (2006) 8–15.

- [11] L. Ming-Liang, Z. Jian-Qing, T. Wu, P. Chun Sheng, Hydrophilic modification of poly(ethersulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO<sub>2</sub>

- polycetterstanding untaintation memorate surface by sen-assembly of 102 nanoparticles, Appl. Surf. Sci. 249 (2005) 76–84.
  [12] P.E. Cassidy, Thermally Stable Polymers, Dekker, 1980.
  [13] H.H. Yang, Aromatic High-strength Fibers, Wiley, 1989.
  [14] J.K. Fink, High Performance Polymers, William Andrew Inc., 2008.
  [15] L. Vollbracht, Aromatic polyamides, in: G. Allen, B. Bevington, G.V. Eastmond, and the surface and t A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwald (Eds.), Comprehensive Polymer Science, vol. 5, Pergamon Press, 1989, pp. 373–383.
   [16] M.V. Tres, S. Mohr, M.L. Corazza, M. Di Luccio, J.V. Oliveira, Separation of n-
- butane from soybean oil mixtures using membrane processes, J. Membr. Sci. 333 (2009) 141–146.
- [17] J. Konar, A.K. Sem, A.K. Bhowmich, Characterization of graffted polyethylene by contact-angle histeresis and ESCA studies, J. Appl. Polym. Sci. 48 (1993) 1579-1585.
- [18] R.M. Silvestein, F.X. Webster, Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6th edition, LTC, 2000.
- [19] D. Goburdhun, S.B. Jhaumeer-Laulloo, R. Musruck, Evaluation of soybean oil quality during conventional frying by FTIR and some chemical indexes, Int. J. Food Sci. Nutr. 52 (2001) 31–42.
- [20] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th edition, CRC Press, 1996.
- [21] D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992. [22] H.D. Gesser, A demonstration of surface tension and contact angle, J. Chem.
- Educ. 77 (2000) 58-59. [23] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4th edition, John
- Wiley & Sons, 1999. [24] S. Wu, C. Shu, Synthesis and properties of soluble aromatic polyamides derived from 2,2'-bis(4-carboxyphenoxy)-9,9'-spirobifluorene, J. Polym. Sci. Part A:
- Polym. Chem. 41 (2003) 1160-1166.
   [25] M. Ernst, A. Bismarck, J. Springer, Martin Jekel, Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions, J. Membr. Sci. 165 (2000) 251-259.
   [26] D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich, M. Guiver, Tangential flow
- streaming potential measurements: hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes, J. Membr. Sci. 145 (1998) 211–222.
- G. Hurwitz, G.R. Guillen, E.M.V. Hoek, Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle mea-surements, J. Membr. Sci. 349 (2010) 349–357. [27]
- [28] M.H. Kunita, A.W. Kinaldi, E.M. Girotto, E. Radovanovic, E.C. Muniz, A.F. Rubira, Grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene using supercritical car-bon dioxide, Eur. Polym. J. 41 (2005) 2176–2182.

# APÊNDICE B – Artigo Aceito para Publicação no Periódico Brazilian Journal of Chemical Engineering

Solvent recovery from soybean oil/n-hexane mixtures using hollow fiber membrane

Marcus Vinícius Tres

Department of Food Engineering, URI - Campus de Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, Erechim, 99700-000, RS, Brazil; phone +55 (54) 3520-9000; fax +55 (54) 3520-9090

mvtres@uricer.edu.br

# Ronaldo Nobrega

PAM Membranas Seletivas Ltda., Rua Paulo Emídio Barbosa sn, Parque Tecnológico do Rio de Janeiro, QD 6A, Edificio MP, Módulo 1, 21.941-907 - Ilha do Fundão/Cidade Universitária - Rio de Janeiro/RJ, Brazil; phone +55 (21) 3733-1980; fax +55 (21) 2590-4334

ronaldo@pam-membranas.com.br

Roberto Bentes de Carvalho

PAM Membranas Seletivas Ltda., Rua Paulo Emídio Barbosa sn, Parque Tecnológico do Rio de Janeiro, QD 6A, Edificio MP, Módulo 1, 21.941-907 - Ilha do Fundão/Cidade Universitária - Rio de Janeiro/RJ, Brazil; phone +55 (21) 3733-1980; fax +55 (21) 2590-4334

bentes@pam-membranas.com.br

José Vladimir de Oliveira<sup>1</sup>

Department of Food Engineering, URI - Campus de Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, Erechim, 99700-000, RS, Brazil; phone +55 (54) 3520-9000; fax +55 (54)3520-9090

vladimir@uricer.edu.br

Marco Di Luccio\*,1

Department of Food Engineering, URI - Campus de Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, Erechim, 99700-000, RS, Brazil; phone +55 (54) 35209000; fax +55 (54)3520-9090

mdiluccio@gmail.com

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>Corresponding author. <sup>1</sup>Current address: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Caixa Postal 476, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil, Fone: 48-3721-9448, Fax: 48-3721-9687

# Abstract

In this work the separation of refined soybean oil/n-hexane mixtures using a commercial hollow fiber ultrafiltration membrane 50 kDa was investigated. Three alcohols with different chain lengths were tested for the conditioning of the membrane, and the n-propyl alcohol showed the highest n-hexane permeate flux after conditioning. There was a decrease in the rejection and an increase in permeate flux over the time. This behavior may be related with swelling and membrane plasticization by the oil. Rejections from 10.0 to 28.7% and total permeate fluxes from 12.2 to 65.3 kg/m<sup>2</sup>h were observed. An increase in the mass ratio oil/n-hexane and the pressure caused an increase in the rejection and permeate total flux for most assays. No degradation was observed in the membrane module.

*Keywords:* soybean oil; n-hexane; solvent recovery; hollow fiber; ultrafiltration; membrane conditioning.

# 1. Introduction

Membrane technology has been increasingly adopted by food industries, mainly for clarification of juices, wines and beers and concentration of milk proteins. The interest in the application of membrane separations in the processing of vegetable oils to replace some traditional steps has also been growing in the last decade (Baker, 2004; Coutinho et al., 2009; Shahidi, 2005)

The membrane separation processes have advantages over conventional separation processes, including energy savings, the selectivity of the compounds obtained, the possibility of separation of thermolabile compounds, the simplicity of operating the system and a relatively easy scale up on lab to industrial scale (Shahidi, 2005). In contrast to the conventional refining process, the membrane process can be conducted at low temperatures, preserving the heat sensitive components of oil of technological interest, such as natural antioxidants. A more stable product and thus with better quality can be obtained using membranes (Ribeiro et al., 2008).

In conventional processing of vegetable oils, distillation units operated under vacuum and other auxiliary equipment are used in the process. A possible thermal degradation of oil and an incomplete elimination of n-hexane are major disadvantages of this technology, besides the large amount of energy used in these processing steps (Reverchon & De Marco, 2006).

The low amount of energy inherent to the membrane separation process make them more attractive technique compared to technologies that use heat as a means of solvent separation. The processing of separations of organic solvents from vegetable oils is conducted at low temperatures, avoiding the thermal degradation of valuable components in the final product, which is of great interest for the processing plant aiming at a consumer market that pays high prices for these differentiated products (Subramanian et al., 2004).

An ideal membrane for industrial solvent recovery should combine specific properties such as high oil rejection and permeate flux, as well as thermal, mechanical and chemical resistances. The major limitation to the implementation of membrane technology in the vegetable oil industry is the short supply of membranes that are stable to n-hexane and other organic solvents (Ribeiro et al., 2006).

Depending on the kind of mixture to be permeated, a pre-treatment step might be necessary. Among the main effects of pretreatment we can highlight the following: the effect of clustering in hydrophobic and hydrophilic sites in the surface layer of the membrane (Hilal et al., 2004), the removal of preservatives and wetting of the membrane surface and pores (Raman et al., 1996; Ribeiro et al., 2006), the improvement of the permeate flux without significantly affecting the rejection (Arora et al., 2006; Marenchino et al., 2006). Organic solvents are used to improve the polarity of the membrane (the membrane becomes more polar or nonpolar) (Marenchino et al., 2006); or prevent the closing of the pores present in some membranes when they are placed in contact with a mixture of hydrocarbons (García et al., 2006). The interactions between membrane and solvent can be expected with changes in solvent properties such as dielectric constant, molecular size, dipole moment and solubility parameter of Hildebrand (Machado et al., 1999; Darvishmanesh et al., 2009).

In this context, the objective of this study was to investigate the separation of refined soybean oil/n-hexane mixtures using an ultrafiltration hollow fiber membrane, testing the effect of pre-treatment on membrane permeability to n-hexane.

# 2. Material and Methods

# 2.1. Membrane and equipment

Permeation assays were performed using an ultrafiltration (UF) hollow fiber membrane module, supplied by PAM Membranas Seletivas Ltda (Rio de Janeiro, Brazil). The membrane material is poly(ethersulfone)/poly(vinylpyrrolidone) (PES/PVP) with nominal molecular weight cut off (MWCO) 50 kDa. The fiber module was 0.26 m long with 1.8 cm diameter and contained 75 fibers. The membrane area was 0.036 m<sup>2</sup>. Typical water flux at 1 bar of these membranes is 120 kg/m<sup>2</sup>.h. The system was operated with a feed volume of 300 mL and fixed flow rate of 2 L/min using a gear pump (Micropump, Cole Parmer, model 72211-15, max. pressure 7 bar). Fig. 1 presents the schematic diagram of the experimental apparatus set for the assays. The system was run in complete recycle of permeate and retentate streams, i.e., the feed concentration was kept constant during the permeation run.

# 2.2. Membrane conditioning

Preliminary tests of solvent permeation (n-hexane, Vetec, Rio de Janeiro, Brazil) showed that a membrane-conditioning step was necessary, since the flux obtained was much lower than the nominal water flux of the module. This behavior was attributed to the hydrophilic character of membrane, given by the presence of PVP on its surface (Simone et al., 2010). Thus, pre-treatments were tested for conditioning the membrane before the permeation assays of oil/solvent mixtures. The solvents tested in the membrane conditioning were ethyl alcohol, n-propyl alcohol, n-butyl alcohol. All solvents were analytical grade (>99%, Vetec).

Firstly, the ultrapure water (Milli-Q, Millipore, São Paulo, Brazil) flux was compared to the data reported by the manufacturer. For solvent exchange, the excess of the previous solvent was removed from the module, pump and tubing, and the system was washed with 600 mL of the new solvent three times. In the last washing step the solvent was left in contact with the module for 24 hours. This latter procedure was not carried out with ethanol, since the manufacturer reported that the epoxy glue was unstable in prolonged contact with ethanol. All steps were carried out at 25°C.

# 2.3. Oil/n-hexane mixture permeation

After membrane conditioning, the permeations of refined soybean oil/n-hexane mixtures were carried out with the oil to hexane mass ratios 1:1, 1:4 and 1:5 (w/w) and at the pressures of 0.9, 1.1 and 1.3 bar. The system pressurization was performed restricting the valve E in the system (Fig. 1). The feed flow rate of the mixture was 120 kg/h. The volumetric flow rate was measured in a rotameter placed in the retentate stream and converted to mass flow rate using the density of the mixture measured at the operation temperature in a digital densimeter (model DMA4500, Anton Paar, Ashland, VA, USA). All permeation tests were carried out in duplicates and at 25 °C. Results variability was within  $\pm 10\%$ .

Samples of permeate were periodically taken into long test tubes (10 cm long x 1 cm diameter). During sample collection, the tube was immersed in an ice bath and immediately stoppered after sampling to minimize the evaporation of n-hexane. Samples were then weighed in an analytical balance (Shimadzu, model AY220). The permeate flux was calculated by dividing the mass of permeate by the time of sample collection and membrane area.

The concentration of the feed and permeate streams was estimated by measuring the density of the mixture in a digital densimeter (model DMA4500, Anton Paar, Ashland, VA, USA) at 25 °C and converting the density results to n-hexane concentration using a calibration curve (%n-hexane=-401,1\*density of the mixture+366.5;  $r^2$ =0.992). The rejection coefficient was calculated according to equation 1:

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_F}\right).100\tag{1}$$

where:  $C_p$  is the concentration of oil in the permeate and  $C_F$  is the concentration of oil in the feed stream.

# 2.4 Module integrity test

The integrity of the module assembly was assessed periodically to check for damages in the hollow fibers, using a procedure suggested by the supplier. The solvent was removed from the shell and lumen side of the module, and it was connected to a nitrogen gas line. The lumen side was sealed, as well as the retentate exit, and the nitrogen was forced through the feed inlet in the shell side, until reaching a trasmembrane pressure of 0.5 bar. The nitrogen supply was then closed and the pressure was monitored for 5 min. If the feed pressure drop was higher than 0.1 bar, the module was not suitable for use and then discarded.

# 3. Results and Discussion

### 3.1. Membrane conditioning

The determination of pure water flux of the new membranes at different transmembrane pressures allowed the calculation of water permeability, yielding 120 kg/(m<sup>2</sup>.h.bar), which is similar to the value reported by the manufacturer (111 kg/(m<sup>2</sup>.h.bar)). The alcohol and n-hexane fluxes obtained during and after membrane conditioning are presented in Figs. 2 and 3, respectively. It can be observed that the alcohol permeability is inversely proportional to the alcohol chain length. Two effects may explain this fact. Firstly, the increase in viscosity with the increase in the number of carbons of the alcohol (viscosity of ethyl, n-propyl and n-butyl alcohol at 20°C are 1.26; 1.94; 3.0 cP, respectively (Lide,

1999)) may cause a decrease in permeability, since this parameter is known to be inversely proportional to solvent viscosity, according to Darcy's law. Although viscous flow is the governing mechanism in MF and UF membranes, another very important factor affecting solvent permeation through membranes, is the polarity of the solvents, which decreases with the alcohol chain length, thus decreasing permeate flux, when membrane with predominant hydrophilic characteristics are considered (Bhanushali et al. 2001). Although ethyl alcohol permeability was the highest of the alcohol series, the n-hexane fluxes were higher when the membrane was pretreated with n-propyl alcohol. The base polymers of commercial polymeric membranes are usually aromatic polyamides, polysulfone and cellulose acetate, among others. These polymers have both hydrophilic and hydrophobic sites in their structures, which increase the complexity of membrane behavior with organic solvents. Some modification of the polarity of membrane surface caused by the alcohol permeation can explain the effects observed in this study. The npropyl alcohol is slightly less polar than ethyl alcohol (dielectric constants: ethyl alcohol 24.3, n-propyl alcohol 21.8; n-butyl alcohol 17.8 (Lide, 1999)), and immersion in less polar solvents may cause agglomeration of hydrophobic and hydrophilic sites at the membrane surface (van der Bruggen et al., 2002). Consequently, membranes may have their hydrophilicity reduced and the hexane flux could be increased. However, the use of a less polar solvent like n-butyl alcohol does not seem to cause a further increase in membrane flux of n-hexane, showing the complexity of interfacial phenomena involved in this process.

Some studies have shown that the permeation of organic solvents through polymeric membranes does not depend only on the viscosity or molecular diffusion, but also is based on additional parameters resulting from interactions between the solvent and the membrane, such as dielectric constant (polarity), surface tension, sorption and interface hydrophilicity or hydrophobicity (Araki et al., 2010; Guizard et al., 2002; Darvishmanesh et al. 2009).

# 3.2. Permeation of oil/n-hexane mixtures

The permeation fluxes of all studies conditions are presented in Fig. 4. In most cases, there is only a low variation of flux with time. A small increase in flux with time is observed

when the ratio of oil/hexane was 1:4. The base polymer in the membrane matrix, PES, is hydrophobic. As the permeation proceeds, the oil can penetrate the base polymer matrix, causing changes in membrane hydrophobicity and possibly in pore size, which can explain the observed increase in flux. This behavior was already observed in other studies (Tres et al., 2010).

Araki et al. (2010) have shown that commercial poly(ether sulfone) membranes did swell when in contact with n-hexane. Basso et al. (2009) also observed an increase in flux with time. Those authors attributed this effect to electrostatic interaction amongst the triacylglycerols, phospholipids and minor components of the oil (mono and diglycerols, free fatty acids and others) and the membrane surface. The electrostatic interactions tend to cause a deposition of these molecules on the membrane walls at the beginning of the process. After this initial adsorption the surface of the membrane was thus covered with a layer of these components, probably decreasing the polar interactions with the same components in the feed stream, thereby resulting in elevation of the permeate flux.

The increase in flux was reported by Othman et al. (2010) as well. These authors investigated eight types of commercial nanofiltration membranes to separate methyl esters (biodiesel) from a liquid phase also containing of the homogeneous catalyst, free glycerin and methanol in excess after the transesterification process, employing transmembrane pressures between 6 and 30 bar at 40 °C. The authors attributed the increase in the flux to the membrane degradation by alkaline attack of the mixture to the membrane, since upon neutralization to pH 8, no increase in the flux with the experimental time was observed.

An assay in transient regime, where the system was operated without recycling the permeate stream to the feed tank (concentration mode) was carried out at 1.1 bar and a feed oil to hexane 1:5 (w/w). The expected drop in flux was then observed, due to the increase in feed concentration with time, and consequent stronger fouling phenomena (Fig. 4 c)

The increase in transmembrane pressure led to an increase in the flux, as predicted by transport models (Baker, 2004). The increment in the oil concentration in the feed caused a reduction in permeate fluxes. A 70% reduction in flux was observed when the feed ratio

1:5 is compared with 1:1. This effect could be related to the lower hydrophilicity of the mixtures with higher concentrations of oil in feed.

.The rejections of oil for all the studied conditions are presented in Fig. 5. As in the results for permeate fluxes, there is only a low variation of rejection with time. The decrease in rejection with increasing concentration can be related to effect plasticization or swelling of the membrane by the oil and solvent, as commented earlier in this paper, causing it to lose its selective properties.

When the system was operated without recycling the permeate stream an increase in rejection is observed. In this operation mode, the concentration in the feed continuously rises, what can increase the effects of membrane fouling, as reported elsewhere (Kong et al., 2006; Ribeiro et al., 2006; Tres et al., 2009; White & Nitsch, 2000;). These authors report that an increase in retention is often observed, due to the increase in polarization layer and membrane fouling, which increase the resistance to permeation (Cheryan, 2005). In the present study, polarization phenomena may be a minor issue than fouling, as described in a previous study (Tres et al., 2010).

Soybean oil rejection for all tests ranged from 10.0 to 28.7% and the total permeate flux between 12.2 and 65.3 kg/m<sup>2</sup> h. The ratio of oil/n-hexane 1:4 (w/w) showed the largest oil rejection compared to the other mass ratios (~30%). The flux results obtained in the present study are comparable to those reported for flat sheet and inorganic commercial ultrafiltration and nanofiltration membranes (Ribeiro et al.,2006) and Carvalho et al., 2006).

Actually the intention here is not to replace completely the distillation of the oil/hexane miscelle by the membrane process, but to minimize the energy requirements of the process by the use of hybrid technology. Membrane concentration of the oil could be the first step before distillation, thus decreasing the energy demands of the solvent recovery process. A cascade system can be used to increase the performance of the membrane system. Simple mass balance simulations of a two-effect cascade membrane system were run, using the data obtained in this work and the feed concentration of oil typically found in soybean oil industry (approximately 17 wt % in oil). The results of the simulation showed that it is possible to obtain a concentrated stream with 34 wt% in oil, which represents a 2-fold concentration of the oil stream. An energy balance of the process, as well as an

economic evaluation should then be carried out to confirm the potential gains of the use of the membrane process in the solvent recovery step in the vegetable oil production.

# 3.3. Module integrity test

At the end of each assay a standard integrity test was carried out to check for damages in the membrane, possibly caused by the solvent and oil. The membrane was cleaned with the solvent n-hexane and this removed the oil residues. The shell side of the module was pressurized with gaseous nitrogen at 0.7 bar, while the permeate (fiber lumen side) was closed. The permeate valve was then opened and the pressure in the shell side was monitored. If the pressure drop is not significant within 5 minutes of monitoring, it is an indication that the fiber assembly did not suffer any degradation. In our case, the module integrity was not affected by the permeation experiments.

# 4 Conclusions

In this work the separation of refined soybean oil/n-hexane mixtures using a hollow fiber ultrafiltration membrane with 50 kDa was investigated. Due to the low permeate flux of n-hexane compared to the nominal water flux, membrane conditioning was needed, to improve membrane hydrophobic character. Three alcohols with different chain lengths were tested for membrane conditioning. The pre-treatment of n-propyl alcohol presented the highest n-hexane permeate flux. Both flux and rejections showed slight increase with time. This behavior was related to membrane swelling and/or plasticization by the oil and solvent. Rejections up to 30% and permeate flux up to 65.3 kg/m<sup>2</sup> h were observed. With the increasing of the mass ratio oil/n-hexane and the transmembrane pressure, there was an increase in rejection and total fluxes permeate for most assays. No degradation was observed in the membrane module with the operation, as confirmed by integrity tests.

# Acknowledgement

The authors thank CNPq, Intecnial S.A., URI/Campus de Erechim and PAM Membranas Seletivas for the financial support, scholarship and membranes used in this work.

# References

Araki, M.S., Coutinho, C.M., Gonçalves, L.A.G. and Viotto, L.A., Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane, Sep. Purif. Technol. 71, 13 (2010).

Arora, S., Manjula, S., Krishna, A.G.G. and Subramanian, R., Membrane processing of crude palm oil, Desalination 191, 454- 466 (2006).

Baker, R. W., Membrane technology and applications, John Wiley & Sons, Ltd., 3<sup>rd</sup> Edition, England, 2004.

Basso, R.C., Gonçalves, L.A.G., Grimaldi and R., Viotto, L.A., Degumming and production of soy lecithin, and the cleaning of a ceramic membrane used in the ultrafiltration and diafiltration of crude soybean oil, J. Membr. Sci. 330, 127-134 (2009).

Bhanushali, D., Kloos, S., Kurth, C. and Bhattacharyya, D., Performance of solventresistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling, J. Membr. Sci. 189, 1-21 (2001).

Carvalho, C.C., Souza, M.P., Silva, T.D., Gonçalves, L.A.G. and Viotto, L.A., Soybeans crude oil miscella degumming utilizing ceramic membranes: transmembrane pressure and velocity effects, Desalination 200, 543–545 (2006).

Cheryan, M., Membrane technology in the vegetable oil industry, Membrane Technology 2, 5-7, 2005.

Coutinho, C.M., Chiu, M.C., Basso, R.C., Ribeiro, A.P.B., Gonçalves, L.A.G. and Viotto, L.A., State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. Food Res. Int. 42, 536-550 (2009).

Darvishmanesh, S., Degrève, J. and van der Bruggen, B., Comparison of pressure driven transport of ethanol/n-hexane mixtures through dense and microporous membranes. Chem. Eng. Sci. 64, 3914-3927 (2009).

García, A., Álvarez, S., Riera, F., Álvarez, R. and Coca, J., Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes. Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections, J. Food Eng. 74, 516 – 522 (2006).

Guizard, C., Ayral, A. and Julbe, A., Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes, Desalination 147, 275-280 (2002).

Habert, A.C., Borges, C.P. and Nobrega, R., Processo de separação por membranas. Epapers, Rio de Janeiro, 2006.

Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N.A., Mohammad, A.W. and Aradi, M.A., A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy, Desalination 170, 281-308 (2004).

Lide, D.R., CRC Handbook of chemistry and physics. 80<sup>th</sup> ed. CRC Press, Boca Raton (1999).

Kong, Y., Shi, D., Yu, H., Wang, Y., Yang, J. and Zhang, Y., Separation performance of polyimide nanofiltration membranes for solvent recovery from dewaxed lube oil filtrates, Desalination 191, 254-261 (2006).

Marenchino, R., Pagliero, C. and Mattea, M., Vegetable oil degumming using inorganic membranes, Desalination 200, 562-564 (2006).

Othman, R., Mohammad, W.A., Ismail, M., Salimon, J., Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production, J. Membr. Sci. 348, 287-297 (2010).

Reverchon, E. and De Marco, I., Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, J. Supercrit. Fluid. 38, 146-166 (2006).

Ribeiro, A.P.B., Moura, J.M.L.N., Gonçalves, L.A.G., Petrus, J.C.C. and Viotto, L. A., Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes, J. Membr. Sci. 282, 328-336 (2006).

Ribeiro, A.P.B., Bei, N., Gonçalves, L.A.G., Petrus, J.C.C. and Viotto, L.A., The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using ceramic membrane, J. Food Eng. 87, 514-521 (2008).

Shahidi, F., Bailey's industrial oil and fat products, John Wiley & Sons, Inc., 6<sup>th</sup> Edition, Hoboken, New Jersey, 2005.

Simone, S., Figoli, A., Criscuoli, A., Carnevale, M.C., Rosselli, A. and Drioli, E., Preparation of hollow fiber membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD, J. Membr. Sci. 364, 219-232 (2010).

Subramanian, R., Nakajima, M., Raghavarao, K.S.M.S. and Kimura, T., Processing vegetable oils using nonporous denser polymeric composite membranes, JAOCS 81, 313-322 (2004).

Tres, M.V., Mohr, S., Corazza, M.L., Di Luccio, M. and Oliveira, J.V., Separation of nbutane from soybean oil mixtures using membrane processes, J. Membr. Sci. 333, 141-146 (2009).

Tres, M.V., Ferraz, H.C., Dallago, R.M., Di Luccio, M. and Oliveira, J.V., Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation, J. Membr. Sci. 362, 495-500 (2010).

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

White, L.S. and Nitsch, A.R., Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, J. Membr. Sci. 179, 267-274 (2000).



Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used for the separations of soybean oil/n-hexane mixtures using a UF hollow fiber membrane. A – feed container containing the mixture oil/n-hexane (300 mL); B - Gear Pump; C – UF membrane module; D - manometer; E - micrometric valve; F – rotameter; G – thermostatic bath; H – temperature sensor (PT-100).



Fig. 2. n-propyl alcohol, n-butyl alcohol and ethanol volumetric permeate fluxes obtained in the membrane conditioning step.



Fig. 3. n-hexane permeate fluxes obtained after conditioning with ethyl alcohol, n-propyl alcohol and n-butyl alcohol at 25 °C.



Fig. 4. Total permeate fluxes at (a) 1:1, (b) 1:4 and (c) 1:5 oil to hexane ratios.



Fig. 5. Soybean oil rejections at (a) 1:1, (b) 1:4 and (c) 1:5 oil to hexane ratios

#### Particity 016110006899 < Uso exclusivo do INPI > . \* ...... NER 16 Espaço reservado ao protocolo Espaço para etiqueta DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial: O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas 1. Depositante (71): Nome: TRANSFER-TECH GESTÃO DE INOVAÇÕES LTDA 1.1 1.2 Qualificação BRAS, INDL, COML CNPJ/CPF: 08900206000180 1.3 1.4 Endereço Completo: R WASHINGTON LUIZ 58 - SL D - ERECHIM - RS 1.5 CEP: 99700-000 1.6 Telefone: 1.7 Fax: 1.8 E-mail: continua em folha anexa 2. Natureza: Invenção O Modelo de Utilidade O Certificado de Adição Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: PATENTE DE INVENÇÃO 3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54): SISTEMA DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS PARA A RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE APLICADO NA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E/OU ESSENCIAIS continua em folha anexa 4. Pedido de Divisão: do pedido Nº Data de Depósito: Prioridade: 🗌 interna 5. unionista O depositante reivindica a(s) seguinte(s): País ou organização de origem Número de depósito Data do depósito 3 6. Inventor (72): Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s) 6.1 Nome: JOSÉ VLADIMIR DE OLIVEIRA Qualificação BRAS, CAS, ENG QUIMICO 6.2 6.3 CPF: 02585819809 Endereço completo r ramon filomeno 183 - AP 901 - FlorianóPolis - SC 6.4 CEP: 88034-495 6.6 Telefone: 6.5 6.7 Fax: 6.8 E-Mail: Continua em folha anexa INP Formulário 1.01 - Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição (folha 1/2)

# APÊNDICE C – Patente Privilégio de Inovação

### Declaração na forma do Item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

7.1 Declaro que os dados fornecidos no presente formulário são idênticos ao da certidão de depósito ou documento equivalente do pedido cuja prioridade está sendo reivindicada.

8.	Declaração de divulgação anterior não prejudicial: (Período de Graça): (art. 12 da LPI e item 2 do AN nº 127/97)	em anexo							
9.	Procurador (74)								
9.1	Nome: MARIO DE ALMEIDA MARCAS E PATENTES LTDA								
9.2	CNPJ/CPF: 00314029000148 9.3 API/OAB: 482								
9.4	Endereço completo: TRV TUIUTY 65 - PORTO ALEGRE - RS								
9.5	CEP: 90050-270 9.6 Telefone: 51 3225-5533 9.7 Fax:	51 3225-5935							
9.8	E-Mail: info@mariodealmeida.com.br								
10.	Listagem de sequências Biológicas (documentos anexados) (se houver):								
	Listagem de sequências em arquivo eletrônico: nº de CDs ou DVDs (original e cópia).								
	Código de controle alfanumérico no formato de código de barras: fl.								
	Listagem de sequências em formato impresso: fls.								

Declaração de acordo com o artigo da Resolução INPI nº 228/09: fis.

### Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas): (Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

×	11.1	Guia de Recolhimento	01	fis.	×	11.5	Relatório descritivo	05	fls.
×	11.2	Procuração	01	fls.	×	11.6	Reivindicações	02	fis.
	11.3	Documentos de Prioridade		fls.	X	11.7	Desenhos	03	fis.
	11.4	Doc. de contrato de trabalho		fis.	X	11.8	Resumo	01	fis.
×	11.9 Outros que não aqueles definidos no campo 11 (especificar)								fls.
1	CESSÃO DO INVENTOR								

### 12.

7.

## Total de folhas anexadas (referentes aos campos 10 e 11): 16 fls.

13. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

PALEGRE-RS, 16 DE DEZEMBRO DE 2011 Local e Data

Mário de Almeidasinaturas Querres Ltda.

ano de Aimeina initia de se de la companya initia de activitado de la companya initia de la companya de la comp

Formulário 1.01 – Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição (folha 2/2)

em anexo

### DIRETORIA DE PATENTES

DEPÓSITO PI "SISTEMA DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS PARA A RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE APLICADO NA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E/OU ESSENCIAIS"

TITULAR: TRANSFER-TECH GESTÃO DE INOVAÇÕES LTDA

### **INVENTORES:**

- 1 JOSÉ VLADIMIR DE OLIVEIRA brasileiro, casado, Engenheiro Químico, inscrito no CPF sob nº 025.858.198-09, residente e domiciliado na Rua Ramon Filomeno nº 183 – Ap. 901 em Florianópolis (SC);
- 2 MARCO DI LUCCIO brasileiro, solteiro, Engenheiro Químico, inscrito no CPF sob nº 016.865.237-42, residente e domiciliada na Rua Pirineus nº 43 - Ap. 305 em Florianópolis (SC).
- 3 MARCUS VINÍCIUS TRES, brasileiro, solteiro, Engenheiro de Alimentos, inscrito no CPF sob nº 820.759.720-87, residente e domiciliado na Rua Maranhão nº 520 – Ap. 204 em Erechim (RS).