

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

**SEPARAÇÃO DA MISTURA ÓLEO DE SOJA REFINADO/*n*-BUTANO
UTILIZANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS**

MARCUS VINÍCIUS TRES

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

ERECHIM, RS - BRASIL

FEVEREIRO DE 2009

SEPARAÇÃO DA MISTURA ÓLEO DE SOJA REFINADO/*n*-BUTANO UTILIZANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Marcus Vinícius Tres

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

Comissão Julgadora:

Marco Di Luccio, D.Sc.
(Orientador)

Marcos Lúcio Corazza, D.Sc.
(Orientador)

Ronaldo Nobrega, D.Sc.

José Vladimir de Oliveira, D.Sc.

Erechim, 17 de Fevereiro de 2009.

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. 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 Marcos Lucio Corazza, grandes amigos, mestres, que com sabedoria e dedicação me mostraram os caminhos que deveria seguir não medindo esforços nas dificuldades e soluções de problemas;

Ao Professor José Vladimir de Oliveira pela confiança acreditada em mim, pelo apoio despendido e preocupação para minha formação;

Aos membros da Banca Examinadora, Professor Ronaldo Nobrega e José Vladimir de Oliveira pelas críticas e sugestões tão importantes para o enriquecimento deste trabalho e do meu conhecimento;

A bolsista de iniciação científica Stefany Mohr pelo auxílio na realização deste trabalho;

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

À Andréia Limoeiro e ao Professor Francisco Maugeri da FEA/UNICAMP por ter cedido amostras da membrana NF90;

À Cristina Cardoso Pereira do Laboratório de Membranas (PAM) do PEQ/COPPE/UFRJ pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura;

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

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

A empresa INTECNIAL pelo suporte financeiro e concessão de bolsa;

A URI – Campus de Erechim pela estrutura tanto 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.

"O mundo é um lugar perigoso de se viver, não por causa daqueles que fazem o mal, mas sim por causa daqueles que observam e deixam o mal acontecer."

Albert Einstein

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

SEPARAÇÃO DA MISTURA ÓLEO DE SOJA REFINADO/*n*-BUTANO UTILIZANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Marcus Vinícius Tres

Fevereiro/2009

Orientadores: Marco Di Luccio

Marcos Lúcio Corazza

A separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano foi investigada neste trabalho utilizando membranas comerciais de ultrafiltração, com massas molares de corte de 1 a 5 kDa. Misturas de óleo de soja refinado/*n*-butano nas razões mássicas de 1:3 (m/m) e 1:1 (m/m) foram continuamente alimentadas em um módulo de escoamento tangencial. Os efeitos da pressão de alimentação (10 a 25 bar) e da diferença de pressão transmembrana (1 a 10 bar) no fluxo de óleo e retenção foram investigados. Resultados de retenção de óleo na faixa de 52,8 a 99,1 %. O *fouling* na membrana foi observado em todas as condições experimentais estudadas. O processo de separação com membranas provou ser uma promissora alternativa na recuperação de solventes pressurizados.

Palavras-chave: óleo de soja, *n*-butano, membranas poliméricas, ultrafiltração, separação

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master in Food Engineering

REFINED SOYBEAN OIL/*n*-BUTANE MIXTURE SEPARATIONS USING POLYMERIC MEMBRANES

Marcus Vinícius Tres

February/2009

Advisors: Marco Di Luccio

Marcos Lúcio Corazza

Separation of refined soybean oil/*n*-butane mixtures was studied in this work using different commercial ultrafiltration membranes, with cut-offs ranging from than 1 to 5 kDa. Refined soybean oil/*n*-butane mixtures at 1:3 (w/w) and 1:1 (w/w) mass ratios were continuously fed to a tangential flow module. The effects of the feed pressure (10 to 25 bar) and the transmembrane pressure difference (1 to 10 bar) on oil flux and retention was investigated. Oil retention results ranged from 52.8 to 99.1%. Membrane fouling was observed in all experimental conditions studied. The membrane separation process has proven to be a promising alternative to the recovery of the pressurized solvent.

Keywords: Soybean oil, *n*-butane, Polymeric membranes, Ultrafiltration, Separation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 A SOJA	1
1.2 ÓLEO DE SOJA	3
1.3 EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA	5
1.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	7
1.5 OBJETIVOS DA PESQUISA	10
1.5.1 Objetivo Geral	10
1.5.2 Objetivos Específicos	11
1.6 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO SOLVENTES ORGÂNICOS	12
2.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO GASES PRESSURIZADOS	16
2.3 APLICAÇÕES DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANA NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS	19
2.3.1 Degomagem de Óleos	23
2.3.2 Recuperação de Solventes a Baixa e Alta Pressão	25
2.3.3 Condicionamento das Membranas	29
2.4 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO ESTADO DA ARTE	30
3 MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 ESPECIFICAÇÕES DOS MATERIAIS	31
3.2 DESCRIÇÕES DO APARATO EXPERIMENTAL	33
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
3.3.1 Possíveis Problemas de Operação	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 TESTES PRELIMINARES	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Suprimento mundial de soja (milhares de toneladas). Fonte: USDA (2008)	3
Figura 1.2 Suprimento mundial de óleo de Soja (milhares de toneladas). Fonte: USDA (2008)	5
Figura 3.1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado	36
Figura 3.2 Vista geral da unidade de separação com membranas	37
Figura 3.3 Detalhe do módulo de separação com membranas, os rotâmetros e os frascos coletores	37
Figura 3.4 Vista interna do módulo. a) parte superior, b) parte inferior e c) disco suporte de aço sinterizado	38
Figura 3.5 - Rompimento na camada superficial de membranas poliméricas ultrapassando a vazão de <i>n</i> -butano em 5 mL/min na etapa de pressurização do módulo (a) e detalhe do rompimento superfície (b)	42
Figura 4.1 Fluxos de óleo para membrana de 4 kDa: razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:3 (m/m)	49
Figura 4.2 Fluxos de óleo para membrana de 4 kDa e PTM 1 bar: razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:1 (m/m)	50
Figura 4.3 Retenção de óleo para a membrana de 4 kDa: razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:3 (m/m)	51
Figura 4.4 Retenção de óleo para a membrana de 4 kDa e PTM de 1bar: razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:1 (m/m)	52
Figura 4.5 Fluxos de óleo para membrana de 5 kDa e PTM 1 bar: razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:3 (m/m)	53
Figura 4.6 Fluxos de óleo para membrana de 5 kDa e PTM 1 bar: razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:1 (m/m)	54
Figura 4.7 Retenção de óleo para a membrana de 5 kDa: razão óleo/ <i>n</i> -butano na alimentação de 1:3 (m/m)	55

Figura 4.8 Retenção de óleo para a membrana de 5 kDa e PTM de 1bar: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:1 (m/m) _____ 55

Figura 4.9 Fotomicrografias das membranas de 4 e 5 kDa antes e após as permeações de óleo/*n*-butano _____ 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Dados estatísticos de produção, importação, exportação e consumo interno para o óleo de soja na safra 2007/08 (milhões de toneladas). Fonte: ABIOVE (2008)	4
Tabela 2.1 Alguns trabalhos apresentados na literatura sobre degomagem de óleos vegetais	23
Tabela 3.1 Especificações das membranas utilizadas neste trabalho	32
Tabela 3.2 Parâmetros físicos das substâncias utilizadas	33
Tabela 3.3 Condições experimentais usadas neste trabalho	41
Tabela 4.1 Fluxos de etanol permeado antes e após o condicionamento da membrana Sepa GK	45
Tabela 4.2 Retenção de óleo e fluxos permeados de óleo de soja para as corridas experimentais em 60 minutos de permeação	47
Tabela A.1 - Densidades do <i>n</i> -Butano (g/cm^3)	79
Tabela A.2 - Densidades do Óleo de Soja (g/cm^3)	81
Tabela A.3 - Viscosidades do Óleo de Soja ($\text{MPa}\cdot\text{s}$)	81
Tabela B1 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) – Ensaio 1	83
Tabela B2 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) – Ensaio 2	84
Tabela B3 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1	85
Tabela B4 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) – Ensaio 2	86
Tabela B5 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1	87
Tabela B6 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) – Ensaio 2	88
Tabela B7 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1	89

Tabela B8 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2 _____	90
Tabela B9 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio _____	91
Tabela B10 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - - Ensaio 2 _____	92
Tabela B11 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1 _____	93
Tabela B12 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2 _____	94
Tabela B13 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - - Ensaio 1 _____	95
Tabela B14 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - - Ensaio 2 _____	96
Tabela B15 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m) _____	97
Tabela B16 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m) _____	98
Tabela B17 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m) _____	99
Tabela B18 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m) _____	100
Tabela B19 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1 _____	101
Tabela B20 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2 _____	102
Tabela B21 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1 _____	103
Tabela B22 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2 _____	104
Tabela B23 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1 _____	105

Tabela B24 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2	106
Tabela B25 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1	107
Tabela B26 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2	108
Tabela B27 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m) _____	109
Tabela B28 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m) _____	110
Tabela B29 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m) _____	111
Tabela B30 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m) _____	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

R = Retenção (%);

α = Fator de Separação;

PTM = Pressão Transmembrana (bar);

PSM = Processo de Separação com Membranas;

Da = Dalton;

kDa = Quilo Dalton;

Pa = Pascal;

MPa = Mega Pascal;

T_c = Temperatura Crítica (K);

CO₂ = Dióxido de Carbono;

PVDF = Polivinilideno Difluorido;

PES = Poliétersulfona;

PSF = Polisulfona;

PVP = Polivinilpirrolidona;

PDMS = Polidimetilsiloxano;

PAN = Poliacrilonitrila;

ZrO₂ = Óxido de Zircônia;

PVA = Polivinil álcool;

PA = Poliamida;

PE = Polietileno;

PP = Polipropileno;

PTFE = Politetrafluoretileno (teflon);

PSU = Polifenilensulfona;

PI = Poliimida;

MWCO = *Molecular Weight Cut-Off* (Massa Molecular de Corte);

MM = Massa molecular (g/gmol);

m/m = Razão Mássica (g/g);

TR = Tempo de Residência (min);

J_p = Fluxo de Permeado (g/m²h);

δ = Parâmetro de Solubilidade;

UF = Ultrafiltração;

NF = Nanofiltração;

MF = Microfiltração;

OR = Osmose Reversa;

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo tem por objetivo descrever o cenário mundial da soja e, como consequência, a produção de seu óleo. Dentro deste contexto é apresentado um processo alternativo na etapa de dessolventização do óleo utilizando membranas poliméricas, mostrando consciência ambiental e visando a redução de gasto energético, assim como os benefícios que o conjunto possui quando utilizado, motivando a realização deste trabalho. Também são apresentados os objetivos, a importância do estudo da utilização de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente e, por último, apresenta-se a organização dos vários capítulos desta dissertação.

1.1 A SOJA

O Brasil é um dos países maiores produtores de alimentos no mundo. Possui uma agricultura relativamente avançada tecnologicamente, possuindo vastas faixas de terras agriculturáveis, o que o eleva a posição de destaque na produção de grãos, principalmente os oleaginosos. Esta disposição de grãos faz com que inúmeros pesquisadores e indústrias de fabricação e refino de óleos vegetais invistam tempo e dinheiro em pesquisas nesta área, especialmente no que se refere à otimização do processo, obtenção de produtos com altíssima qualidade e alto valor agregado.

A soja [*Glycine max* (L.) Merrill, família Leguminosae, subfamília Papilionoidae] é originária da Ásia Ocidental, provavelmente do norte e centro da China. Esta planta foi descrita pela primeira vez em um livro chinês de matérias médicas, "Ben Tsao Gang Mu", escrito pelo Imperador Shen-Nung há 4800 anos (BURLISON, 1936). A soja teve um grande crescimento como alimento por centenas de anos na China e em outros países do Oeste e Sudoeste da Ásia e constitui hoje, um importante componente da dieta alimentar nessas regiões (BERK, 1992).

Embora os Estados Unidos e o Brasil sejam considerados os maiores produtores de soja do mundo, a introdução desta oleaginosa nestes países é recente (Séculos XVIII e XIX). A soja é, primeiramente, uma semente industrial cultivada para extração de óleo e proteína. Apesar de possuir uma quantidade relativamente baixa de óleo na semente (em torno de 20% em base seca), é uma grande fonte de óleo vegetal e conta com aproximadamente 50% do total da produção mundial destes óleos.

Segundo o IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, a produção nacional de soja em grãos na safra 2007 foi de 57,9 milhões de toneladas e a esperada para safra 2008 é de 60 milhões de toneladas com uma variação de 3,6% em relação à safra anterior.

A EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, afirma que o maior produtor brasileiro de soja é o estado de Mato Grosso. Este estado produziu 15,4 milhões de toneladas, sendo responsável por 25,7% da produção nacional deste grão, com uma produtividade média de 2.997 kg/ha. Os estados do Paraná e Rio Grande do Sul também são estados que se destacam na produção desta oleaginosa. A produtividade média por hectare no Brasil chega a 2.823 kg/ha, sendo a produção destes três estados superior à média nacional.

Em 2006 os principais destinos da soja Brasileira foram: exportação: 22,4 milhões de toneladas (42,2%) e esmagamento: 29,7 milhões de toneladas (56,0%) (EMBRAPA, 2008). Conforme dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), a produção mundial de soja está dividida conforme apresentado na Figura 1.1. Os maiores produtores mundiais são os Estados Unidos e o Brasil, sendo responsáveis por mais de 60% da produção para a safra 2007/08.

A importância econômica da soja é determinada pelo seu elevado potencial produtivo, suas características agronômicas favoráveis e por sua composição química. Considerando as variações entre variedades e condições climáticas, em média, o grão de soja contém 40% de proteínas, 20% de óleo, 35% de carboidratos e 5% de minerais, constituintes que, íntegros ou fracionados em produtos ou matérias-primas com características específicas, permitem uma variada gama de utilizações (ERICKSON e WIEDERMANN, 1991; LIU, 2000).

Com uma tonelada de óleo vegetal cru, aproximadamente 4,5 toneladas de farelo de soja são produzidos, com um conteúdo de proteína em torno de 44%. Para cada tonelada de soja processada, o valor comercial do farelo obtido, usualmente excede o valor do óleo. Assim, o farelo de soja não pode ser considerado um subproduto da fabricação do óleo. A soja é, neste aspecto, uma exceção entre as sementes oleaginosas (BERK, 1992).

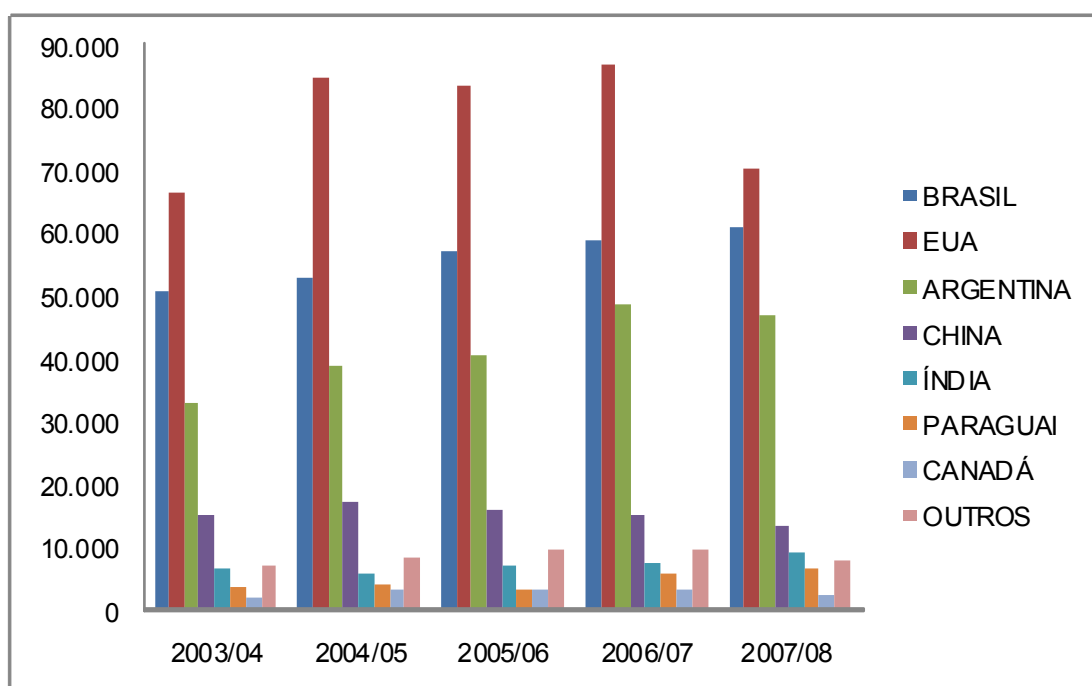


Figura 1.1 Suprimento mundial de soja (milhares de toneladas). Fonte: USDA (2008).

1.2 ÓLEO DE SOJA

Óleos e gorduras são ésteres de ácidos graxos e glicerol, chamados comumente de triglicerídeos. São insolúveis em água e solúveis na maioria dos solventes orgânicos. São menos densos que a água e a temperatura ambiente variam sua consistência de líquidos a sólidos (ZILLER *et al.*, 1996). Outra definição para óleos e gorduras seria: substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de

origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente da condensação entre glicerol e ácidos graxos chamados triglicerídeos (MORETTO e FETT, 1989).

Óleos de sementes oleaginosas são os obtidos de sementes autorizadas, de acordo com normas estabelecidas pela Legislação vigente e submetidas ao refino completo previamente à sua utilização como óleo para consumo humano. Óleo de soja refinado, por definição, é o óleo procedente das sementes de soja (*Glycine max* (L.) Merr) (MADRID *et al.*, 1997).

Em 2006 os principais destinos do óleo de soja brasileiro foram: exportação, 2,6 milhões de toneladas (45,4%) e consumo interno: 3,1 milhões de toneladas (54,6%) (EMBRAPA, 2008).

A Tabela 1.1 apresenta os dados estatísticos para o óleo de soja na safra 2007/08.

Tabela 1.1 Dados Estatísticos de Produção, Importação, Exportação e Consumo Interno para o Óleo de Soja na safra 2007/08 (milhões de toneladas). Fonte: ABIOVE (2008).

Produção	Importação	Exportação	Consumo Interno
6,047	0,101	2,521	3,648

A Figura 1.2 apresenta os maiores produtores mundiais de óleo de soja. O Brasil até a safra 2004/05 era o segundo maior produtor deste óleo; porém na safra 2005/06 Argentina e China superaram a produção nacional.

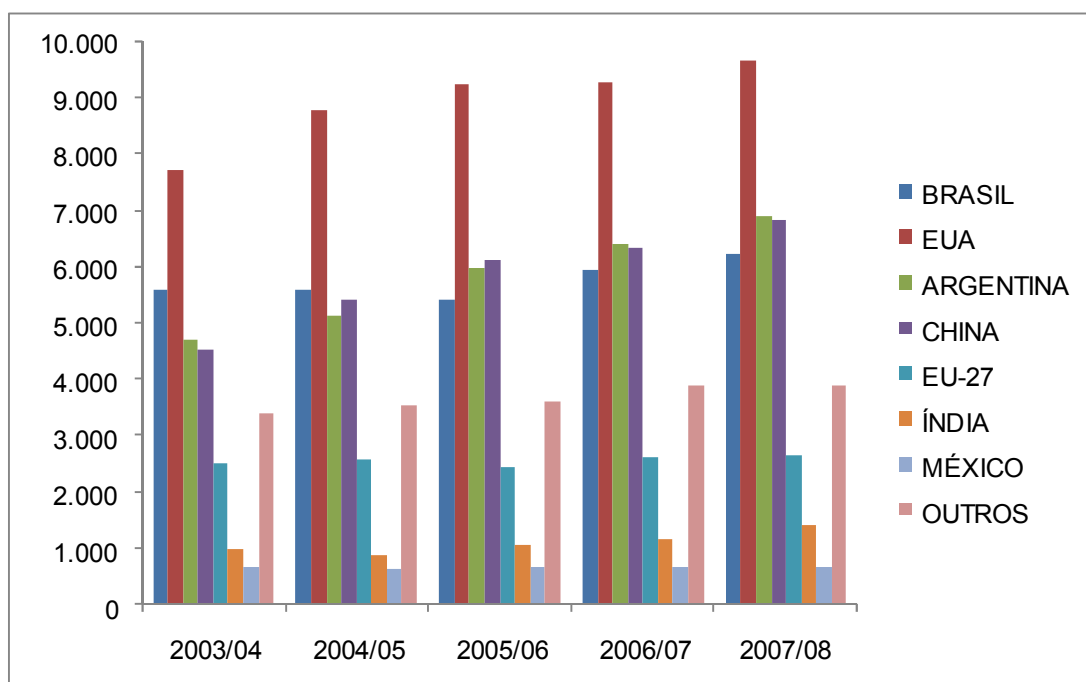


Figura 1.2 Suprimento mundial de óleo de soja (milhares de toneladas). Fonte: USDA (2008).

1.3 EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

Os processos de extração utilizando fluidos pressurizados são métodos alternativos com uso potencial nas indústrias de óleos vegetais em substituição a processos convencionais com hexano, como prensagem e extração com solventes (KIRIAMITI *et al.*, 2001; LIST *et al.*, 1993). A utilização de fluidos pressurizados possui algumas vantagens em relação ao processamento convencional. Entre as vantagens, a ausência de fosfatídeos no óleo sem degomagem, cores menos intensas e menor tendência a sofrer fixação de cor são obtidos com o uso desta tecnologia (LIST *et al.*, 1993).

No processamento convencional de óleos vegetais, unidades de destilação operadas sob vácuo e outros equipamentos auxiliares (deodorizador, degomador, dessolventizador, etc.) devem ser utilizados no processo. Uma possível degradação térmica do óleo e uma incompleta eliminação do hexano (resíduo de 500 a 1000

ppm) são as maiores desvantagens desta tecnologia, além da grande quantidade de energia utilizada nestas etapas (REVERCHON e DE MARCO, 2006).

Segundo Sparks *et al.* (2006) o hexano é um solvente relativamente barato (US\$ 0,304/L) sendo excelente para extração de lipídeos apolares. Porém, tem uma alta volatilidade e é considerado tóxico para animais e humanos em concentrações relativamente baixas. Os vapores de 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 processo com a destilação. Esta deve ser realizada para remover o resíduo de hexano completamente do óleo e do farelo. O hexano não é seletivo para triglicerídeos e extrai ainda ácidos graxos livres da semente oleaginosa, fosfolipídios, pigmentos e elementos que não saponificáveis (FRIEDRICH e LIST, 1982).

n-hexano é ainda listado como um perigoso poluente do ar pela US Clean Air Act e seu uso nas plantas de extração de oleaginosas pode causar efeitos nocivos ao sistema nervoso central dos trabalhadores (SETH *et al.*, 2007).

Para o sucesso de uma planta de extração com solventes orgânicos se deve preocupar com inúmeros fatores como: o pessoal que opera a planta; o material a ser extraído tem que ser bem preparado; a segurança do pessoal e da planta; os tipos de oleaginosas a serem processadas; a utilização dos produtos; o meio-ambiente; quantidade suficiente de solvente com boa qualidade e os equipamentos adequados. O treinamento dos operadores é essencial. Eles devem estar motivados e entender seu equipamento e seu funcionamento. A preparação das sementes pode ser feita de inúmeras maneiras, mas o fator mais importante é tornar o óleo imediatamente disponível para o solvente no extrator. Cada oleaginosa possui suas características individuais que requerem diferentes preparações. A seleção do extrator pode ser influenciada por inúmeros fatores, como por exemplo, o tempo de contato adequado. Ainda, a presença de sólidos em suspensão na miscela pode prejudicar o processo, pois sólidos finos podem ser identificados como indesejáveis aumentando os riscos de entupimento dos equipamentos (CHRISTENSEN, 1983).

1.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Uma membrana é uma barreira semipermeável que separa diferentes espécies de uma solução restringindo ou regulando a passagem de alguns componentes da mistura (MULDER, 2000; PORTER, 1990; RAMAN *et al.*, 1996).

Habert *et al.*, (2006) apresentam algumas vantagens do processamento utilizando a separação por membranas:

- *Economia de Energia:* Os processos de separação por membranas, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis. Esta é uma das razões pela qual seu desenvolvimento coincide com a crise energética dos anos 70, devido ao grande aumento do preço do petróleo.
- *Seletividade:* A seletividade é outra característica importante dos processos de separação por membranas. Em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação. No entanto, na maioria dos casos, processos combinados, envolvendo processos clássicos e processos com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, têm se mostrado como a opção mais econômica e vantajosa de separação.
- *Separação de Compostos Termolábeis:* Como, via de regra, os processos de separação por membranas são operados à temperatura ambiente, podendo ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termossensíveis. Por este motivo eles têm sido amplamente empregados na indústria farmacêutica e de alimentos e, mais recentemente, como uma alternativa na purificação de produtos ou recuperação de células em biotecnologia.
- *Simplicidade de Operação e Escalonamento:* Ao contrário da maioria dos processos de separação, os processos de separação por membranas apresentam, ainda, a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento

(*scale-up*). Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão-de-obra.

A indústria de membranas possui tecnologias bem desenvolvidas que têm sido aplicadas com sucesso em vários segmentos da indústria alimentícia para separar frações indesejáveis de componentes purificando os demais. Membranas industriais são classificadas em várias categorias: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e pervaporação (HABERT *et al.*, 2006).

As vantagens da tecnologia de separação com membranas no processamento de alimentos incluem condições brandas de processamento, melhoramento de qualidade, baixo consumo de energia, simultâneo fracionamento e concentração, desmineralização, melhoramento do rendimento e um simples esquema para planta industrial. Os fatores limitantes desta tecnologia incluem concentração, polarização, *fouling*, pressão osmótica e viscosidade (SUBRAMANIAN *et al.*, 2004).

Os parâmetros críticos para o sucesso de uma aplicação na indústria de óleos e gorduras requerer atenção especial nas características da alimentação, envelhecimento da membrana, pré-tratamento, condições e modo de processo, projeto sanitário, limpeza e desinfecção da membrana (SUBRAMANIAN *et al.*, 2004).

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

Segundo Köseoğlu e Engalgau (1990) 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 forem usualmente 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, reduzindo o consumo de energia em torno de 15 – 21 trilhões de BTU/ano. 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 usados 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 que é adequada a escala industrial, bem como resistência térmica, mecânica e química, compatíveis com o processo.

O desempenho e a eficiência de uma membrana qualquer são determinados por dois parâmetros: seletividade e fluxo de permeado através da membrana. A seletividade de uma membrana para um mistura é geralmente expressada por dois parâmetros, a retenção (R) ou o fator de separação (α) (MULDER, 2000).

O mercado mundial de membranas pode ser caracterizado como talvez o mais dinâmico entre todas as tecnologias de processamento. Estados Unidos, Europa Ocidental e Japão são os maiores mercados consumidores. O mercado mundial de equipamentos e membranas é de aproximadamente 4,5 bilhões de dólares anualmente e o crescimento do setor tem sido na ordem de 10% ao ano sendo esperado um rápido crescimento para a próxima década (MULDER, 2000).

Para as membranas instaladas no setor alimentício, as indústrias de laticínios permanecem sendo o maior segmento, representando 70% do mercado, seguida pelo setor de frutas e vegetal, onde aproximadamente 20% das membranas instaladas se encontram (LIN e KOSEOGU, 2005).

1.5 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.5.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia para separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano pressurizado utilizando membranas poliméricas, buscando a retenção do óleo e permeação do solvente pressurizado. O propósito final é a utilização deste processo na recuperação do solvente, diminuindo os custos com a etapa recompressão do *n*-butano evaporado do óleo, necessária no processo convencional de recuperação do solvente pressurizado.

1.5.2 Objetivos Específicos

Para o cumprimento do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- 1) Montagem e validação de uma unidade experimental, em escala de bancada, para separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano utilizando membranas poliméricas, capaz de operar continuamente;
- 2) Realizar uma seleção das membranas comerciais mais adequadas para a separação;
- 3) Avaliar o efeito da pressão de operação (pressão de *n*-butano), pressão transmembrana e concentração de óleo na mistura no desempenho do processo.

Devido a este trabalho ser inédito até o presente momento, as comparações dos resultados foram realizadas com trabalhos que utilizam hexano e gases pressurizados, como CO₂, devido à similaridade dos comportamentos observados

nos sistemas investigados. Como fruto deste trabalho, um artigo publicado no Periódico *Journal of Membrane Science* é apresentado no Apêndice A.

1.6 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Para a apresentação desta dissertação adotou-se o seguinte esquema de exposição:

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão da literatura em relação ao processo de extração de óleos vegetais. O processamento tradicional utilizando hexano como solvente é descrito, bem como os demais processos utilizando solventes alternativos como gases pressurizados e outros solventes orgânicos. A utilização de membranas na tecnologia de extração de óleos vegetais e os possíveis inconvenientes que possam ocorrer, também serão expostos neste capítulo.

O Capítulo 3 apresenta uma descrição dos materiais e dos métodos utilizados. Os resultados experimentais obtidos foram reportados e discutidos no Capítulo 4.

No Capítulo 5, foram apresentadas as conclusões e sugestões pertinentes ao trabalho desenvolvido e, por fim, as referências bibliográficas, apresentadas no Capítulo 6.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conhecimento do comportamento das separações de componentes em óleos vegetais usando membranas é, em geral, fundamental nos processos onde estas são empregadas. Quando se trata de separações líquido-líquido, o estudo prévio do comportamento das separações é muito importante, uma vez que fornece informações sobre a seletividade e fluxo na membrana, bem como as condições de temperatura e pressão utilizadas no processo.

Sendo assim, esta revisão apresentará quatro tópicos principais. O primeiro abordará uma visão geral da extração de óleos vegetais utilizando solventes orgânicos, e os outros três tratarão, respectivamente, da extração de óleos vegetais utilizando gases pressurizados, da tecnologia de membranas e da aplicação desta no processamento de óleos vegetais, bem como os seus inconvenientes de processo. Com isso, o objetivo desta revisão não é explanar sobre a extração e refino convencional de óleos vegetais com *n*-hexano, indicando os trabalhos de Moretto e Fett (1989 e 1998) e Ziller *et al.* (1996) como referências para esta consulta.

2.1 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO SOLVENTES ORGÂNICOS

A extração por solvente mostrou-se o modo mais interessante de se extrair óleos vegetais de suas matrizes. O sucesso do processamento a solvente está em sua capacidade de reduzir o resíduo de óleo presente em materiais oleaginosos a níveis bastante baixos (REZENDE, 1998).

A extração de sementes oleaginosas é, basicamente, um problema da dinâmica do fluido solvente no sistema capilar das células dos flocos esmagados. A taxa de extração pode ser definida pelo modelo de Hagen-Poiseuille que trata do fluxo viscoso em capilares e é independente da difusão molecular (OTHMER e JAATINEN, 1959).

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

A extração por solventes orgânicos tem sido definida como um processo de transferência de massa de uma fase para outra com a proposta de separar um ou mais componentes da mistura. No caso da extração de óleos de sementes oleaginosas, óleos vegetais crus são separados da torta pelo solvente, juntamente com proteínas e carboidratos (JOHNSON e LUSAS, 1983).

A teoria da extração por solventes é baseada em leis termodinâmicas. A separação também é acompanhada por uma variação negativa na energia livre de Gibbs. A separação envolve a mistura de duas substâncias e um aumento em sua desordem, ocorrendo uma mudança positiva na entropia. O princípio geral para separação de materiais é que “semelhante dissolve semelhante”; ou seja, um soluto apolar é mais solúvel em um solvente apolar, enquanto que um soluto polar é mais solúvel em um solvente polar. Porém, alguns solventes polares dissolvem certos solutos apolares (JOHNSON e LUSAS, 1983).

Nas últimas décadas quatro métodos de extração de óleos vegetais de várias sementes, nozes e frutas se expandiram mundialmente. O primeiro método, basicamente, consiste no cozimento do material contendo o óleo em água quente, conduzindo a uma separação parcial do óleo, onde este é coletado no topo do extrator (Soxhlet). O segundo método consiste em uma prensagem, onde a pressão exercida por cilindros ou prensas hidráulicas, extraía o óleo vegetal, ocorrendo o escoamento do óleo da torta para posterior coleta. O terceiro método consiste de uma prensa parafuso e o quarto método pelo cozimento, laminação e posterior extração por solventes orgânicos (BREDESON, 1983; KENYON *et al.*, 1948).

A extração por solventes orgânicos tem a vantagem de extrair grandes quantidades de óleo da semente, em comparação à prensagem simples. O conteúdo de óleo residual na torta é usualmente menor que 1 %. A segurança em uma planta de extração é um fator de importância devido às grandes quantidades de solventes inflamáveis utilizados no processo (KENYON *et al.*, 1948). A extração por solventes orgânicos depende das propriedades físicas da solução óleo-solvente. Estas mudam consideravelmente com a concentração, aumentando as perdas de óleo e rendimento de extração. O rendimento aumenta usando-se solventes que possuam baixas viscosidades, altas densidades e altas tensões superficiais. Outros fatores que influenciam no rendimento da extração são a umidade e a espessura dos flocos. O rendimento da extração aumenta significativamente com a diminuição da espessura dos flocos e o aumento na quantidade de óleo residual é uma função exponencial do tempo de extração e da concentração da miscela. A umidade ideal da soja laminada para um processamento industrial de óleo está na faixa entre 9,5 e 10 % (OTHMER e JAATINEN, 1959).

A extração de oleaginosas com solventes orgânicos geralmente implica na remoção do material solúvel da fase sólida insolúvel por dissolução em um solvente líquido. Sementes de soja, como outras oleaginosas, necessitam de um pré-tratamento antes da recuperação do óleo. O pré-tratamento inclui operações como descascamento, quebra e laminação das sementes. *n*-hexano absoluto, um produto derivado do petróleo, tem sido usado extensivamente como solvente para extração de óleo de soja e de outras oleaginosas, devido à sua baixa temperatura de vaporização (ponto de bolha 63-69 °C), alta estabilidade, baixa corrosão, baixo efeito residual engordurado na torta e melhoramento de sabor e aroma nos produtos triturados. Álcool isopropílico é um eficiente e vantajoso solvente para a extração de soja e de outras oleaginosas como alternativa ao *n*-hexano. Os melhores resultados de separação do óleo de soja reportados por Seth *et al.* (2007) foram obtidos utilizando uma vazão de álcool isopropílico de 7,75 mL/min em um tempo de extração de 16 h ($25,4 \pm 0,2$ %).

Para Cheryan (2005) há alguns inconvenientes na tecnologia utilizada atualmente:

- Altas quantidades de energia são usadas: Após a extração do óleo com solvente (usualmente o hexano), a miscela óleo/solvente é então evaporada para separar o hexano do óleo. Este processo requer uma considerável quantidade de energia (aproximadamente 530 kJ/kg de óleo). Além disso, vapores explosivos nas plantas de extração criam problemas de segurança;
- Perda de óleo: Na etapa de refino, as adições de substâncias corrosivas para saponificação resultam em pequenas quantidades de sabões retendo algum óleo;
- Recursos naturais: Grandes quantidades de água e substâncias químicas são usadas;
- Efluentes: Grandes quantidades de efluentes contaminados são produzidas.

O pré-tratamento das sementes antes da extração tem uma influência na taxa de extração (KIRIAMITI *et al.*, 2001). O tamanho das partículas é uma das mais importantes variáveis no processo de extração de óleos vegetais, influenciando a quantidade de óleo extraída nas oleaginosas. O farelo é um material semelhante à farinha de arroz, sendo que alguns pesquisadores tentam extrair diretamente seu óleo, os quais causam inúmeros problemas devidos estes possuírem muitos finos. Com isso, o farelo de arroz precisa ser granulado ou peletizado para facilitar a extração (SAH *et al.*, 1983).

Lanças *et al.* (1995) utilizando um planejamento fatorial fracionário, estimaram a significância relativa dos efeitos das variáveis na extração do óleo de soja com *n*-pentano supercrítico. A eficiência da extração de óleos vegetais por fluidos supercríticos depende da temperatura, pressão, tamanho da partícula da amostra, tempo de contato entre o fluido extrator, conteúdo de óleo do material, habilidade do fluido penetrar o conteúdo de óleo na matéria e a solubilidade do óleo no fluido extrator. Os rendimentos das extrações do óleo de soja pelo método Soxhlet foi de 19,0 % e com pentano supercrítico 20,5 %. A melhor recuperação do produto obtido com pentano supercrítico foi devido às suas propriedades no estado supercrítico.

Estas propriedades aumentam a transferência de massa na matriz sólida e assim diminuem significativamente o tempo total de extração. Além disso, os óleos extraídos com pentano supercrítico exibem uma coloração escura intensa àqueles obtidos pela extração com o Soxhlet. A elevada intensidade na coloração observada nos resultados da extração com pentano supercrítico foi devido à elevada temperatura usada na extração (200 °C).

Gandhi *et al.* (2003) estudaram solventes alternativos para extração de óleo de soja. *n*-heptano, *n*-propanol, álcool isopropílico e etanol (puros), misturas entre os solventes (80:20 e 90:10) e água foram investigados. *n*-Heptano (99,0 %), *n*-propanol (98,5 %), álcool isopropílico (99,5 %) e etanol (99,0 %) foram igualmente efetivos na extração do óleo de soja quando comparados com o *n*-hexano (99,5%). Resultados entre 94,5 e 99,8 % foram obtidos para todas as condições experimentais em 10 h de extração utilizando o método Soxhlet.

2.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO GASES PRESSURIZADOS

Ao mesmo tempo em que se desenvolvia a indústria do petróleo, os processos de extração foram sendo concebidos baseados em seus derivados, como é o caso do hexano para a extração de oleaginosas. No entanto, as sucessivas crises do petróleo ao final do século passado, e a busca por solventes menos nocivos ao homem, assim como a urgência de processos menos dispendiosos, fizeram intensificar as pesquisas de fluidos supercríticos, sobretudo para a extração de produtos naturais (BOSS, 2000).

A literatura apresenta relatos de extrações de matérias oleaginosas utilizando fluidos supercríticos há mais de cem anos. Porém, somente a partir da década de 1960 o interesse da extração com fluidos supercríticos começou a ganhar importância com patentes de gases supercríticos na descafeinização de café, extração de lúpulo e tabaco. Dióxido de carbono, óxido nitroso e alguns compostos orgânicos como etano, propano e butano e os hidrocarbonetos halogenados, como o clorotrifluorometano têm sido empregados como fluidos supercríticos para a

extração de produtos naturais (MANGOLD, 1983). Os trabalhos de Reverchon (1997) e Reverchon e De Marco (2006) apresentam inúmeros relatos sobre a extração de produtos naturais utilizando fluidos supercríticos, sendo o detalhamento destes trabalhos inoportunos nesta revisão.

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

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

A principal característica dos fluidos supercríticos origina-se do fato de, nas proximidades do ponto crítico, altas compressibilidades podem ser alcançadas, tornando possível o controle do poder de solvatação do solvente, por manipulação de sua densidade. Este procedimento simplifica, sobremaneira, os processos de separações subseqüentes a extração (REZENDE, 1998).

O óleo de soja é o óleo com maior quantidade de plantas industriais mundialmente. Tal consumo desta óleo dá-se devido a sua maior disponibilidade em comparação a outras oleaginosas. Conseqüentemente, as plantas convencionais de extração a hexano têm grandes capacidades e podem operar vinte e quatro horas por dia. Ao contrário, para as plantas com CO₂ supercrítico, a operação contínua não é ainda viável em escala industrial. Os custos de implantação de uma planta é a maior desvantagem do processo com CO₂ supercrítico comparado com as plantas

tradicionais a hexano. Apesar disso, as constantes vantagens na utilização da tecnologia com CO₂ supercrítico reduzirá esta grande diferença. Possivelmente, futuras mudanças nos padrões de pureza do óleo de soja poderão futuramente encorajar a adoção da tecnologia com CO₂ supercrítico para este processamento (REVERCHON e OSSÉO, 1994).

Este tipo de solvente não causa impacto ambiental, pois não libera gases poluentes para o meio e não é tóxico, tendo em vista que o produto é alimentício. Para a produção somente de óleo este processo é, ainda, dispendioso, mas se a indústria além do óleo extrair produtos de alto valor agregado existentes na soja, o processo pode tornar-se viável (BOSS, 2000).

Como nas extrações com solventes orgânicos, a eficiência das extrações com CO₂ líquido e supercrítico é dependente da quantidade e do tempo de contato com as partículas. O rendimento em óleo é também influenciado pelo tamanho e pela estrutura física das partículas da semente (STAHL *et al.*, 1980).

O dióxido de carbono, entretanto, quando associado à co-solventes adequados, pode extrair os compostos que afetam a qualidade da torta resultante e do óleo, mas que por controles de temperatura e pressão (densidade) podem ser facilmente removidos do óleo extraído, valendo-se ainda da sua fácil recuperação dos sólidos extraídos (torta) (REZENDE, 1998).

Sparks *et al.* (2006) extraíram óleo de farelo de arroz utilizando CO₂ supercrítico e propano. Este óleo é usualmente separado do farelo de arroz pela extração por solventes, sendo o hexano o solvente mais utilizado. Uma alternativa ao hexano para a extração de óleos é o uso de gases pressurizados como o propano. O propano possui algumas vantagens em comparação ao hexano. Primeiramente, o propano é relativamente barato e não deixa resíduo tóxico no produto. Ainda, as pressões envolvidas na extração do óleo usando propano são menores em uma ordem de magnitude que as com CO₂ supercrítico. Alguns processos industriais já estão usando propano como solvente de extração. Devido à maior quantidade requerida de propano/kg de farelo de arroz o custo com a utilização do propano é maior comparado a uma planta utilizando do CO₂ supercrítico.

Friedrich e List (1982) extraíram óleo de soja com hexano e CO₂ supercrítico de 1 Kg de soja laminada. O rendimento total da extração do óleo com CO₂ supercrítico foi de 19,9 %, usando 20,4 kg de CO₂ e um tempo de 11 h (50° C e 344,7 bar). Este rendimento pode ser comparado à extração com hexano em um Soxhlet, que em um tempo de 5 h extraiu 20 % de óleo. A extração com CO₂ supercrítico deixa uma quantidade de óleo residual baixa na torta, 0,9 %. Estes resultados são significativamente maiores que os reportados por Stahl, Schütz e Mangold (1980) que conseguiram obter um rendimento de 16,4 % e um óleo residual de 3,1 %.

Na extração de óleo de algodão com CO₂ supercrítico, Bhattacharjee *et al.* (2007) obtiveram um rendimento de 43,16 % a 550 bar, 80 °C no tempo de 2 h de extração. Os autores afirmam que com o aumento na pressão, temperatura e tempo de extração leva um aumento no rendimento que poderia ser obtido.

A dificuldade em substituir a extração de óleos com solvente hexano pela extração com solventes supercríticos está na construção de equipamentos para operar em elevadas pressões e na ausência de dados operacionais que propiciem estudos mais apropriados de procedimentos que possam viabilizar economicamente o processo. Deste modo, restringe-se o processo de extração com solventes supercríticos à extração de substâncias com elevados valores agregados e em processos descontínuos com capacidade relativamente baixa, se comparada à do processo convencional com hexano (BOSS, 2000).

2.3 APLICAÇÕES DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANA NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

Uma membrana ideal para uso nas indústrias de processamento de óleos vegetais deve combinar as características de retenção com um alto fluxo de permeado e possuir uma longa estabilidade e durabilidade. No processamento de sistemas livres de solvente o principal problema é que, geralmente, o fluxo de permeado é muito baixo, devido à alta viscosidade dos óleos e gorduras.

Aumentando 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. A redução da viscosidade pelo aumento da temperatura pode aumentar o fluxo de permeado. No entanto, esta estratégia reduz uma das maiores vantagens da tecnologia com membranas sobre as técnicas de processamento tradicionais. Além disso, a estabilidade da membrana geralmente diminui com o aumento da temperatura (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

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

A partir do início do processo de filtração ocorre um acúmulo de solutos próximo à superfície da membrana, por transporte convectivo, onde parte do solvente é removido do fluido, o que ocasiona uma maior concentração de solutos na superfície da membrana em relação à da solução. Esse aumento da concentração de solutos na superfície da membrana é conhecido como polarização por concentração e é responsável pela diferença observada entre o fluxo de permeado final e inicial, comparando-se com o fluxo de solvente puro. Além disso, a formação da 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 de permeação. A colmatagem, 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 de 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 de fluxo de permeado. Entretanto, a utilização de pressões muito elevadas pode ocasionar a compactação da camada gel, aumentando a colmatagem da membrana (CHERYAN, 1986).

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

A evolução e expansão do uso da ultrafiltração em escala industrial tornou-se possível após o descobrimento de membranas poliméricas assimétricas, principalmente de acetato de celulose e polisulfonas aromáticas. Estas foram inicialmente desenvolvidas para dessalinização da água do mar por osmose reversa e depois utilizadas em diversas aplicações a partir de outros materiais poliméricos. Até o aparecimento dessas membranas assimétricas, existiam à disposição membranas poliméricas densas mais espessas para garantir a resistência mecânica e, portanto de baixo desempenho. O desenvolvimento de membranas conhecidas como membranas minerais ou inorgânicas, que são membranas assimétricas homogêneas ou compósitas, veio atender as necessidades de elevada resistência mecânica à pressão, alta resistência química e térmica (PETRUS, 1997).

As membranas de ultrafiltração e microfiltração 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 reversa, as diferenças nos coeficientes de difusão dos componentes através da membrana e a afinidade destes em relação ao material da membrana determinam a seletividade da mesma, consistindo em um fator adicional para a separação. (MULDER, 2000; CUPERUS e NIJHUIS, 1993). A nanofiltração é um processo com membrana cuja força motriz é a diferença de pressão e as membranas utilizadas possuem propriedades entre a osmose reversa e as de ultrafiltração. O desempenho das membranas de NF dependem 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 a 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 deveria combinar propriedades específicas como a alta retenção de óleo e o fluxo de permeado que é adequado a escala industrial, também como a resistência térmica, mecânica e química, compatíveis com o processo. A maior limitação para implantação da tecnologia de membranas na indústria de óleos vegetais é a pouca oferta de membranas, que sejam estáveis a hexano e outros solventes orgânicos (RIBEIRO *et al.*, 2006).

As aplicações em soluções aquosas tem sido o principal objetivo da indústria de membranas desde a década de 1960. Atualmente há inúmeros fabricantes produzindo dezenas de membranas para este mercado. Por outro lado, aplicações em soluções não-aquosas começaram a serem estudadas mais intensamente durante a década de 1990. Até hoje há poucas membranas estáveis a solventes e há poucas companhias produzindo-as (CHERYAN, 2005).

Contrastando com o processo de refino convencional, o processo com membranas pode ser conduzido a baixas temperaturas, preservando os componentes sensíveis ao calor do óleo de interesse tecnológico, como os antioxidantes naturais. Um produto mais estável e conseqüentemente de melhor qualidade pode ser obtido usando membranas (RIBEIRO *et al.*, 2008). Em particular, o uso de um sistema com membranas pode levar à redução das perdas de pressão e custos com recompressão (PATIL *et al.*, 2006).

A compreensão das interações polímero-solvente é um dos pontos-críticos para o desenvolvimento de materiais específicos para uma separação efetiva de solventes e para uma predição eficiente dos mecanismos de transporte. Sendo assim, Bhanushali *et al.* (2001) investigaram teoricamente e experimentalmente as interações entre os materiais das membranas poliméricas de nanofiltração e osmose

reversa (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) e da membrana.

2.3.1 Degomagem de Óleos

Existem vários trabalhos na literatura sobre degomagem e separação de constituintes de óleos vegetais utilizando a tecnologia de membranas. A maioria trata da degomagem de óleo de soja, visando à separação de misturas de óleo/hexano. Membranas poliméricas de UF e NF com diferentes diâmetros de poros e MWCO's já foram testadas. Membranas inorgânicas também são reportadas.

Para efeito de registro a Tabela 2.1 apresenta trabalhos reportados na literatura sobre a degomagem de óleos vegetais utilizando a tecnologia de membranas.

Tabela 2.1 Alguns trabalhos apresentados na literatura sobre degomagem de óleos vegetais.

Classe / material	Diâmetro de poro ou MWCO	Processo empregado	Referências
UF / PA e PSF	1 e 15 kDa	Degomagem óleo de algodão / hexano	Lin, Rhee e Köseoğlu (1997)
UF / PE	0,01, 0,02 e 0,03 μm	Degomagem óleo de soja e canola	Subramanian e Nakajima (1997)
MF / Inorgânica	0,02 mm	Degomagem óleo de soja / hexano	Wu e Lee (1999)
UF / PVDF, PES, PSF, PVF	6 a 22 kDa	Degomagem óleo de soja / hexano	Ochoa <i>et al.</i> (2001)

Tabela 2.1 Continuação.

Classe / material	Diâmetro de poro ou MWCO	Processo empregado	Referências
UF / PVDF	6 e 20 kDa	Degomagem óleo de soja / hexano	Pagliero <i>et al.</i> (2001)
UF, MF / PP	0,02 μm , 15 e 55 kDa	Degomagem óleo de soja e girassol	Koris e Vatai (2002)
MF / Inorgânica, PSF	0,01 μm e 100 kDa	Clarificação de óleo de soja	Alicieo <i>et al.</i> (2002)
MF, UF / PP, PTFE, Inorgânica	0,1 a 300 kDa	Clarificação de óleo de oliva	Bottino <i>et al.</i> (2004)
- / Silicone PSU 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 <i>et al.</i> (2004)
UF / PES	101,9 kDa	Separação óleo de soja / hexano	Moura <i>et al.</i> (2005)
MF / Inorgânica	0,01 μm	Degomagem de óleo de soja	Bei (2005)
NF / Inorgânica	20 e 100 nm	Degomagem de óleo de girassol	Koris e Vatai (2006)
UF / PES	4 e 9 kDa	Degomagem de óleo de girassol	García <i>et al.</i> (2006)
UF / Inorgânica	0,01 a 0,05 μm	Degomagem óleo de soja / hexano	Carvalho <i>et al.</i> (2006)
- / Silicone e PI	-	Degomagem de óleo de palma	Arora <i>et al.</i> (2006)
UF / Inorgânica	15 kDa	Degomagem de óleo de soja / hexano	Marenchino, Pagliero e Mattea (2006)
UF / PVDF	6000 $\pm$ 800 Da	Degomagem de óleo de soja e girassol	Pagliero <i>et al.</i> (2007)
MF / Inorgânica	0,01 μm	Degomagem de óleo de soja	Ribeiro <i>et al.</i> (2008)
MF / Inorgânica	0,05 μm	Degomagem de óleo de milho / hexano	Souza <i>et al.</i> (2008)

2.3.2 Recuperação de Solventes a Baixa e Alta Pressão

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 $2,1 \times 10^{12}$ kJ/ano podem ser economizados através de um sistema baseado na separação por membranas (KÖSEOĞLU *et al.*, 1990).

Na recuperação de CO₂ de óleos minerais pela tecnologia de membranas durante processos empregando fluidos supercríticos, Sarrade *et al.* (2002) usando membranas inorgânicas de 1,5 kDa apresentaram algumas considerações sobre este processo. Altos fluxos de CO₂ permeados são obtidos pela baixa viscosidade do CO₂ supercrítico e com o uso desta técnica, um bom controle do processo de extração/separação é demonstrado. A influência da PTM e da pressão de CO₂ indicam que um aumento na pressão de operação aumenta o fluxo; mas acima de 15 MPa o efeito não é significativo. A estabilização do fluxo em PTM acima de 0,2 MPa pode ser explicada devido à presença de aditivos e impurezas no óleo usado (polarização e *fouling*); mas a ocorrência de separação de fases devido à alta tensão de cisalhamento que se desenvolve na parede do poro constitui uma outra hipótese que não pode ser descartada.

Patil *et al.* (2006) usando membranas poliméricas de PA e PVA obtiveram para os dois tipos de membrana o mesmo comportamento para a permeação de CO₂. A permeação aumenta com um aumento na pressão de alimentação, e um máximo de permeação é observado quando o CO₂ começa a tornar-se supercrítico. No estado supercrítico, a permeação do CO₂ decresce vagarosamente. O mecanismo de transporte através das membranas pode ser descrito pela lei de Hagen-Poiseuille para fluxos viscosos.

Rodriguez *et al.* (2002) ultrafiltraram óleo mineral com CO₂ pressurizado usando membranas inorgânicas com MWCO de 50 e 300 kDa. Os resultados indicaram que um aumento na pressão de operação e na PTM aumentam o fluxo de óleo. O *fouling* observado ocorre somente quando se trabalha abaixo da pressão crítica do CO₂. Se o *fouling* é causado por bolhas de CO₂ bloqueadas nos poros, tais autores assumem que na ultrafiltração de óleo puro o CO₂ vai se solubilizar no óleo

e ocorre uma diminuição da resistência da membrana. Após 36 horas de filtração (60 °C, 100 bar sem CO₂ e PTM de 1 bar) a resistência da membrana diminui 30 %.

Stafie *et al.* (2004) sintetizaram membranas com MWCO de 30 e 50 kDa para verificar a separação de óleo de girassol e hexano. O efeito da 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 de fluxos devido ao inchamento da membrana. No entanto, o aumento do fluxo de *n*-hexano é bem maior que o aumento no fluxo de óleo o que resultou no aumento da retenção de óleo. Os resultados sugerem que o inchamento parece ser um dos parâmetros mais importantes que influenciam o transporte de hexano nas membranas compostas.

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

Anim-Mensah *et al.* (2001) recuperaram CO₂ 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 CO₂ líquido usando membranas cerâmicas de 0,02 µm e 1000 Da mostraram que é possível separar CO₂ líquido sem mudança de fase.

Kwiatkowski e Cheryan (2005) selecionaram três membranas 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/m²h foi observada nas permeações obtendo-se retenções de óleo maiores que 90 %.

Carlson *et al.* (2005) obtiveram decaimento de fluxo de CO₂ a zero após 120 minutos usando uma membrana SG (GE – Osmonics) na separação de D-limoneno de CO₂ supercrítico. Estes resultados indicam que um alto fator de retenção foi seguido de um irreversível entupimento da membrana por ocorrência do fenômeno de polarização da concentração. Mesmo após uma etapa de limpeza com puro CO₂ supercrítico nas mesmas condições experimentais o fluxo permaneceu zero.

A dificuldade em descrever o mecanismo de transporte, no caso de membranas poliméricas, é que as interações do material da membrana com os

solventes orgânicos aplicados podem 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 freqüentemente 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).

A maior etapa limitante no processamento com membranas é o *fouling*. O *fouling* é o declínio no fluxo de permeado com o tempo de operação. Problemas com *fouling* são as razões mais importantes da baixa aceitabilidade da tecnologia de membranas nas indústrias de óleos vegetais até hoje. O *fouling* acontece devido à acumulação 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 do *fouling* é a dificuldade em identificar o que obstrui os poros da membrana. Muitos autores atribuem o rápido declínio no fluxo visto no início do processo de filtração a polarização da concentração (ZEMAN e ZYDNEY, 1996). O *fouling* depende de parâmetros físicos e químicos como a concentração, pH, temperatura, forças iônicas e interações específicas (pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo) (MULDER, 2000).

Tarleton *et al.* (2005) mediram o inchamento em membranas de nanofiltração utilizando solventes. Observaram que solventes com valores de parâmetro de solubilidade (δ) na faixa de 14,3 – 15,3 MPa^{0,5}, uma expansão média da camada de PDMS aumenta de 148 para 169%. Na região de $\delta = 15,3 - 23,6$ MPa^{0,5}, a polaridade do solvente aumenta induzindo progressivamente menos inchamento da camada de PDMS e para *i*-propanol, a expansão média foi limitada a 14 %. Para valores de δ maiores que 23,6 MPa^{0,5}, o inchamento da membrana foi reduzido, apesar de valores absolutos confiáveis são difíceis de determinar. Os mesmos autores em trabalhos prévios, com sistemas de baixa polaridade, máximo fluxo de solvente e mínima retenção de soluto foram reportadas para membrana PAN/PDMS quando δ do solvente era similar ao δ do PDMS e seus dados sugerem uma relação destes dois parâmetros devido à propensão de inchamento na região de $\delta = 14,3 -$

18,2 MPa^{0,5}. Reportaram ainda, um aumento da retenção de soluto a elevadas pressões, e adotaram isso como ser indicativo do mecanismo de transporte difusivo da solução.

Geens *et al.* (2006) observaram que em membranas poliméricas e cerâmicas são susceptíveis 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.

Na separação de constituintes do óleo em solventes orgânicos usando membranas poliméricas, Koike *et al.* (2002) verificaram que três membranas de acetato de celulose (NTR-1698 Nitto Denko, SC-3000 Toray e DRC-97 Daicel) apresentaram melhores resultados que as outras membranas de PVA, PA, Aramid e Poliéter silicone poliamida composta estudadas em termos de seletividade e fluxo de permeado.

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

Na permeação de constituintes de óleos vegetais, 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 difusão da solução.

2.3.3 Condicionamento das Membranas

Segundo inúmeros pesquisadores, o pré-tratamento das 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); melhora do fluxo de permeado sem afetar significativamente a retenção (ARORA *et al.*, 2006 e 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 no solvente como a constante dielétrica, tamanho molecular, momento de dipolo e parâmetro de solubilidade de Hildebrand (MACHADO *et al.*, 1999).

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) enquanto que membranas hidrofóbicas tornam-se mais hidrofílicas.

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 similares

parâmetros de solubilidade e poucas pontes de hidrogênio poderiam romper a estrutura das membranas, de tal forma que uma drástica queda na resistência a transferência de massa.

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no que foi apresentado neste capítulo, pode-se observar que a extração de óleos com gases pressurizados é uma aplicação com potencial interesse industrial. Estudos sobre a utilização de *n*-butano pressurizado para extração de óleo de soja não são ainda disponíveis na literatura. Uma das principais características indesejáveis da utilização de fluidos pressurizados na extração de óleos pode estar na questão da 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 de óleos vegetais. Pode-se observar que até o momento os PSM têm sido investigados na separação de óleos diversos e CO₂ pressurizado, visando reaproveitar o solvente pressurizado sem a necessidade de recompressão do mesmo. 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. No entanto, estudos sobre aplicações dos PSM na separação de óleo de soja e *n*-butano pressurizado não foram encontrados na literatura, motivando a proposta do presente trabalho.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as descrições dos materiais utilizados, aparato experimental construído e os procedimentos adotados para obtenção dos dados experimentais de separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano utilizando membranas poliméricas comerciais de nano e ultrafiltração. Na sequência são apresentados alguns testes preliminares realizados na unidade experimental.

3.1 ESPECIFICAÇÕES DOS MATERIAIS

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

O óleo de soja refinado utilizado foi adquirido no comércio local (marca Soya, Bunge Alimentos SA, Lote: 0108).

As membranas foram adquiridas da GE – Osmonics e Dow sendo suas especificações apresentadas na Tabela 3.1. As membranas foram recebidas em embalagens plásticas, sem solvente.

Tabela 3.1 Especificações das membranas utilizadas neste trabalho.

Classe ^a	Fabricante	Polímero	Membrana	MWCO ^c ou Retenção	Faixa de pH (25°C)	Fluxo de água (L/m ² h / bar) ^d
NF	GE - Osmonics	Poliamida Composta	Sepa GE	1 kDa	2 - 11	30,6 / 27,6
NF	GE - Osmonics	Poliamida/ Polisulfona ^e	Sepa GH	1 kDa	2 - 11	34 / 10,3
NF	GE - Osmonics	Poliamida/ Polisulfona ^e	Sepa GK	2 kDa	2 - 11	28,9 / 5,2
UF	GE - Osmonics	Poliamida/ Polisulfona ^e	Sepa GM	4 kDa	2 - 11	34 / 2,8
UF	GE - Osmonics	PES ^b	Sepa PT	5 kDa	-	153 / 3,4
NF	DOW	Poliamida/ Polisulfona ^e	NF90	> 97 % MgSO ₄	2 - 11	-

^a UF: ultrafiltração; NF: nanofiltração.

^b PES: poliétersulfona.

^c MWCO: massa molar de corte.

^d Conforme especificações dos fabricantes.

^e Composição exata não informada.

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

As membranas eram cortadas em discos planos com área de 129,7 cm². O condicionamento era feito pela imersão das membranas em etanol por 12 h. Após cada condicionamento, montava-se o aparato (descrito na Seção 3.3) e mediam-se os fluxos de *n*-pentano (volumétrico) em aproximadamente 60 minutos a 5, 10 e 15 bar, antes e após os experimentos.

Todos os materiais, exceto as membranas, foram utilizados como recebidos, sem qualquer tratamento prévio e manuseados cuidadosamente devido a sua periculosidade (inflamabilidade e intoxicação). Os materiais utilizados foram armazenados em local apropriado para não sofrerem qualquer tipo de alteração por interferência de luz, calor ou umidade. A Tabela 3.2 apresenta alguns parâmetros físicos das substâncias utilizadas neste trabalho.

Tabela 3.2 Parâmetros físicos das substâncias utilizadas.

Substância	MM (g/mol)	Raio de Giração (Å)
Óleo de Soja	871,9 ^a	16,1 ^{d, e}
<i>n</i> -butano	58,124 ^b	2,889 ^c
Etanol	46,085 ^b	2,250 ^c
<i>n</i> -pentano	72,151 ^b	3,385 ^c

^a Ndiaye *et al.* (2006); ^b Reid *et al.* (1987); ^c Suárez-Iglesias *et al.* (2007); ^d Wu e Lee (1999);

^e Tamanho molecular.

3.2 DESCRIÇÕES DO APARATO EXPERIMENTAL

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

A Figura 3.1 apresenta o diagrama esquemático do aparato experimental construído, o qual consiste basicamente dos seguintes itens com suas respectivas funções:

- A)** Banho Ultratermostato (Marca Nova Ética, modelo 521/3D). Têm por finalidade manter a temperatura constante na bomba de seringa, evitando mudanças de densidade do *n*-butano;
- B)** Cilindro de *n*-butano (Marca White Martins Gases Industriais Ltda.). Armazena o *n*-butano empregado nos experimentos, capacidade 5 kg;
- C)** Bomba de Seringa (Marca Isco, Modelo 500D). Operada em modo vazão constante, foi utilizada para suprir à vazão de *n*-butano necessária a mistura óleo/solvente para que esta fique na razão 1:3 ou 1:1 (m/m) óleo/*n*-butano dependendo da condição experimental;

- D)** Bomba de Líquido (Marca Acuflo, Modelo Digital Series III). Esta foi utilizada para alimentar o óleo de soja no interior do módulo de separação. Esta opera a uma taxa constante de bombeamento (0,1 a 10 mL/min);
- E)** Frasco Graduado. Local onde fica armazenado o óleo de soja refinado para realização dos experimentos. Devido à viscosidade elevada do óleo, a bomba de líquido não conseguia, mesmo que programada, enviar o volume de óleo programado. Sendo este frasco necessário para se saber o real volume de óleo empregado nos experimentos;
- F)** Válvula Micrométrica Tipo Agulha (Marca HIP, Modelo 15-11AF1). Controla a vazão de alimentação de *n*-butano no interior do módulo. Esta válvula permite uma abertura gradual possibilitando uma regulagem fina de vazão com um bom controle desta variável;
- G)** Válvulas de uma via (*Check-Valve*) (Marca HIP, Modelo 15-41AF1-T). Estas válvulas somente permitem fluxo em um único sentido. São utilizadas nas alimentações de *n*-butano e óleo para impedir um refluxo tanto de solvente quanto de óleo para uma das bombas (líquido ou seringa);
- H)** Válvulas de Esfera (Marca Hy-Lok, Modelo THF-2N). São responsáveis pelo fechamento da linha de solvente que vai para bomba de seringa (**H1**) e, na etapa de pressurização do módulo, pela pressurização da parte inferior do mesmo (**H2**). Pelo fechamento da válvula **H1** evitava-se a sobre pressão na válvula do cilindro de *n*-butano e a com a abertura da válvula **H2** evitava-se incidentes com a membrana (rasgos e furos);
- I)** Indicadores Analógicos de Pressão (Marca Egipol). Possuem indicações de pressão entre 0 - 40 bar e 0 - 60 bar, respectivamente. Indicam as pressões na parte superior (retido) e inferior (permeado) do módulo;
- J)** Módulo de Separação com Membranas (Fabricado por Mecânica Industrial Perosa Ltda., Erechim, RS). O módulo é composto por duas

partes de aço inoxidável 316 com volume útil de aproximadamente 140 mL. Na Figura 3.1 pode ser visualizado o módulo de separação utilizado neste trabalho. O módulo possui três conexões superiores, sendo uma utilizada para conectar-se a alimentação do módulo, outra para conectar-se o indicador de pressão, e a que resta, utilizada para conexão da saída de retido. A parte inferior possui uma conexão utilizada como retirada de permeado. Tanto a parte superior quanto a inferior do módulo possuíam um anel de vedação de borracha buna, sendo estes responsáveis pela vedação do módulo impedindo vazamentos internos ou externos;

- K)** Válvulas Micrométricas Tipo Agulha (Marca Hoke, Modelo 1315G2Y). Estas válvulas eram responsáveis pelo controle de pressão na saída de permeado (**K2**), bem como na saída de retido (**K1**). A válvula **K2** serve também, para controlar a pressão transmembrana (PTM) no permeado;
- L)** Rotâmetros (Marca Applitech, Modelos 1900). Possuem vazões de 0,5 - 7 nL/h e 5 - 70nL/h, respectivamente. Utilizados para quantificar as vazões de *n*-butano livre¹ na saída de permeado e na saída de retido. Após as saídas dos rotâmetros, estes eram conectados a um sistema de exaustão para eliminação do gás para a atmosfera;
- M)** Frascos Coletores. Eram conectados às saídas de retido e permeado para armazenamento das amostras com a mistura óleo e *n*-butano.

No interior do módulo de separação era colocado um disco suporte de aço sinterizado, sendo este utilizado como suporte às membranas poliméricas, evitando problemas de rasgos ou furos devido à pressão (Fabricado por Brats Indústria e Comércio de Produtos Especiais Ltda., SP). Este disco possui diâmetro de poro médio de 5 µm e dimensões 150 x 10 mm (diâmetro x espessura).

Uma estufa a vácuo (Marca Quimis, modelo Q819V2) foi utilizada para dessecar os frascos vazios e após o término dos experimentos. Os frascos com

¹ Fluxo de *n*-butano livre é definido como sendo o fluxo de solvente que o rotâmetro consegue medir na saída de retido e/ou permeado após as válvulas **K** no módulo de separação com membranas.

amostras eram colocados no interior da estufa, previamente aquecida a 65 °C, com o intuito de evaporar todo o *n*-butano contido nas amostras, ficando somente o óleo para posterior pesagem após aproximadamente 15 horas.

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

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

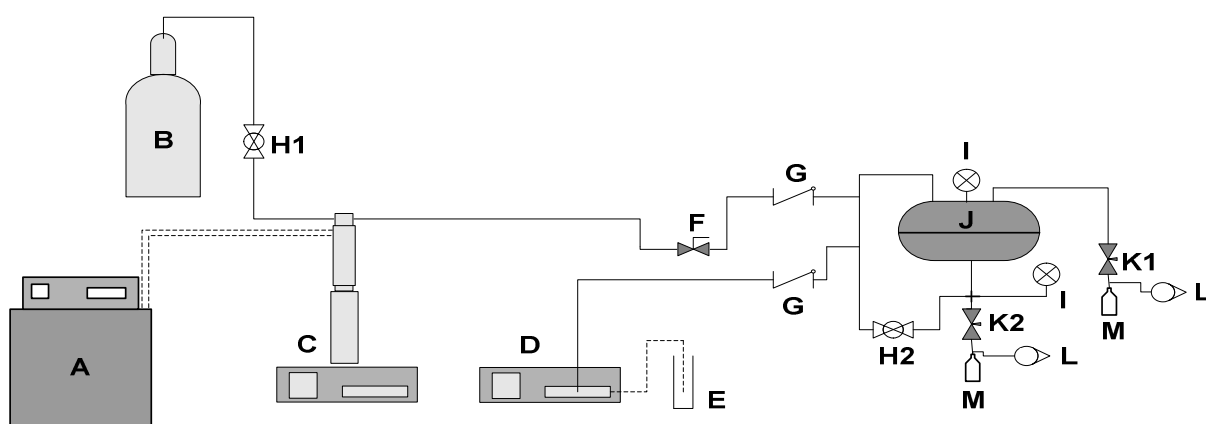


Figura 3.1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado.

Uma vista geral da unidade pode ser visualizada na Figura 3.2, enquanto a Figura 3.3 apresenta em detalhes o módulo de separação com membranas, com os indicadores de pressão e os rotâmetros junto ao sistema de exaustão.



Figura 3.2 Vista geral da unidade de separação com membranas.



Figura 3.3 Detalhe do módulo de separação com membranas, os rotômetros e os frascos coletores.

A Figura 3.4 apresenta as vistas interna e externa do módulo de separação com membranas e o disco suporte de aço sinterizado. A Figura 3.4 (a) mostra a parte superior do módulo apresentando em detalhes as conexões, uma utilizada para a mistura óleo/solvente, outra para conexão do indicador de pressão e outra para saída de permeado. A Figura 3.4 (b) apresenta a parte inferior do módulo mostrando em detalhes as estrias para condução da mistura óleo/solvente a saída de permeado e subsequentemente, a Figura 3.4 (c) mostra o disco suporte para as membranas poliméricas de aço sinterizado.

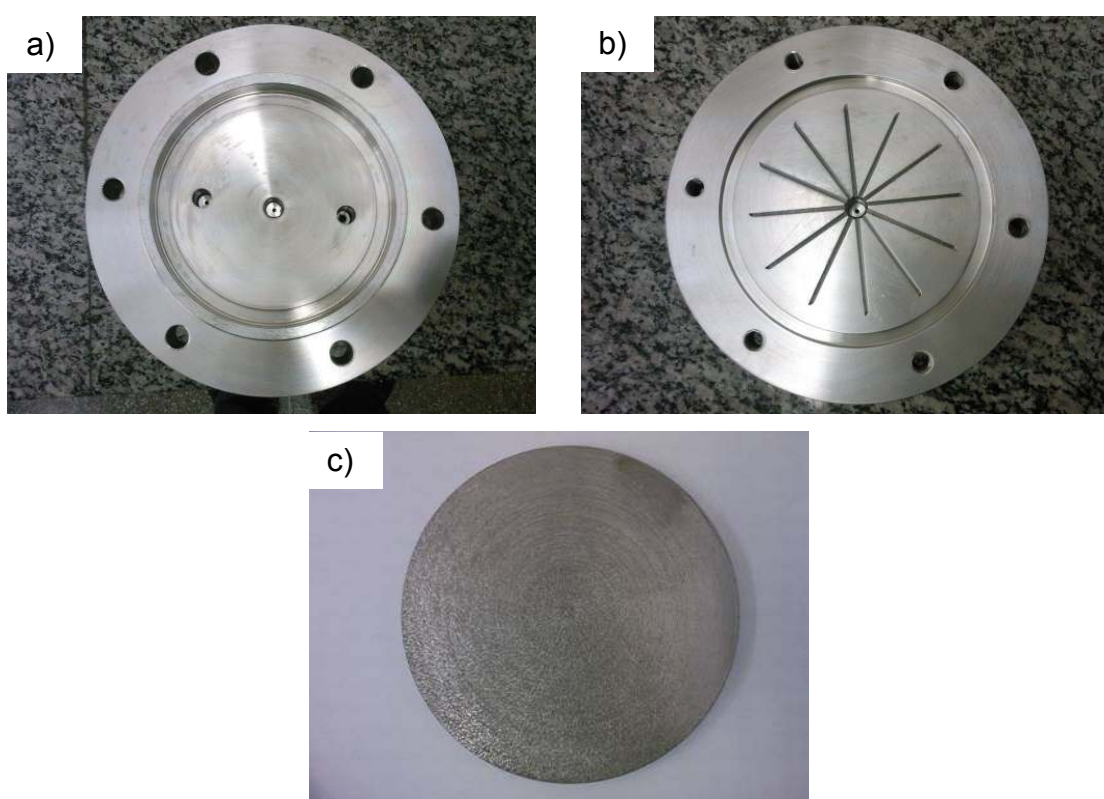


Figura 3.4 Vista interna do módulo. a) parte superior, b) parte inferior e c) disco suporte de aço sinterizado.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A unidade experimental utilizada neste trabalho possui uma configuração de passagem única (*single-pass configuration*). A alimentação é bombeada diretamente para a unidade de membrana e o retido (ou concentrado) é coletado ou alimentado

para uma subsequente etapa do processo. Este processo possui uma configuração simples e pode ser usado em processos contínuos ou em batelada (ZEMAN e ZYDNEY, 1996).

O procedimento experimental de separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano, utiliza o aparato experimental descrito no item 3.2 e inicia-se com o pré-tratamento da membrana.

Conforme já comentado anteriormente, o efeito do pré-tratamento das membranas sobre o fluxo de solvente foi investigado. Com base no resultados desta avaliação optou-se por realizar o condicionamento das membranas por imersão das mesmas em etanol por 12 h. A membrana pré-tratada foi ajustada na célula de permeação, o experimento iniciava-se com a estabilização da temperatura do banho ultratermostato, 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 (ANEXO A). Após cada condicionamento, montava-se o aparato e mediam-se os fluxos de *n*-pentano (volumétrico) e *n*-butano (rotâmetros) em aproximadamente 60 minutos a 5, 10 e 15 bar, antes e após os experimentos. As membranas eram cortadas em discos planos com área de 129,7 cm².

A montagem do módulo de separação inicia-se com a colocação do anel superior de vedação no sulco da parte superior do módulo (Figura 3.4 a). Após a colocação do anel superior a membrana era depositada sobre este e subsequente o disco suporte de aço sinterizado (Figura 3.4 c) sobre a membrana. Com a montagem da parte superior finalizada, colocava-se o anel de vedação inferior no sulco da parte inferior.

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

Com o módulo completamente montado, a bomba de seringa operando em modo vazão constante, a pressão do experimento selecionada e as válvulas **K**

fechadas inicia-se o carregamento do módulo com *n*-butano abrindo a válvula **F** lentamente para que a vazão de solvente não ultrapassasse 5 mL/min. A válvula **G** também se encontra aberta nesta etapa para pressurização homogênea dos dois lados do módulo. Maiores detalhes sobre estes procedimentos serão comentadas na próxima Seção.

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

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

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

O tempo necessário para troca de todo volume morto da célula foi determinado dividindo-se o volume morto da célula (140 mL) pela vazão de alimentação. Este tempo foi de aproximadamente 40 minutos para os experimentos realizados na razão óleo/*n*-butano 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 40 ou 60 minutos para se garantir a homogeneidade das amostras.

As retiradas de amostras nos experimentos foram feitas em intervalos de 10 minutos (1:3 m/m) e nos experimentos onde a razão óleo/*n*-butano era de 1:1 (m/m) em intervalos de 30 minutos. O fluxo de óleo foi calculado dividindo-se a massa de óleo (após a remoção de todo o *n*-butano) coletada no permeado pelo intervalo de tempo respectivo e pela área 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. Os fluxos de *n*-butano não serão apresentados, pois a vazão de *n*-butano medida

nos rotâmetros (saídas de retido e permeado após as válvulas **K1** e **K2**, portanto na fase gasosa) não corresponde à totalidade do *n*-butano que permeou ou que foi retido pela membrana. O sistema óleo/*n*-butano apresenta uma alta miscibilidade mesmo em pressão 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.

A Tabela 3.3 apresenta as condições experimentais usadas neste trabalho.

Tabela 3.3 Condições experimentais usadas neste trabalho.

Membrana	Razão Óleo/ <i>n</i> -butano (m/m)	Pressão (bar)	Pressão Transmembrana (bar)	Tempo de Experimento (min)
Sepa GE	1:3	10 – 25	5 e 10	60
Sepa GH	1:3	10 – 25	5 e 10	60
Sepa GK	1:3	10 – 25	5 e 10	60
Sepa GM	1:3 / 1:1	10 – 25	5 e 10/ 1	60 / 240
Sepa PT	1:3 / 1:1	10 – 25	1	60 / 240
NF90	1:3	10 – 25	5 e 10	60

Após a coleta, cada amostra era colocada em uma estufa a vácuo (65 °C) por 15 horas, para a evaporação de todo *n*-butano. Passado este tempo na estufa, as amostras eram resfriadas em dessecadores e então pesadas em uma balança digital.

Decorrido o tempo para os experimentos, conforme tabela acima, paravam-se 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 *n*-butano 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 saindo mais a mistura óleo/*n*-butano em nenhuma das saídas, iniciava-se o procedimento de limpeza do módulo. Esta era feita com auxílio da bomba de líquido, bombeando-se *n*-pentano em quantidades suficientes para que o módulo, membrana, válvulas, tubos e conexões e disco suporte estivessem completamente sem resíduos de óleo.

As membranas foram reutilizadas em todos os experimentos². Seu uso iniciava-se na pressão de 10 bar e ia-se aumentando 5 bar até chegar à condição final investigada neste trabalho (25 bar). As pressões transmembrana (PTM) estudadas foram 1, 5 e 10 bar para a maioria das membranas. Em alguns casos, a utilização de PTM maiores que 10 bar causava o rompimento de sua camada superficial.

3.3.1 Possíveis Problemas de Operação

Conforme mencionado na Seção 3.3, optou-se por não ultrapassar a vazão volumétrica de alimentação de *n*-butano em 5 mL/min devido rompimentos observados na camada superficial das membranas quando este limite de vazão era ultrapassado. Exemplos de rompimento são apresentados na Figura 3.5.

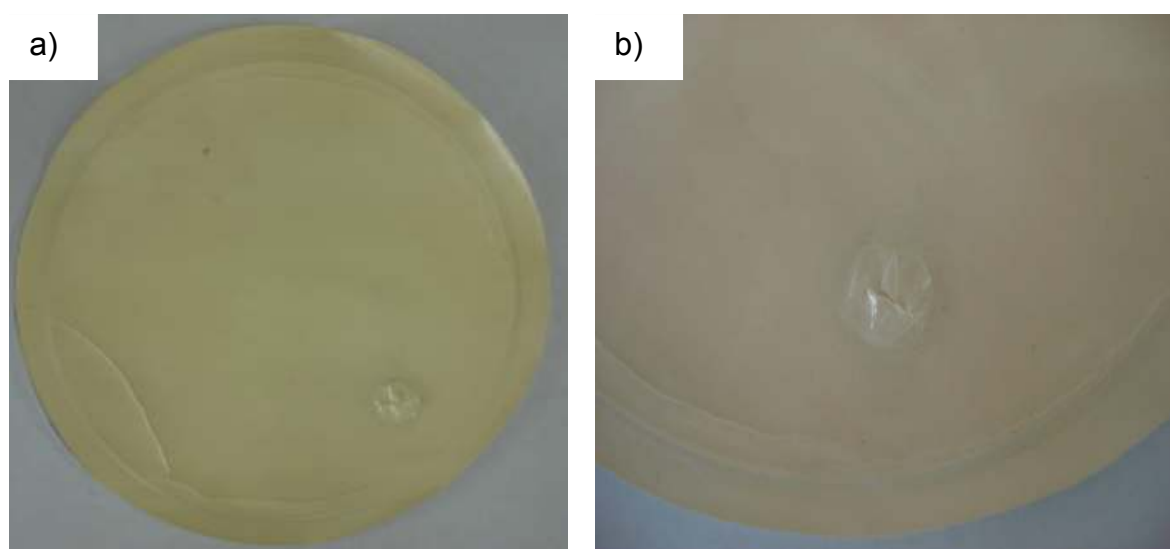


Figura 3.5 Rompimento na camada superficial de membranas poliméricas ultrapassando a vazão de *n*-butano em 5 mL/min na etapa de pressurização do módulo (a) e detalhe do rompimento da superfície (b).

² Um disco de membrana era usado nos sete experimentos sem troca a cada corrida experimental. A troca era realizada somente na duplicata do experimento, sempre respeitando a ordem crescente de aumento da pressão e da PTM para não ocorrer nenhum erro devido à condição experimental anterior.

O rompimento na camada superficial da membrana, mesmo que sendo o menor possível, implica na incapacidade de controle da pressão transmembrana (PTM), bem como a permeação preferencial de óleo e *n*-butano pelo local do rompimento, ocasionando erros na quantificação do fluxo de óleo e *n*-butano permeados. Este fato também ocorre devido a outros fatores como, por exemplo, pressões transmembrana muito elevadas (maiores que 10 bar).

A válvula **G** deve ficar aberta na etapa de pressurização do sistema, para não ocorrer sobre pressão na camada superficial, levando à compactação da membrana ou um possível rompimento das cadeias poliméricas. Com a válvula aberta há uma pressurização uniforme dos dois lados do módulo evitando este tipo de problemas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho investigou-se a separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano utilizando membranas poliméricas de ultra e nanofiltração. No total foram realizados 47 experimentos, em duplicata, sendo 39 experimentos na razão óleo/*n*-butano 1:3 (m/m) e 8 na razão 1:1 (m/m). Neste capítulo serão apresentados somente os valores médios dos fluxos de permeado e coeficiente de retenção.

Os dados experimentais de separação da mistura utilizando membranas são apresentados nas seções subseqüentes, mostrando os resultados do fluxo de óleo permeado x tempo, coeficientes de retenção e fluxo livre de *n*-butano permeado para ambas as razões óleo/*n*-butano estudadas.

4.1 TESTES PRELIMINARES

Nesta etapa do trabalho, foram realizados testes de condicionamento das membranas.

4.1.1 Condicionamento das Membranas

Conforme comentado anteriormente, alguns autores (RIBEIRO *et al.*, 2006; SUBRAMANIAN e NAKAJINA, 1997; KORIS e VATAI, 2002; PAGLIERO *et al.*, 2001; GARCÍA *et al.*, 2006; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2002; SHUKLA e CHERYAN, 2002) apresentam os benefícios do condicionamento de membranas na realização de seus trabalhos. Neste trabalho optou-se por utilizar o etanol e o *n*-pentano devido, respectivamente, à alta polaridade e a semelhança com o *n*-butano.

A membrana foi imersa em etanol por aproximadamente 15 horas. Decorrido este tempo, montava-se o aparato experimental e media-se o fluxo de etanol nas pressões transmembrana de 5, 10 e 15 bar com 30 minutos de teste para cada pressão.

A Tabela 4.1 apresenta o aumento do fluxo após o condicionamento da membrana nas pressões de 5 a 15 bar.

Tabela 4.1 Fluxos de etanol permeado antes e após o condicionamento da membrana Sepa GK.

Pressão transmembrana (bar)	Membrana sem condicionamento J_p (L/m ² h)	Membrana condicionada J_p (L/m ² h)	Aumento de fluxo (%)
5	2,63	6,14	133,33
10	8,77	13,15	50,00
15	10,52	20,17	91,67

Com os bons resultados no aumento de fluxo obtidos no teste de condicionamento da membrana Sepa GK, optou-se em fazer o condicionamento em todas as membranas utilizadas neste trabalho.

4.1.2 Avaliação de Fluxos Antes e Após os Experimentos

n-pentano foi o solvente modelo utilizado para as quantificações preliminares dos efeitos do *fouling* e polarização da concentração, devido à simplicidade de operação com o solvente que é líquido a temperatura ambiente e este possuir similaridades com o *n*-butano (Tabela 3.2). Um fluxo de *n*-pentano de 23,13 L/m²h foi obtido para a membrana de 4 kDa a 5 bar de PTM. O mesmo fluxo foi observado para a membrana de 5 kDa a 0,5 bar.

Os mesmos valores de fluxo foram obtidos antes (membrana limpa, sem utilização) e após a permeação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano. A recuperação total do fluxo de *n*-pentano após os experimentos mostra que as lavagens das membranas com *n*-pentano nos intervalos dos experimentos foi suficiente para efetiva limpeza das mesmas.

4.2 SELEÇÃO DAS MEMBRANAS

A revisão da literatura indicou que até o momento não foram realizados estudos sobre a separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano utilizando membranas. Desta forma, optou-se por utilizar trabalhos que apresentam

separações de óleos vegetais de solventes orgânicos e/ou gases pressurizados (principalmente CO₂) utilizando membranas, devido à similaridade destes processos com o proposto pelo presente trabalho.

Após o condicionamento das membranas, as medidas experimentais realizadas sempre se iniciaram da menor pressão de operação para as maiores, a fim de evitar problemas operacionais.

As membranas Sepa GE, Sepa GH, Sepa GK e NF90 não apresentaram permeação de óleo nem de *n*-butano nas condições de pressão de operação e pressão transmembrana (PTM) investigadas neste trabalho (dados não apresentados). Este fato pode estar relacionado à hidrofilicidade destas membranas, que pode ter dificultado a permeação da solução, ou até mesmo pela alta viscosidade da mistura óleo/*n*-butano (MOURA *et al*, 2007). Conseqüentemente, as membranas de ultrafiltração Sepa GM (4 kDa) e Sepa PT (5 kDa) foram escolhidas para as demais corridas experimentais.

4.3 ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos para a permeação de *n*-butano e retenção de óleo para a mistura óleo de soja refinado/*n*-butano utilizando as membranas poliméricas de 4 e 5 kDa.

A retenção de óleo (%) e fluxo de óleo (J_P óleo de soja) para todas as corridas experimentais em 60 minutos de permeação são listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Retenção de óleo e fluxos permeados de óleo de soja para as corridas experimentais em 60 minutos de permeação.

Razão óleo de soja/ <i>n</i> -butano = 1:3 (m/m)				
Membrana	Pressão de alimentação (bar)	Pressão transmembrana (bar)	Retenção de óleo (%)	J _p óleo de soja (g/m ² h)
4 kDa	10	5	98,3	42,1
	15	5	98,7	30,0
		10	99,0	28,8
	20	5	98,6	29,3
		10	99,1	26,1
	25	5	98,5	35,7
5 kDa	10	10	97,6	76,4
		1	53,5	1.469,4
	15	1	69,6	961,4
	20	1	72,2	876,4
	25	1	66,9	1.022,3
Razão óleo de soja/ <i>n</i> -butano = 1:1 (m/m)				
4 kDa	10	1	52,8	1.633,0
	15	1	60,0	1.389,2
	20	1	68,7	1.142,9
	25	1	91,8	307,5
5 kDa	10	1	80,7	678,4
	15	1	71,6	963,2
	20	1	63,2	1.253,6
	25	1	54,8	1.682,5

Observa-se que um aumento na PTM em geral levou a uma pequena mudança no fluxo de permeado e retenção para a membrana de 4 kDa. Para a membrana de 5 kDa não foi possível trabalhar com PTM maiores de 1 bar. As variações do fluxo em função da PTM é provavelmente resultado de dois efeitos opostos. Um aumento na diferença de pressão aumenta a compressão da membrana, polarização da concentração e os mecanismos do *fouling*, causando uma diminuição no fluxo e um aumento da retenção (SARRADE *et al.*, 2001). Por outro lado, altas PTM causam um aumento no fluxo devido ao aumento da força motriz, conforme previsto pela Lei de Darcy (RODRIGUEZ *et al.*, 2002).

A pressão de alimentação exerceu um efeito negativo para o fluxo de óleo na razão de alimentação óleo/*n*-butano de 1:3 (m/m). Este comportamento pode ser relacionado à curva de coexistência no equilíbrio de fases do sistema óleo/*n*-butano (NDIAYE *et al.*, 2006). Quando há um decréscimo na pressão de alimentação a uma razão mássica constante de óleo/*n*-butano, o sistema se aproxima da curva de coexistência. Assim, o fluido é mais compressível e pode se vaporizar mais facilmente dentro dos poros da membrana, reduzindo sua viscosidade, causando um aumento de fluxo quando comparado a experimentos com altas pressões.

Quando a razão mássica entre o óleo vegetal e o solvente comprimido era aumentada, um aumento nos fluxos de óleo e *n*-butano é observado, junto com um decréscimo na retenção. Este comportamento é típico de plastificação da membrana pelo óleo. Quando a matriz da membrana é totalmente embebida pelo óleo, há um aumento na mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas. Isto pode causar um alargamento efetivo no diâmetro de poro e conseqüentemente, um aumento no coeficiente de difusão dos solutos na membrana e em sua permeabilidade (DAMLE e KOROS, 2003).

As mudanças no fluxo de óleo com o tempo para a membrana de 4 kDa são apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2. Uma diminuição no fluxo entre 3,3 e 33,8 % foi observada no decorrer dos experimentos para as razões óleo/butano estudadas. Embora as razões óleo/*n*-butano e tempo de experimento sejam diferentes para as Figuras acima mencionadas, observa-se uma grande diferença nos fluxos de óleo permeado para as diferentes razões estudadas. Usualmente, a extensão do decaimento depende de inúmeros fatores como a natureza da membrana, a concentração de alimentação, temperatura, fluxo de alimentação (OCHOA *et al.*, 2001).

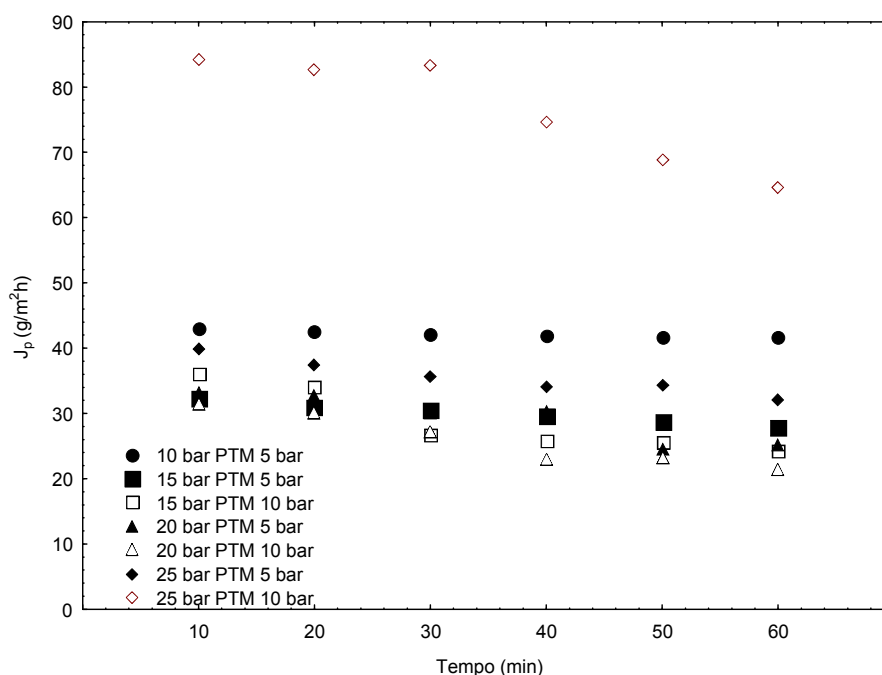


Figura 4.1 Fluxos de óleo para membrana de 4 kDa: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:3 (m/m).

O decaimento do fluxo de óleo e solvente com o tempo na permeação de misturas contendo óleo/CO₂ através de membranas tem sido reportado em outros estudos (MOURA *et al.*, 2007; BAKER, 2004). Esta queda está relacionada com a polarização da concentração e *fouling*. Deve-se também considerar a compactação da membrana, que leva à redução do diâmetro de poros aumentando a resistência da membrana, principalmente quando se utiliza altas PTM.

De acordo com Marshall e Daufin (1995), o declínio no fluxo de permeado durante o processo de UF ocorre em três etapas. Nos primeiros minutos ocorre uma rápida diminuição no fluxo devido à polarização da concentração. Em seguida, ocorre uma etapa intermediária, conhecida como *fouling* e posteriormente tem-se uma terceira etapa, denominada consolidação do *fouling*, que apresenta uma lenta diminuição do fluxo.

Sabe-se que o fluxo de 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 determinadas condições restritas, o aumento da pressão ou da temperatura ocasiona aumento de fluxo de permeado. Entretanto, a utilização de elevadas

pressões pode ocasionar a compactação da camada de polarização aumentando a incrustação (*fouling*) da membrana (CHERYAN,1986).

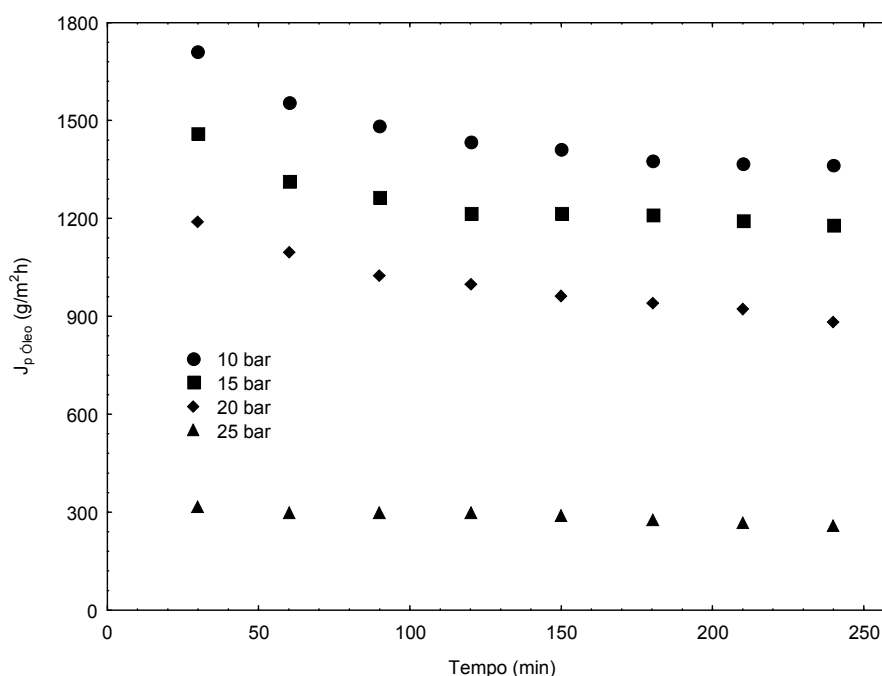


Figura 4.2 Fluxos de óleo para membrana de 4 kDa e PTM 1 bar: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:1 (m/m).

O efeito de compactação da membrana também pode ser considerado, o que poderia ter efeito na redução do diâmetro de poro da membrana, principalmente quando se usa altos valores de PTM. Um aumento na retenção de óleo como uma função da PTM e tempo de processo é também reportado. Isto pode ser atribuído ao bloqueio dos poros da membrana (*fouling*), assim aumentado sua seletividade. Os efeitos do *fouling* não podem ser completamente evitados, mas reduzidos através do uso de membranas com MWCO adequadas e características de hidrofobicidade/hidrofiliicidade adequadas para a separação. A utilização das melhores condições operacionais como temperatura, pressão e fluxo tangencial devem ser também considerados. Estas condições devem ser exigidas adequadamente para aperfeiçoar o processo, especialmente nas aplicações em larga escala (SARMENTO *et al.*, 2004).

Os resultados de retenção de óleo para a membrana de 4 kDa são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4. Similarmente aos resultados de fluxo, os

resultados de retenção mudam com o tempo, devido à polarização da concentração e ao *fouling*. O melhor resultado de retenção foi a 25 bar para a razão óleo/butano 1:1 (m/m) e para a razão 1:3 (m/m) uma pequena oscilação nos valores de retenção foi observada, variando entre 98,3 e 99,2 %, nas condições experimentais investigadas.

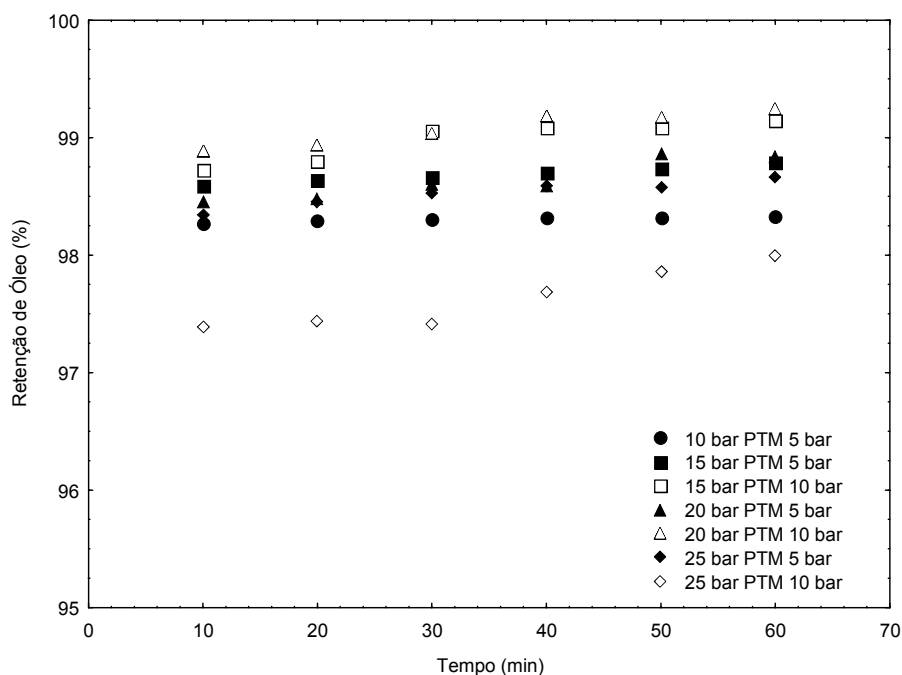


Figura 4.3 Retenção de óleo para a membrana de 4 kDa: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:3 (m/m).

Como discutido anteriormente, as baixas pressões de alimentação podem eventualmente levar a um maior fluxo devido às separações de fases nos poros da membrana. Altas pressões podem conduzir a um aumento na densidade da mistura, mudando a retenção. A mudança de escala para a Figura 4.3 foi simplesmente realizada para fins de melhor visualização das curvas de retenção de óleo em suas respectivas PTM.

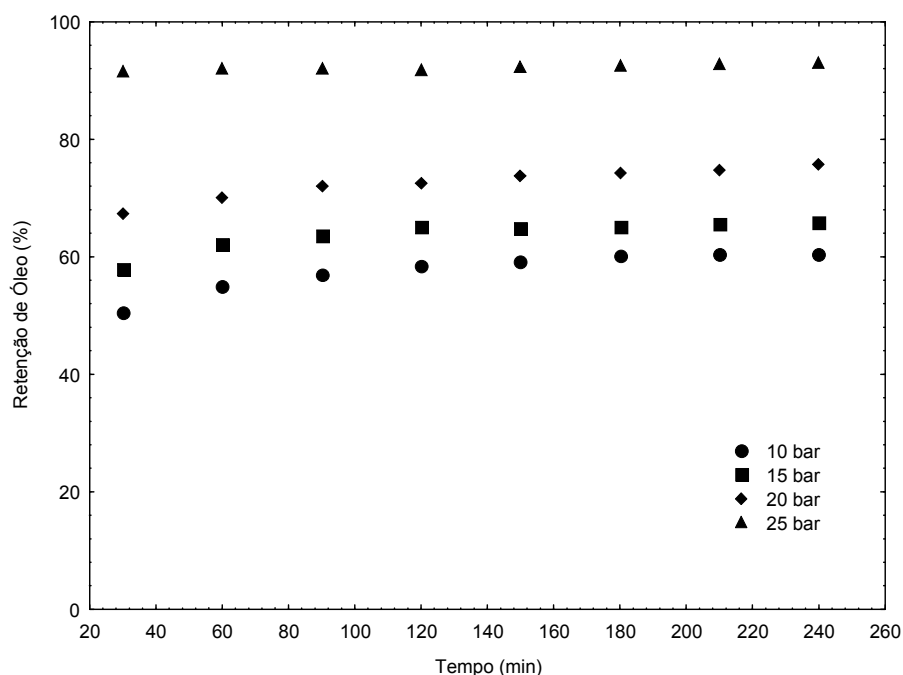


Figura 4.4 Retenção de óleo para a membrana de 4 kDa e PTM de 1 bar: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:1 (m/m).

Os fluxos de óleo obtidos para a membrana de 5 kDa são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6. Estes fluxos foram até 30 vezes maiores do que os obtidos com a membrana de 4 kDa. Este comportamento era esperado, pois esta membrana possuiu maior diâmetro médio de poros. Neste caso, uma diminuição do fluxo ao longo do tempo também é observada, com uma queda de fluxo entre 2,4 e 20,4 % para ambas as razões de óleo/*n*-butano investigadas. Pode-se notar que o aumento na pressão de operação causou um aumento no fluxo para a razão óleo/*n*-butano 1:1 (m/m). Estes resultados estão de acordo com outros estudos usando *n*-hexano como solvente (MARENCHINO *et al.*, 2006; ARORA *et al.*, 2006; ALICIEO *et al.*, 2002; RIBEIRO *et al.*, 2006). Para a razão 1:3 (m/m), ocorre uma discrepância nos valores de fluxo em comparação à razão 1:1. O aumento da pressão até 20 bar causou uma diminuição do fluxo, possivelmente devido ao efeito da maior densidade da mistura e menor compressibilidade, causada pela proximidade da curva de coexistência, como comentado anteriormente. O aumento da pressão de operação para 25 bar levou a um maior fluxo para esta membrana. Este fato ainda necessita

maior estudo para verificação se este comportamento pode estar relacionado a efeitos de plastificação da membrana.

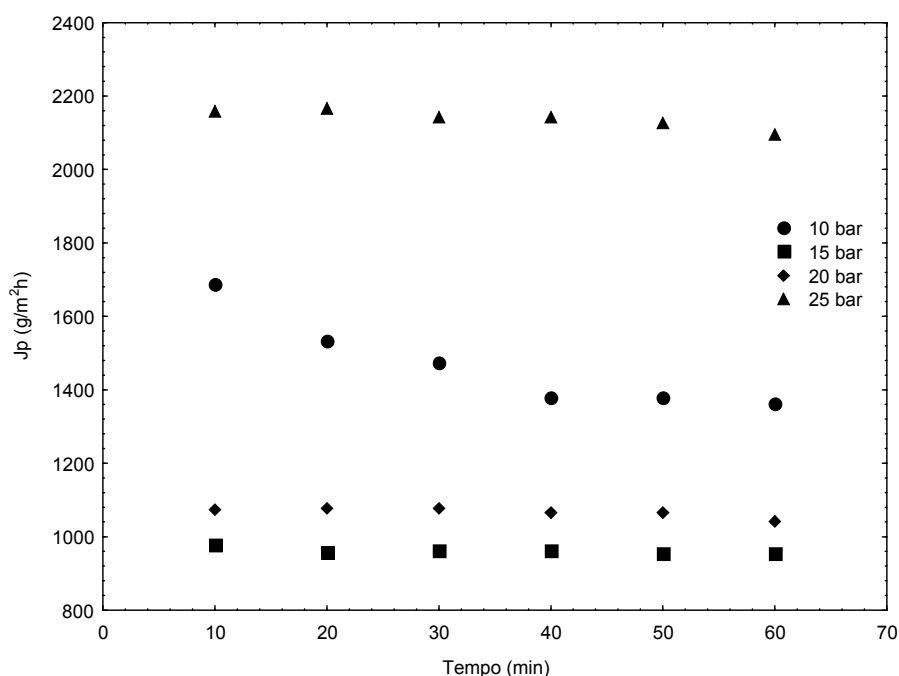


Figura 4.5 Fluxos de óleo para membrana de 5 kDa e PTM 1 bar: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:3 (m/m).

A queda do fluxo é menor a altas pressões de alimentação. Este fato possivelmente está relacionado à proximidade com a curva de coexistência, como comentado anteriormente. Em altas pressões o fluido é menos compressível e a separação de fases dentro dos poros é improvável de ocorrer. Desta forma, o fluxo é menor e os efeitos de polarização da concentração da membrana e o *fouling* da membrana são menos notados.

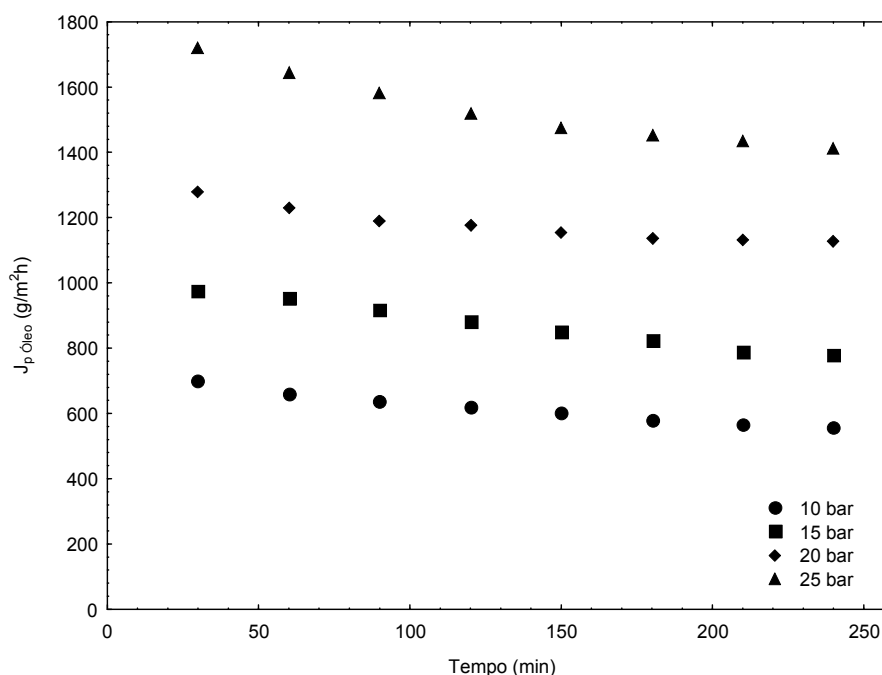


Figura 4.6 Fluxos de óleo para membrana de 5 kDa e PTM 1 bar: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:1 (m/m).

Carlson *et al.* (2005) obtiveram grandes quedas de fluxo de CO₂ quando usaram uma membrana SG (97 % de retenção de NaCl, GE – Osmonics, USA) na separação de D-limoneno por CO₂ supercrítico. Estes resultados indicam que altos fatores de retenção foram seguidos por um irreversível entupimento da membrana e da ocorrência do fenômeno de polarização da concentração. Mesmo após uma etapa de limpeza com CO₂ supercrítico puro nas mesmas condições operacionais, o fluxo de CO₂ manteve-se próximo a zero.

As retenções de óleo ao longo do tempo de permeação para a membrana de 5 kDa são apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8. Como observado na Tabela 4.3, as retenções de óleo para esta membrana foram menores que para a membrana de 4 kDa. Este resultado pode ser diretamente associado ao seu maior diâmetro médio de poros. Mais uma vez, um ligeiro aumento na retenção é observado ao longo do tempo, devido à polarização da concentração e ao *fouling*.

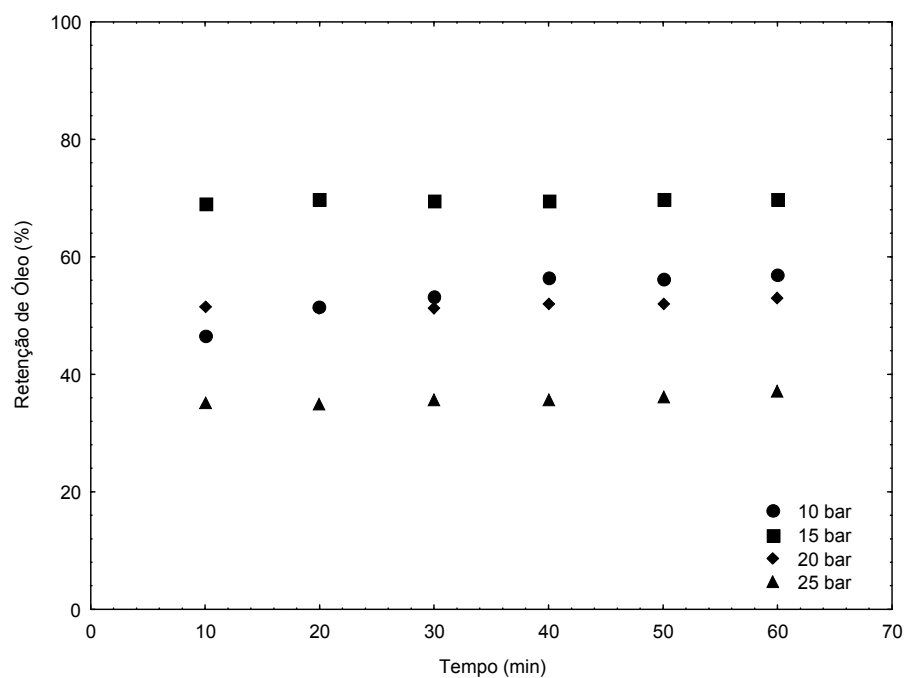


Figura 4.7 Retenção de óleo para a membrana de 5 kDa: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:3 (m/m).

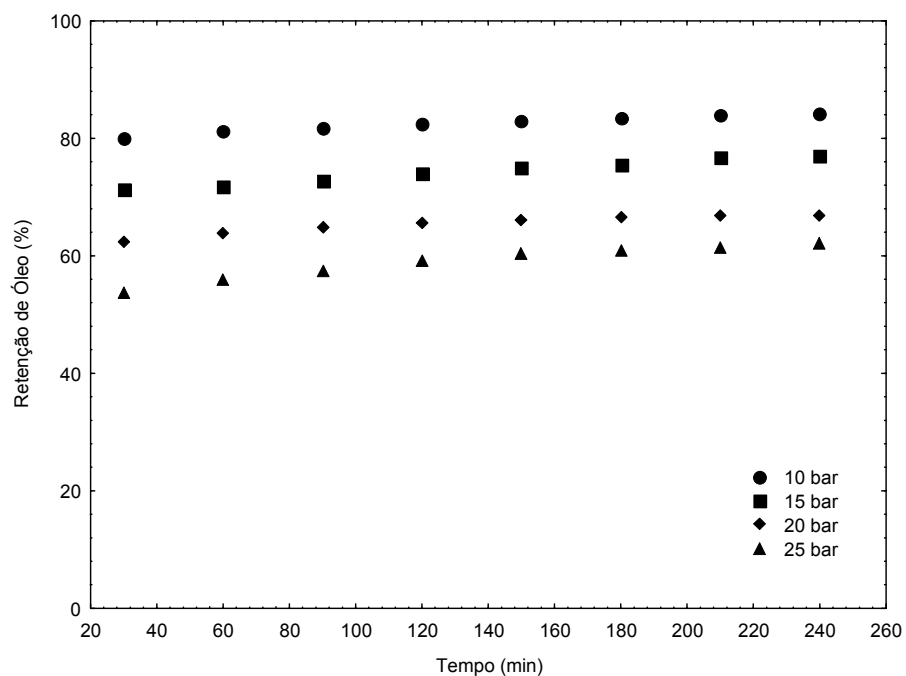


Figura 4.8 Retenção de óleo para a membrana de 5 kDa e PTM de 1bar: razão óleo/*n*-butano na alimentação de 1:1 (m/m).

O comportamento diferente das duas membranas observado neste trabalho pode estar supostamente relacionado com o material da membrana. Membranas poliméricas em contato com solventes orgânicos tendem a inchar e perder suas capacidades de separação. Quando ocorre o inchamento, as propriedades de transporte são difíceis de estabelecer (PATIL *et al.*, 2006). O transporte também é afetado por outros parâmetros como a tensão superficial e o parâmetro de solubilidade do solvente permeado (MACHADO *et al.*, 1999).

4.4 FOTOMICROGRAFIAS DAS MEMBRANAS

Na Figura 4.9 são apresentadas as fotomicrografias das membranas, cujos resultados de permeação são apresentados na Tabela 4.2.

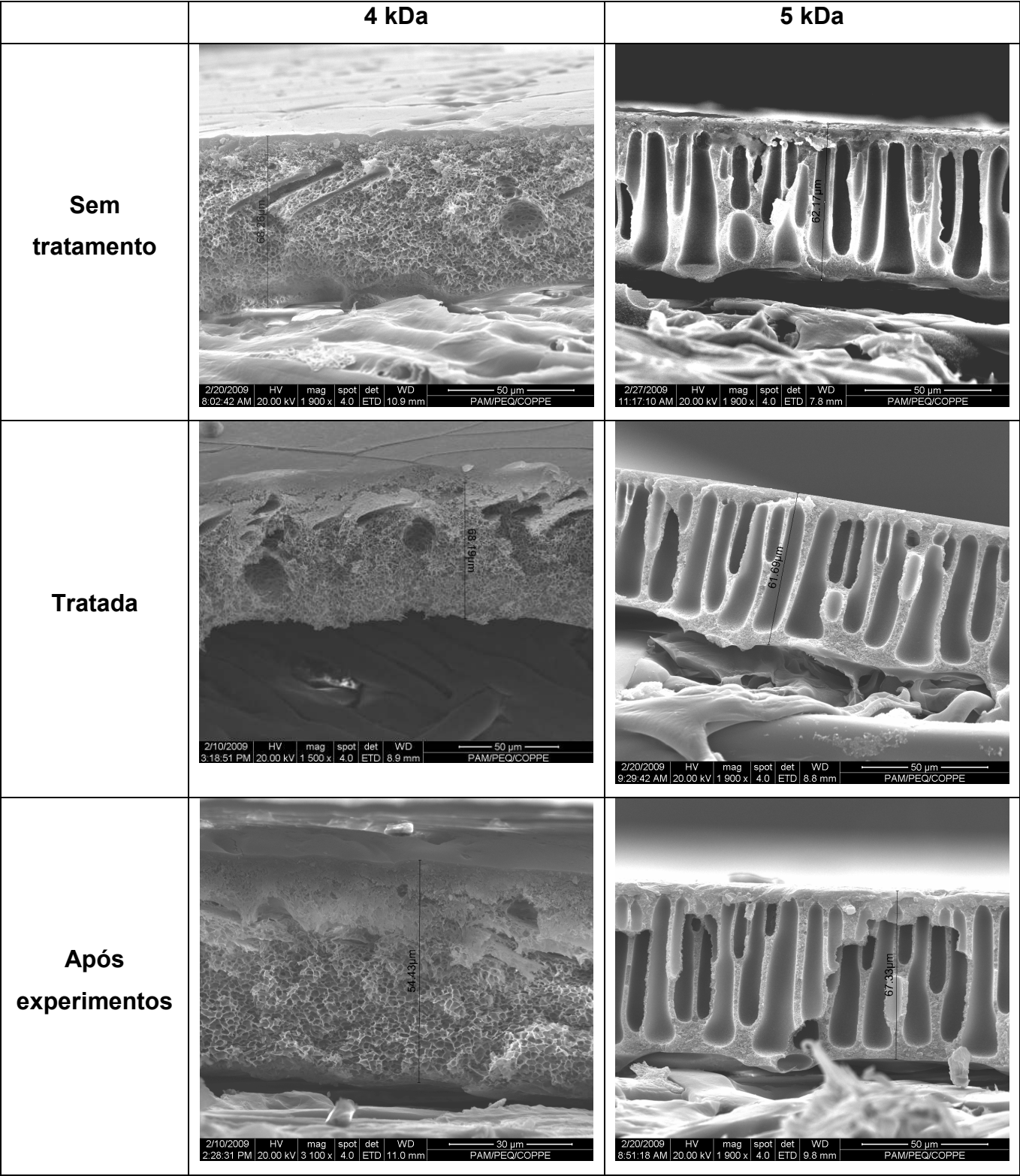


Figura 4.9 Fotomicrografias das membranas de 4 e 5 kDa antes e após as permeações de óleo/*n*-butano.

Observa-se que a morfologia destas duas membranas são bastante distintas. A membranas de 5 kDa apresenta grande ocorrência de macrovazios na sua subcamda, o que contribui para diminuir a resistência a permeação.

É interessante notar que não se podem visualizar mudanças na estrutura das membranas quando se compara a seção transversal antes e após o tratamento com solvente e a permeação da mistura óleo/*n*-butano.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

A separação da mistura óleo de soja refinado/*n*-butano utilizando membranas poliméricas de nano e ultrafiltração foi estudada neste trabalho. Os dados de separação foram medidos empregando um módulo de separação com membranas operado em modo contínuo com fluxo tangencial.

No que diz respeito à metodologia experimental e ao procedimento adotado, conclui-se que estes apresentaram excelente aplicação para a obtenção de dados experimentais de separação desta mistura óleo/solvente, ressaltando-se a simplicidade de operação da unidade e seu custo relativamente baixo de construção.

Os resultados experimentais obtidos apresentaram comportamentos variados para ambas as membranas, tanto para os fluxos de permeado quanto para o coeficiente de retenção. As membranas NF90 e as Sepa GH, GE e GK não apresentaram permeação nas condições experimentais estudadas. Para as outras duas membranas, Sepa GM e PT, coeficientes de retenção de óleo entre 52,8 e 99,1%, mostrando o potencial de aplicação desta tecnologia na separação e reaproveitamento de *n*-butano, sem utilizar a expansão e recompressão do gás, no processo de extração de óleo de soja utilizando *n*-butano pressurizado.

De modo geral, os resultados reportados neste trabalho demonstraram a existência de um comportamento muito complexo para as membranas estudadas, sendo que o comportamento dos fluxos e retenção de óleo variam de maneira expressiva em função da composição da mistura e da membrana utilizada. Desta forma, estes resultados possuem um grande valor no que diz respeito à aplicação desta tecnologia para uma possível aplicação industrial.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- 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;
- Realizar experimentos 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;
- Realizar a modelagem matemática dos dados experimentais obtidos, buscando prever o comportamento deste sistema, criando uma ferramenta suporte para diversos trabalhos nesta área;
- Acoplar outros módulos de separação em série, com diferentes membranas, para verificação da eficiência do processo;
- Acoplar uma unidade de extração de óleos em escala bancada ao módulo de separação com membranas para verificar a eficiência das separações;
- Realizar testes utilizando óleo de soja não refinado, visando avaliar como esta tecnologia vai se comportar no caso real.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Complexo Soja - Estatística Mensal Ano Safra 2007/08. Disponível em: <http://www.abiove.com.br>. Acessado em Agosto de 2008.
- ALICIO, 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.
- ANIM-MENSAH, A. R., PHOTINON, K., BODDU, A., ILIAS, S. Membrane-based Separation for Recovery of Liquid CO₂ 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.
- ARORA, S., MANJULA, S., KRISHNA, A. G. G., SUBRAMANIAN, R. Membrane Processing of Crude Palm Oil. *Desalination*, v. 191, p. 454 – 466, 2006.
- BAKER, R. W. Membrane Technology and Applications. England: John Wiley & Sons, Ltd. Second Edition, 2004.
- 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.
- 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.
- BHATTACHARJEE, P., SINGHAL, R. S., TIWARI, S. R. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cottonseed Oil. *Journal of Food Engineering*, v. 79, p. 892 - 898, 2007.
- BOSS, E. A. Análise do Desempenho de Plantas de Extração de Convencionais e de Processos Supercríticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 105 f., 2000.

- 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.
- BREDESON, D. K. Mechanical Oil Extraction. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 60, n. 2, p. 211 - 213, 1983.
- BURLISON, W. L. The Soybean: A Plant Immigrant Makes Good. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 28, n. 7, p. 772 – 777, 1936.
- CARLSON, L. H. C., BOLZAN, A., MACHADO, R. A. F. Separation of α -Limonene from Supercritical CO₂ 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.
- CARVALHO, C. C. Degomagem de Miscela de Óleo Bruto de Soja Utilizando Membranas de Ultrafiltração sob Diversas Condições de Pressão e Velocidade. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 84 f, 2007.
- CHERYAN, M. Ultrafiltration Handbook. Lancaster: Technomic Publishing Company. p. 375, 1986.
- CHERYAN, M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Lancaster: Technomic Publishing Company, Illinois, 1998.
- CHERYAN, M. Membrane Technology in the Vegetable Oil Industry. *Membrane Technology*. p. 5 - 7, 2005.
- CHRISTENSEN, P. L. Solvent Extraction: Recent Developments. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 60, n. 2, p. 214 - 215, 1983.
- CUPERUS, F. P.; NIJHUIS, H. H. Applications of Membrane Technology to Food Processing. *Trends in Food Science & Technology*, v. 7, p. 277 - 282, 1993.

DAMLE, S., KOROS W. J. Permeation Equipment for High-Pressure Gas Separation Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 25, p. 6389 – 6395, 2003.

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.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Soja em Números (Safrá 2006/2007). Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br>. Acessado em Novembro de 2008.

ERICKSON, D. R., WIEDERMANN, L. H. Soybean Oil: Modern Processing and Utilization. Informative of American Soybean Association. Champaign, v.2, n.3, 1991.

FRIEDRICH, J. P., LIST, G. R. Characterization of Soybean Oil Extracted by Supercritical Carbon Dioxide and Hexane. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 30, p. 192 - 193, 1982.

GANDHI, A. P., JOSHI, K. C., JHA, K., PARIHAR, V. S., SRIVASTAV, D. C., RAGHUNADH, P., KAWALKAR, J., JAIN, S. K., TRIPATHI, R. N. Studies on Alternative Solvents for the Extraction of Oil-I Soybean. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 38, p. 369–375, 2003.

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. Modelling of Solute Transport in Non-aqueous Nanofiltration. *Journal of Membrane Scienc.*, v. 281, p. 139 - 148, 2006.

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

- 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.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acessado em Agosto de 2008.
- JOHNSON, L. A., LUSAS, E. W. Comparison of Alternative Solvents for Oils Extraction. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 60, n. 2, p. 229 - 242, 1983.
- KENYON, R. L., KRUSE, N. F., CLARK, S. P. Solvent Extraction of Oil from Soybeans: A Staff-Industry Collaborative Report... *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 40, n. 2, p. 186 – 194, 1948.
- KIRIAMITI, H. K., RASCOL, E., MARTY, A., CONDORET, J. S. Extraction Rates of Oil from High Oleic Sunflower Seeds with Supercritical Carbon Dioxide. *Chemical Engineering and Process*, v. 41, p. 711 – 718, 2001.
- KOIKE, S., SUBRAMANIAN, R., NABETANI, H., NAKAJIMA, M. Separation of Oil Constituent in Organic Solvents Using Polymeric Membranes. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 79, n. 9, p. 937 - 942, 2002.
- KORIS, A., VATAI, G. Dry Degumming of Vegetable Oils by Membrane Filtration. *Desalination*, v. 148, p. 149 - 153, 2002.
- KORIS, A., MARKI, E. Ceramic Ultrafiltration Membranes for Non-solvent Vegetable Oil Degumming (Phospholipid Removal). *Desalination*, v. 200, p. 537- 539, 2006.
- 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, n. 4, 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, n. 5, p. 315 - 322, 1990.

- 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.
- LANÇAS, F. M., QUEIROZ, M. E. C., SILVA, I. C. E. Simplex Optimization of Extraction of Soybean Oil by Supercritical Pentane. *Chromatographia*, v. 40, n. 7/8, p. 421 - 424, 1995.
- 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.
- LIN, L., KÖSEOĞLU, S. Membrane Processing of Fats and Oils. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. Sixth Edition, Six Volume, 2005.
- LIST, G. R., KING, J. W., JOHNSON, J. H., WARNER, K., MOUNTS, T. L. Supercritical CO₂ Degumming and Physical Refining of Soybean Oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 70, n. 5, p. 473 - 476, 1993.
- LIU, K. Expanding Soybean Food Utilization. Institute of Food Technologists. Chicago, v.54, n.7, p.46 - 58, 2000.
- 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.
- MADRID, A., CENZANO, I., VICENTE, J. M. Manual de Aceites y Grasas Comestibles. Madrid: Ediciones Calle Almansa, 1ª edición, 1997.
- MANGOLG, H. K. Liquefied Gases and Supercritical Fluids in Oilseed Extraction. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 60, n. 2, p. 226 - 228, 1983.
- MARENCHINO, R., PAGLIERO, C., MATTEA, M. Vegetable Oil Degumming Using Inorganic Membranes. *Desalination*, v. 200, p. 562 - 564, 2006.
- MARSHALL, A. D., DAUFIN, G. Fouling and Cleaning in Pressure Driven Membrane Processes. International Dairy Federation. Brussels. p. 8 - 35, 1995

- 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 SCCO₂ and Membrane Process. *Journal of Membrane Science*, v. 299, p. 138 – 145, 2007.
- MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, Second Edition, 2000.
- NDIAYE, P.M., FRANCESCHI, E., OLIVEIRA, D., DARIVA, C., TAVARES, F. W., OLIVEIRA, J. V. Phase Behavior of Soybean Oil, Castor Oil and their Fatty Acid Ethyl Esters in Carbon Dioxide at High Pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 37, p. 29 – 37, 2006.
- OCHOA, N., PAGLIERO, C., MARCHESE, J., MATTEA, M. Ultrafiltration of Vegetable Oils Degumming by Polimeric Membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 22-23, p. 417 - 422, 2001.
- OTHMER, D. F., JAATINEN, W. A. Extraction of Soybeans: Mechanisms with Various Solvents. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 51, n. 4, p. 543 – 546, 1959.
- PAGLIERO, C., OCHOA, N., MARCHESE, J., MATTEA, M. Degumming of Crude Soybean Oil by Ultrafiltration Using Polimeric Membranes. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 78, n. 8, p. 793 - 796, 2001.
- 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.
- 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.

- PETRUS, J. C. C. Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Sucos de Frutas. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 127 f, 1997.
- PORTER, M. C. Handbook of Industrial Membrane Technology. New Jersey: Noyes Publications, Reprint Edition, 1990.
- RAMAN, L. P., CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N. Deacidification of Soybean Oil by Membrane Technology. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 73, n. 2, p. 219 – 224, 1996.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, 1987.
- REVERCHON, E., OSSÉO, L. S. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 71, n. 9, p. 1007 - 1012, 1994.
- REVERCHON, E. Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Essential Oils and Related Products. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 10, p. 1 – 37, 1997.
- REVERCHON, E., DE MARCO, I. Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Natural Matter. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 38, p. 146 – 166, 2006.
- REZENDE, D. F. Estudo Exploratório da Aplicabilidade dos Meios Supercríticos para a Extração e o Processamento de Óleos Vegetais com Ênfase em Controle Aplicado a Unidade Extratora. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 174 f., 1998.
- RIBEIRO, A. P. B., MOURA, J. M. L. N., GONÇALVES, L. A. G., PETRUS, J. C. C., VIOTTO, L. A. Solvent Recovery from Soybean Oil/Hexane Miscella by Polymeric Membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 282, p. 328 – 336, 2006.
- RIBEIRO, A. P. B., BEI, N., GONÇALVES, L. A. G., PETRUS, J. C. C., VIOTTO, L. A. The Optimization of Soybean Oil Degumming on a Pilot Plant Scale Using Ceramic Membrane. *Journal of Food Engineering*, v. 87, p. 514 – 521, 2008.

- 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 CO₂. *Desalination*, v. 144, p. 173 - 178, 2002.
- SAH, A.; AGRAWAL, B. K. D.; SHUKLA, L. S. Influence of Pellet Size on Extraction Rate of Rice Bran Oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 60, n. 2, p. 465, 1983.
- SARAVANAN, M., BHOSLE, B. M., SUBRAMANIAN, R. Processing Hexane-oil Miscella Using a Nonporous Polymeric Composite Membrane. *Journal of Food Engineering*, v. 74, p. 529 – 535, 2006.
- SARMENTO, L. A. V., SPRICIGO, C. T., PETRUS, J. C. C., CARLSON, L. H. C., MACHADO, R. A. F. Performance of Reverse Osmosis Membranes in the Separation of Supercritical CO₂ and Essential Oils. *Journal of Membrane Science*, v. 237, p. 71 – 76, 2004.
- SARRADE, S., SCHRIVE, L., GOURGOUILLON, D., RIOS, G. M. Enhanced Filtration of Organic Viscous Liquids by Supercritical CO₂ Addition and Fluidification. Application to Used Oil Regeneration. *Separation and Purification Technology*, v. 25, p. 315 – 321, 2001.
- SARRADE, S., GUIZARD, C., RIOS, G. M. Membrane Technology and Supercritical Fluids: Chemical Engineering for Coupled Process. *Desalination*, v. 144, p. 137 – 142, 2002.
- SETH, S.; AGRAWAL, Y. C.; GHOSH, P. K.; JAYAS, D. S.; SINGH, B. P. N. Oil Extraction Rates of Soya Bean Using Isopropyl Alcohol as Solvent. *Biosystems Engineering*, v. 97, p. 209 - 217, 2007.
- SHUKLA, R., CHERYAN, M. Performance of Ultrafiltration Membranes in Ethanol-Water Solutions: Effect of Membrane Conditioning. *Journal of Membrane Science*, v. 198, p. 75 – 85, 2002.
- SILVA, P., HAN, S., LIVINGSTON, A. G. Solvent Transport in Inorganic Solvent Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 262, p. 49 – 59, 2005.
- 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. Dry 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 Hexane-Solute Systems through Tailor-Made Composite Membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 228, p. 103 - 116, 2004.
- STAHL, E., SCHUTZ, E., MANGOLD, H. K. Extraction of Seed Oils with Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, v. 28, n. 6, p. 1153 - 1157, 1980.
- 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.
- 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., 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.
- 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.
- TARLETON, E. S., ROBINSON, J. P., SMITH, S. J., NA, J. J. W. New Experimental Measurements of Solvent Induced Swelling in Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 261, p. 129 - 135, 2005.
- TSUI, E., CHERYAN, M. Characteristics of Nanofiltration Membranes in Aqueous Ethanol. *Journal of Membrane Science*, v. 237, p. 61 - 69, 2004.

USDA - United States Department of Agriculture. Oilseeds: World Market and Trade Archives. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov>. Acesso em Agosto de 2008.

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.

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.

YOSHIMUNE, M., OHNISHI, R., OKUHARA, T. Control of Pore Size and Shape Selective Catalysis of Pt-promoted Acidic Alkaline Salts of Dodecatungstophosphoric Acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 75, n. 1 - 2, p. 33 – 39, 2004.

ZEMAN, L. J., ZYDNEY, A. L. Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.

ZILLER, S. *et al.* Grasas y Aceites Alimentarios. Zaragoza (España): ACRIBIA, 7ª edición, 1996.

ANEXO A – Medidas de Densidades e Viscosidade

Este apêndice 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-Brost-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.

Tabela A1 Densidades do *n*-Butano (g/cm³)*.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade (g/cm ³)
5	5	0,59632
5	10	0,59713
5	15	0,59792
5	20	0,59871
5	25	0,59948

* 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:

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

Onde:

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

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

$$P v = Z R T$$

$$Z = 1 + \frac{B P}{R T}$$

$$\rho \equiv \frac{1}{v} \equiv \frac{g \text{ mol}}{cm^3}$$

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

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

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

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).

Tabela A2 Densidades do Óleo de Soja (g/cm³)*.

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão (g/cm ³)
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

* 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 (°C)	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 (LV DV – III+);

ANEXO B – Resultados Experimentais

A seguir são apresentados todos os pontos experimentais obtidos para as membranas utilizadas neste trabalho. Como os fluxos de permeado para as membranas NF 90, Sepa GE, GH e GK, como forma muito baixos, os resultados referentes a estas membranas não serão apresentados.

Sepa GM (4 kDa)

Tabela B1 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) – Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,695	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,62	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	5,8383	0,0981	43,0113	98,27
20	6,0646	0,0971	42,5729	98,29
30	5,7571	0,0958	42,0029	98,31
40	5,3453	0,0955	41,8713	98,32
50	5,3156	0,0952	41,7398	98,32
60	5,0567	0,0949	41,6083	98,33

Tabela B2 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) – Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,695	T ambiente (° C):	20,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,77	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	5,9362	0,6046	265,0829	91,42
20	6,0053	0,5839	256,0071	91,72
30	6,0903	0,5772	253,0695	91,81
40	6,1226	0,5858	256,8401	91,69
50	5,9718	0,5953	261,0053	91,55
60	6,1281	0,5796	254,1218	91,78

Tabela B3 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,690	T ambiente (° C):	21,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,57	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	6,5268	0,0737	32,31328	98,59
20	5,8539	0,0706	30,9541	98,64
30	5,0798	0,0695	30,47181	98,67
40	4,8368	0,0676	29,63877	98,70
50	4,3941	0,0656	28,76189	98,74
60	4,0466	0,0633	27,75347	98,79

Tabela B4 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) – Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,921	T ambiente (° C):	22,5	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,83	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	5,6719	0,9423	413,1452	87,70
20	5,9465	0,8943	392,0999	88,33
30	6,2817	0,8871	388,9431	88,42
40	6,3483	0,883	387,1455	88,48
50	6,3896	0,8822	386,7947	88,49
60	6,3589	0,9198	403,2802	87,99

Tabela B5 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,690	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,70	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	6,8854	0,0821	35,9962	98,72
20	6,7919	0,0776	34,02321	98,79
30	6,1746	0,0608	26,65736	99,06
40	6,1352	0,0591	25,91200	99,08
50	5,2931	0,0587	25,73663	99,09
60	5,3403	0,0552	24,20207	99,14

Tabela B6 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) – Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,921	T ambiente (° C):	22,5	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,87	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	6,1128	0,7468	327,4295	90,63
20	6,3754	0,7973	349,5709	89,99
30	6,4716	0,8718	382,2349	89,06
40	6,5297	0,9293	407,4454	88,34
50	6,6266	0,9509	416,9158	88,07
60	6,6831	0,9543	418,4065	88,02

Tabela B7 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,681	T ambiente (° C):	23,5	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,53	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	5,0293	0,0758	33,2340	98,45
20	4,8827	0,0747	32,7517	98,48
30	4,7472	0,0686	30,0772	98,60
40	4,6634	0,0689	30,2088	98,59
50	4,5963	0,0558	24,4651	98,86
60	4,3338	0,0572	25,0789	98,83

Tabela B8 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,916	T ambiente (° C):	23,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,75	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	4,9347	0,7073	310,111	89,74
20	5,2672	0,8051	352,9908	88,32
30	5,439	0,8966	393,1083	87,00
40	5,5242	0,9421	413,0575	86,34
50	5,6608	0,9818	430,4637	85,76
60	5,6436	0,9852	431,9544	85,71

Tabela B9 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,686	T ambiente (° C):	22,5	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,7	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	5,2236	0,0719	31,5241	98,88
20	5,5559	0,0684	29,9895	98,94
30	6,0632	0,0618	27,0958	99,04
40	6,2636	0,0526	23,0621	99,18
50	6,1941	0,053	23,2375	99,18
60	5,9904	0,0489	21,4399	99,24

Tabela B10 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,916	T ambiente (° C):	22,5	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,77	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	5,0979	0,8965	393,0645	87,28
20	5,4537	1,1622	509,5589	83,51
30	5,428	1,2063	528,8942	82,89
40	5,3559	1,2436	545,2482	82,36
50	5,4346	1,2551	550,2903	82,19
60	5,3891	1,2661	555,1131	82,04

Tabela B11 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,681	T ambiente (° C):	22	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,6	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	7,0994	0,0912	39,9860	98,35
20	6,08	0,0855	37,4869	98,45
30	5,2082	0,0814	35,6893	98,52
40	4,9288	0,078	34,1986	98,59
50	4,84	0,0785	34,4178	98,58
60	4,6762	0,0734	32,1817	98,67

Tabela B12 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 5 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,911	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,77	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J_p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	6,2657	0,4656	215,411	93,39
20	6,1092	0,4931	228,1339	93,00
30	6,2176	0,5012	231,8814	92,89
40	6,2436	0,5109	236,3691	92,75
50	6,3011	0,5242	242,5224	92,56
60	6,2796	0,5219	241,4583	92,60

Tabela B13 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,681	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,8	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	6,712	0,192	84,1811	97,39
20	6,784	0,1887	82,7343	97,43
30	6,8124	0,1898	83,2166	97,42
40	6,8471	0,1701	74,5792	97,69
50	7,061	0,157	68,8356	97,87
60	6,9205	0,1476	64,7142	97,99

Tabela B14 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 10 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,911	T ambiente (° C):	21,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,77	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	5,6199	0,5179	227,0698	92,65
20	5,8084	0,5337	233,9972	92,43
30	5,9734	0,5682	249,1235	91,94
40	6,094	0,5823	255,3056	91,74
50	6,1167	0,6087	266,8805	91,36
60	6,1709	0,6207	272,1418	91,19

Tabela B15 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m).

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	1,232	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,81	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
30	8,4172	11,0839	1709,331	50,54
60	10,1941	10,0943	1556,717	54,96
90	11,326	9,6278	1484,775	57,04
120	12,192	9,2943	1433,343	58,53
150	12,7788	9,1557	1411,969	59,15
180	13,0727	8,9252	1376,422	60,17
210	13,1981	8,8797	1369,405	60,38
240	13,2723	8,8492	1364,701	60,51

Tabela B16 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m).

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	1,230	T ambiente (° C):	23,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,82	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
30	8,6724	9,4797	1461,935	57,92
60	11,2282	8,537	1316,554	62,10
90	12,4786	8,2012	1264,768	63,59
120	13,5902	7,8873	1216,359	64,98
150	13,8405	7,8982	1218,04	64,94
180	13,9672	7,8712	1213,876	65,06
210	14,2605	7,7429	1194,09	65,63
240	14,3348	7,6646	1182,015	65,97

Tabela B17 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m).

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	1,229	T ambiente (° C):	21,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,86	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
30	10,8013	7,7278	1191,762	67,36
60	13,3673	7,0943	1094,065	70,03
90	14,7608	6,635	1023,233	71,97
120	15,4623	6,4794	999,2366	72,63
150	15,996	6,237	961,8543	73,66
180	16,4044	6,1032	941,22	74,22
210	16,724	5,993	924,2253	74,69
240	16,8411	5,732	883,9745	75,79

Tabela B18 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m).

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	1,227	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,88	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
30	20,0061	2,0396	314,5419	91,59
60	20,8035	1,9479	300,4002	91,97
90	20,9632	1,9477	300,3694	91,97
120	20,8258	1,9494	300,6315	91,96
150	20,8883	1,8857	290,8079	92,22
180	21,0468	1,8052	278,3934	92,56
210	21,2959	1,7311	266,9658	92,86
240	21,5729	1,6824	259,4555	93,06

Sepa PT (5 kDa)

Tabela B19 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,926	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,78	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	2,6646	3,8499	1687,963	46,54
20	3,3107	3,4994	1534,289	51,41
30	3,5757	3,3625	1474,266	53,31
40	3,8483	3,1398	1376,624	56,40
50	3,8726	3,1479	1380,176	56,29
60	3,9139	3,1088	1363,033	56,83

Tabela B20 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,695	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,83	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	3,7406	3,2456	1423,012	57,64
20	3,9574	3,3245	1457,605	56,61
30	4,1606	3,2619	1430,158	57,43
40	4,2318	3,2394	1420,293	57,72
50	4,2903	3,1942	1400,476	58,31
60	4,0302	3,1936	1400,213	58,32

Tabela B21 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,921	T ambiente (° C):	22,5	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,78	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	4,2679	2,2295	977,5095	69,04
20	4,5324	2,1828	957,0342	69,69
30	4,6968	2,1945	962,164	69,53
40	4,7883	2,1954	962,5586	69,52
50	4,8479	2,1743	953,3074	69,81
60	4,7588	2,18	955,8065	69,73

Tabela B22 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,690	T ambiente (° C):	21,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,8	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	4,7705	2,3412	1026,484	68,17
20	4,7877	2,286	1002,282	68,92
30	4,9675	2,283	1000,966	68,96
40	5,1588	2,2947	1006,096	68,80
50	4,9411	2,2529	987,7691	69,37
60	4,5706	2,2546	988,5144	69,35

Tabela B23 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,686	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,55	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	3,0394	2,4526	1075,326	51,50
20	3,1927	2,4603	1078,702	51,35
30	2,9901	2,4598	1078,483	51,36
40	2,8425	2,4288	1064,891	51,97
50	2,5468	2,4293	1065,11	51,96
60	2,4035	2,3774	1042,355	52,99

Tabela B24 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,916	T ambiente (° C):	22,5	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,78	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	4,4752	1,9701	863,7773	72,64
20	4,668	2,0858	914,5052	71,04
30	4,7816	2,1171	928,2285	70,60
40	4,9316	2,0354	892,4076	71,74
50	5,1108	1,9392	850,2294	73,07
60	5,1606	1,8462	809,4541	74,37

Tabela B25 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 1.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,911	T ambiente (° C):	21,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,78	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	1,8591	4,6647	2158,135	35,23
20	2,0874	4,6838	2166,971	34,96
30	2,174	4,633	2143,469	35,67
40	2,2101	4,6341	2143,977	35,66
50	2,2459	4,5985	2127,507	36,15
60	2,127	4,5259	2093,918	37,16

Tabela B26 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 1 bar na Razão 1:3 (m/m) - Ensaio 2.

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	3,681	T ambiente (° C):	21,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,77	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
10	4,7091	2,2116	969,6614	68,62
20	4,6038	2,3353	1023,897	66,87
30	4,4932	2,3547	1032,403	66,59
40	4,4629	2,3583	1033,981	66,54
50	4,3653	2,3729	1040,382	66,34
60	4,2458	2,3577	1033,718	66,55

Tabela B27 – Resultados Experimentais a 10 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m).

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	1,232	T ambiente (° C):	21,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,83	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
30	13,1854	4,5324	698,9752	80,08
60	15,3087	4,2652	657,7683	81,26
90	16,3308	4,1409	638,5991	81,80
120	16,9885	4,014	619,0289	82,36
150	17,4675	3,8931	600,384	82,89
180	17,8865	3,7697	581,3536	83,43
210	18,1436	3,6586	564,22	83,92
240	18,6222	3,6092	556,6017	84,14

Tabela B28 – Resultados Experimentais a 15 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m).

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	1,230	T ambiente (° C):	22,0	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,80	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
30	11,3512	6,3136	973,6674	71,24
60	13,3564	6,1777	952,7092	71,86
90	14,3571	5,9652	919,938	72,82
120	14,9756	5,7103	880,628	73,99
150	15,456	5,5054	849,0288	74,92
180	15,67	5,3567	826,0967	75,60
210	15,815	5,1144	788,7298	76,70
240	15,9842	5,0695	781,8054	76,91

Tabela B29 – Resultados Experimentais a 20 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m).

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	1,232	T ambiente (° C):	21,5	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,80	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
30	10,3688	8,2832	1277,414	62,46
60	11,9824	7,9749	1229,869	63,86
90	12,8965	7,7272	1191,669	64,98
120	13,3704	7,6157	1174,474	65,49
150	13,7096	7,4848	1154,287	66,08
180	13,936	7,3729	1137,03	66,59
210	14,146	7,3313	1130,614	66,77
240	14,2322	7,3065	1126,79	66,89

Tabela B30 – Resultados Experimentais a 25 bar e PTM 1 bar na Razão 1:1 (m/m).

Vazão <i>n</i> -butano na bomba de seringa (mL/min):	1,227	T ambiente (° C):	22,5	
Vazão óleo na bomba de líquido (nominal) (mL/min):	1,0	Vazão de óleo na bomba de líquido (média experimental) (mL/min):	0,88	
Tempo (min)	MASSA DE ÓLEO (g)		J _p Óleo (g/m ² h)	RETENÇÃO AO LONGO DO TEMPO (%)
	Retido	Permeado		
30	9,2407	11,1669	1722,131	53,73
60	11,1625	10,6524	1642,786	55,86
90	12,2806	10,2681	1583,52	57,45
120	13,0628	9,854	1519,659	59,17
150	13,4844	9,5781	1477,11	60,31
180	13,8165	9,4069	1450,708	61,02
210	14,0656	9,3014	1434,438	61,46
240	14,1553	9,1619	1412,925	62,04

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO NO
JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE

Este apêndice tem por objetivo apresentar o artigo publicado no Periódico Internacional acima citado, sendo seu conteúdo apresentado abaixo:



Separation of *n*-butane from soybean oil mixtures using membrane processes

Marcus V. Tres, Stefany Mohr, Marcos L. Corazza, Marco Di Luccio*, J. Vladimir Oliveira

Department of Food Engineering, URI - Campus de Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, Erechim 99700-000, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 December 2008

Received in revised form 5 February 2009

Accepted 8 February 2009

Available online 20 February 2009

Keywords:

Soybean oil

n-Butane

Polymeric membranes

Ultrafiltration

Nanofiltration

ABSTRACT

Separation of refined soybean oil/*n*-butane mixtures was studied in this work using different commercial ultra- and nanofiltration membranes, with cut-offs ranging from 1 to 5 kDa. Refined soybean oil/*n*-butane mixtures at 1:3 (w/w) and 1:1 (w/w) mass ratios were continuously fed to a tangential flow module. The effects of the feed pressure (10–25 bar) and the transmembrane pressure difference (1–10 bar) on oil flux and retention were investigated. Oil retention results ranged from 52.8 to 99.1% and *n*-butane flux up to 2730 g/m² h were obtained. Membrane fouling was observed in all experimental conditions studied. The membrane separation process has proven to be a promising alternative to the recovery of the pressurized solvent.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Edible oils and fats are renewable resources worldwide available with many different applications. However, despite some exceptions, the crude oil cannot be commercially used without further processing. The crude edible oils need to be refined to meet suitable properties for commercial applications. This process involves removing unwanted components and concentration of desired substances. Edible oils are usually extracted using *n*-hexane, therefore demanding a step of solvent removal from the oil [1]. Expensive and time-consuming processes, such as distillation, must be used to remove *n*-hexane from the oil and the residue.

Nevertheless, compressed gases like propane and *n*-butane can also be used as alternative extraction solvents. In fact, the extraction with compressed fluids may be attractive due to the possibility of operation at mild temperatures, change in the process selectivity by tuning operating pressure hence changing solvent power and also easy recovery from the mixture with essentially no solvent residue [2–9]. Another advantage is the operation at ambient or below-ambient temperatures, which minimizes thermal degradation of proteins, antioxidants and other nutritionally valuable compounds [10]. The major drawbacks of the use of *n*-propane and *n*-butane are the risk of flammability, which requires special design, and the costs with the recompression steps involved in the process.

Many industries in the world are concerned to reduce costs, investing in alternative economically sustainable processes. Membrane processes offer several advantages when compared to the

conventional separation techniques and can be used in almost all oil processing stages. Many studies have directed efforts to the development of new methods to separate the oil constituents, deacidification, decolorization and solvent recovery. Degumming and solvent recovery are the most studied process, since they are the most energy-consuming steps in the oil processing industry [1–5,11–24]. One should call attention at this point that in the extraction process using compressed fluids, membrane separation could be advantageously used for minimizing solvent recompression costs [25,26].

An ideal membrane for use in the edible oil processing industry should combine the required retention characteristics with a high permeate flux and long term stability. The main problem when processing high viscosity systems is the low permeate flux, due to the high viscosity of fats and oils. An increase in the transmembrane pressure (TMP) can increase the flux, but there are limits on the operating pressures that membranes can tolerate while keeping their rejection characteristics. The viscosity of the feed can be reduced by an increase in temperature, thus improving flux. However, some limitations may apply, since membrane stability generally decreases with temperature [1].

Pressure-driven membrane filtration is primarily a size-exclusion based process. It separates different components according to the molecular or particle sizes. It is also dependent on their interactions with the membrane surfaces and other components of the mixture. It is well known that performance of membrane separation is affected by membrane composition, temperature, pressure and flow rate [21].

The major potential for energy savings due to application of membrane processes in the oil production lies in the replacement or supplementing the conventional degumming, refining and

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

bleaching processes, whereby energy savings can be around 15–21 trillion Btu/yr. Bleaching and degumming could be combined into a single energy-efficient step. Reduced oil losses and bleaching earth requirements are other potential advantages of membrane processing. An ideal membrane for solvent recovery should combine specific properties such as high oil rejection and permeate fluxes that are adequate for industrial scale, as well as mechanical, thermal and chemical resistances, compatible with the process [17].

In contrast to the conventional refining process, the membrane process can be carried out at low temperatures, preserving the heat-sensitive oil constituents of technological interest, such as the natural antioxidants. A more stable and consequently better quality product can be obtained using membranes [4].

Most of the studies dealing with applications of membrane separations in the process of oil extraction refer to the use of membranes for degumming of oil/hexane micelles [5,13,15]. The major drawback of nano- and ultrafiltration is the membrane fouling [15]. The fouling can occur in the membrane pores, causing pore size reduction, by the impurities that adsorb in the pore walls. Also, pore clogging and cake formation on the membrane top layer cause membrane fouling and flux decline. Fouling leads to an increase in the operational costs, a raise in energy expenditure and the need of membrane washing, thus reducing the life of membrane elements. Of course, studies on membrane morphology can help to explain the separation process and to determine the filtration properties [11].

In this context, the aim of this work was to select and explore the application of flat sheet membranes for the separation of refined soybean oil from a mixture of this oil in *n*-butane. The final purpose is directed to the application of this technology to the vegetable oil extraction using compressed fluids. The membrane selection was based on its ability to retain the vegetable oil in a system without recycle. To the best of our knowledge, there are no previous studies reported about the separation of *n*-butane from edible oils using polymeric membranes.

2. Material and methods

2.1. Material specifications

The lighter component, *n*-butane was purchased from White Martins S.A. (2.5, 99.5% purity in liquid phase). Commercial refined soybean oil was purchased in the local market (Soya, Bunge Alimentos S.A., Brazil). Membranes were supplied by GE-Osmonics (USA) and DOW (USA), with specifications presented in Table 1.

2.2. Membrane conditioning

Membrane conditioning is an important step in the separation process. The conditioning can change the membrane polarity [21,27], cause a clustering effect on hydrophobic and hydrophilic

Table 2

Thermophysical properties of the oil and solvents.

Substance	MM (g/mol)	Gyration radius (Å)
<i>n</i> -Butane	58.124 ^a	2.889 ^b
Ethanol	46.085 ^a	2.250 ^b
<i>n</i> -Pentane	72.151 ^a	3.385 ^b

^a Reid et al. [38].

^b Suárez-Iglesias et al. [39].

groups in the membrane top layer [22] and remove preservatives and humectants from the membrane surface and their pores [2]. Organic solvents have been used to improve the membrane polarity [27] and to prevent the collapse of pores that occur when some membranes are in contact with a mixture of hydrocarbons [24]. The conditioning with ethanol can improve the permeate flux without significantly affecting the rejection characteristics [13]. Solvents with solubility parameters similar to the membrane reported lead to great changes in flux resistance, but some solvents with similar solubility parameters but low hydrogen bonding capabilities could disrupt the structure of membranes to such an extent that a dramatic drop in flux resistance is observed [28].

Based on these aspects, the organic solvents used to condition the membranes in this work were ethanol (99.8%, Vetec, Brazil), *n*-pentane (99%, Vetec, Brazil) and liquid *n*-butane. The membranes were cut in flat discs (permeation area of 129.7 cm²) and immersed in ethanol overnight. The membrane was assembled in the stainless steel module and ethanol flux was measured, and *n*-pentane was circulated through the system, without recycling, until all the ethanol was removed. The membrane was kept in contact with *n*-pentane for at least 2 h, before measuring permeate flux. Finally, *n*-butane was fed to the module at a constant rate, until all the *n*-pentane was removed. The valves were closed and *n*-butane remained in contact with the membrane for at least 2 h. The flux of pure *n*-butane was measured and the system was ready for the experimental runs. Some thermophysical properties of the oil and solvents used in this work are presented in Table 2. For soybean oil average molecular weight was taken from Ndiaye et al. [29], while molecular size was that reported by Wu and Lee [3]. The swelling of these membranes in soybean oil was determined following the procedure described by Shukla and Cheryan [28].

2.3. Experimental apparatus

A schematic diagram of the experimental apparatus is given in Fig. 1 for the refined soybean oil/*n*-butane mixtures. This apparatus was continuously operated, without recycling, in contrast to some studies reported in the literature that commonly use batch mode with complete recycling of retentate [2,5,13–16,23]. The flow meters' ranges were 0.7–7 and 7–70 nL/h. Membrane area was 129.7 cm².

Table 1

Specifications of the membranes used in this work.

Class ^a	Supplier	Membrane material	Trade name	MWCO ^c or rejection	pH range (25 °C)	Typical water flux ^d (l/m ² h/bar)
UF	GE-Osmonics	Composite polyamide	Sepa GE	1 kDa	2–11	30.6/27.6
UF	GE-Osmonics	Polyamide/polysulfone ^e	Sepa GH	1 kDa	2–11	34/10.3
UF	GE-Osmonics	Polyamide/polysulfone ^e	Sepa GK	2 kDa	2–11	28.9/5.2
UF	GE-Osmonics	Polyamide/polysulfone ^e	Sepa GM	4 kDa	2–11	34/2.8
UF	GE-Osmonics	PES ^b	Sepa PT	5 kDa	–	153/3.4
NF	DOW	Polyamide/polysulfone ^e	NF90	>97% MgSO ₄	2–11	–

^a UF: ultrafiltration; NF: nanofiltration.

^b PES: polyethersulfone.

^c Molecular weight cut-off.

^d According supplier data sheet.

^e Exact composition not informed.

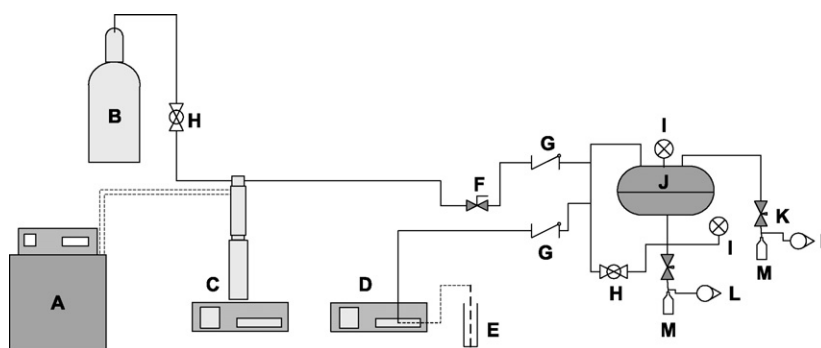


Fig. 1. Schematic diagram of continuous apparatus used in the experiments. (A) Thermostatic bath (Nova Ética, 521/3D); (B) *n*-butane reservoir; (C) syringe pump (ISCO, 500 D); (D) high pressure liquid pump (Acuflow, Digital Series III); (E) soybean oil reservoir; (F–H, K) micrometric (HIP, 15–11AF1), check (HIP, 15–41AF1-T), sphere (HY-LOK, THF-2N) and micrometric valves (HOKE, 1315G2Y), respectively; (I) analogical pressure indicators; (J) membrane module; (L) flow meters (Applitech, 1900) and (M) sampling flasks.

Table 3
Experimental conditions of permeation runs used in this work.

Membrane	Oil/ <i>n</i> -butane ratio (w/w)	Feed pressure (bar)	Transmembrane pressure (bar)
Sepa GE (1 kDa)	1:3	10–25	5, 10
Sepa GH (1 kDa)	1:3	10–25	5, 10
Sepa GK (2 kDa)	1:3	10–25	5, 10
Sepa GM (4 kDa)	1:3/1:1	10–25	1, 5, 10
Sepa PT (5 kDa)	1:3/1:1	10–25	1
NF90	1:3	10–25	5, 10

2.4. Experimental procedure

The experiments were started by filling up both sides of the membrane module with liquid *n*-butane and once the module was full of *n*-butane, oil and *n*-butane flow rates were adjusted in the pumps to the pre-set ratios. After adjusting the feed pressure and the transmembrane pressure, the system was operated for 40 min before sample collecting. Samples of the retentate and permeate were periodically withdrawn, placed under vacuum at 65 °C for approximately 20 h, to remove the residual *n*-butane up to constant weight. The experimental conditions investigated in this work are presented in Table 3. All experiments were carried out in duplicate.

Table 4
Oil retention, soybean oil and *n*-butane permeate flux for all experimental runs at 60 min of permeation.

MWCO	Feed pressure (bar)	TMP (bar)	Oil retention (%)	J_P soybean oil (g/m ² h)	J_P <i>n</i> -butane ^a (g/m ² h)
Oil: <i>n</i> -butane ratio = 1:3 (wt)					
4 kDa (Sepa GM)	10	5	98.3	42.1	160.6
	15	5	98.7	30.0	152.6
	20	10	99.0	28.8	168.6
		5	98.6	29.3	176.7
		10	99.1	26.1	176.7
		5	98.5	35.7	64.2
	25	10	97.6	76.4	<1.0
		1	53.5	1469.4	2087.9
5 kDa (Sepa PT)	15	1	69.6	961.4	1284.9
	20	1	72.2	876.4	2007.6
	25	1	66.9	1022.3	2730.4
		Oil: <i>n</i> -butane ratio = 1:1 (wt)			
4 kDa (Sepa GM)	10	1	52.8	1633.0	449.7
	15	1	60.0	1389.2	481.2
	20	1	68.7	1142.9	321.2
	25	1	91.8	307.5	64.2
5 kDa (Sepa PT)	10	1	80.7	678.4	240.9
	15	1	71.6	963.2	305.2
	20	1	63.2	1253.6	353.3
	25	1	54.8	1682.5	449.7

^a The *n*-butane fluxes refer to the fluxes measured in the flow meters and converted to mass fluxes.

3. Results and discussion

3.1. Membrane selection

After membrane conditioning, the experiments were performed according to Table 3. Sepa GE, Sepa GH, Sepa GK and NF90 membranes presented no measurable flux at all. This fact might be attributed to membrane hydrophilicity, which may have hindered the permeation of the solution, or even by the high viscosity of the oil/*n*-butane mixture [30]. It is also worth noticing that the system oil/*n*-butane presents high mutual miscibility at mild pressures [29]. This fact may have contributed to the low or non-detectable gas fluxes observed in the flow meters, for the experimental run with the above mentioned membranes, since a large amount of *n*-butane might still be solubilized in the oil collected. Therefore, the membranes with MWCO of 4 kDa (Sepa GM) and 5 kDa (Sepa PT) were chosen for further experimental runs.

3.2. Membrane permeations

The oil retentions, oil and free *n*-butane permeate fluxes for all permeation runs at 60 min of permeation are listed in Table 4. The free *n*-butane flux was defined as the amount of free *n*-butane that

flows through the flow meter placed at the permeate and retentate exits.

The increase in the TMP generally caused little change in permeate flux and retentions (4 kDa membrane) up to 20 bar of feed pressure. This fact is probably a result of two opposing effects. The increase in the TMP can increase membrane compression, concentration polarization and fouling mechanisms, causing flux decline and increasing retention [31]. On the other hand, higher TMP cause an increase in flux due to the higher driving force, according to Darcy's law [32]. In addition, it can also decrease retention, since the oil molecules may be forced through the membrane pores. The balance between these effects is determining the observed variations in flux and retention.

The feed pressure seems to exert a negative effect on oil fluxes for the feed ratio oil/*n*-butane of 1:3. This behavior might be related to the coexistence phase equilibrium curve of the system oil/*n*-butane [29]. When the feed pressure is decreased at constant mass fraction of oil/*n*-butane, the system is closer to the coexistence curve. Thus, the fluid is more compressible, and may vaporize more easily inside the membrane pores, reducing its viscosity and then causing the flux to increase, when compared to runs with higher pressures.

When the mass ratio between the vegetable oil and compressed solvent was increased, an increase in oil and *n*-butane fluxes is observed, together with a decrease in retention. This is a typical behavior of membrane plasticization by the oil. The results of oil sorption for both membranes support this assumption, since oil sorption about 50% was obtained for both membranes. When the membrane matrix is soaked with oil, there is an enhancement in the mobility of the segmental motion of the polymer chain. This may cause an enlargement of the effective pore diameter, and consequent increase in diffusion coefficients of the solutes in the membrane and in their permeabilities [33]. Also, according to Ndiaye et al. [29], the increase in the oil content in the mixture may cause the appearance of a biphasic, vapor–liquid, system, at a constant feed pressure and operating temperature, hence leading to a decrease in viscosity, an enhance in molecular diffusivity, thus improving permeate fluxes.

The changes in the oil flux with time, for the 4 kDa membrane, are presented in Fig. 2. A flux decline between 17.5 and 25.8% was observed in the course of the experiment. Usually, the magnitude of this decay depends on several factors such as the membrane nature, feed concentration, temperature, flow rate [5].

The solvent *n*-pentane was used for a preliminary quantification of the effects of fouling and concentration polarization, due to the simplicity of operation with a solvent that is liquid at ambient

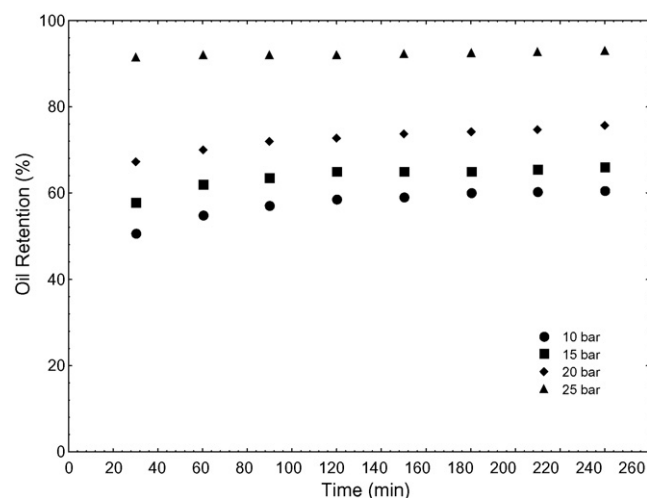


Fig. 3. Oil retention (%) for 4 kDa membrane at TMP 1 bar. Oil/*n*-butane ratio of 1:1 (wt).

temperature and to its similarity with *n*-butane (Table 2). The flux of *n*-pentane around 23.0 L/m² h was obtained for 4 kDa at 5 bar of TMP. The same flux was obtained for 5 kDa membrane at 0.5 bar. These fluxes were obtained before (clean membrane) and right after permeation of *n*-butane/oil mixture, and washing the membrane with *n*-pentane, suggesting that the flux decay is most likely due to concentration polarization rather than to irreversible fouling.

Flux decrease with time in the permeation of oil/CO₂ mixture through membranes has been reported in other studies [30,34]. The flux drop is related to the concentration polarization and fouling. Over time, material on the membrane surface can become compacted or precipitate, forming a layer of deposited material that has a lower permeability [34]. The effect of membrane compaction may also be considered, which might have the effect of reducing the membrane pore diameter, mainly when using higher TMP values. An increase in the oil retention as a function of TMP and process time is also reported. This may be attributed to a membrane pore blockage, thus increasing its selectivity.

The fouling effects cannot be completely avoided, but reduced through the use of membranes with suitable MWCO and hydrophobicity/hydrophilicity characteristics suitable for the separation. The use of the best operational conditions such as temperature, pressure and tangential flow should also be considered. Those conditions should be sought in order to optimize the process, especially in the case of a large scale application [25].

The results for oil rejection for 4 kDa membrane are presented in Fig. 3. Similarly to the flux results, the rejections change with time, due to concentration polarization and fouling effects. The best rejection results were obtained at the feed pressure of 25 bar. As discussed earlier, lower feed pressures can possibly lead to higher fluxes due to phase separations in the pores. High pressures may lead to an increase in density of the mixture, changing the retention.

The oil fluxes obtained for 5 kDa (Sepa PT) membrane are presented in Fig. 4. In this case, flux decrease over time is also observed, with flux drops around 11.8 and 20.4%. One can note that the increase in operation pressure caused an increase in flux. The differences in the behavior of the two membranes might be related to the differences in the chemical nature, structure of the polymeric matrices and in the changes in the solubility of the system when the feed pressure is varied.

The flux drop was lower at higher feed pressures. This fact is possibly related to proximity with the coexistence curve, as commented before. At higher pressures the fluid is more incompressible and the phase separation inside the pores is unlikely to occur. In this way the flux is lower and the effects of concentration polarization

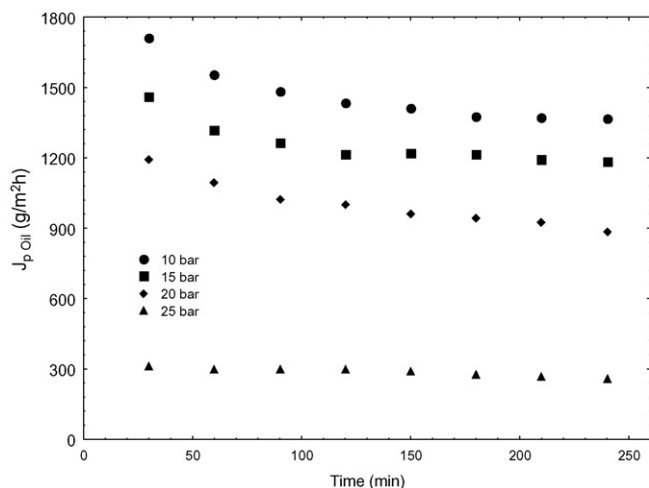


Fig. 2. Oil permeate fluxes for 4 kDa membrane and TMP 1 bar. *n*-Butane:oil mass ratio in the feed of 1:1.

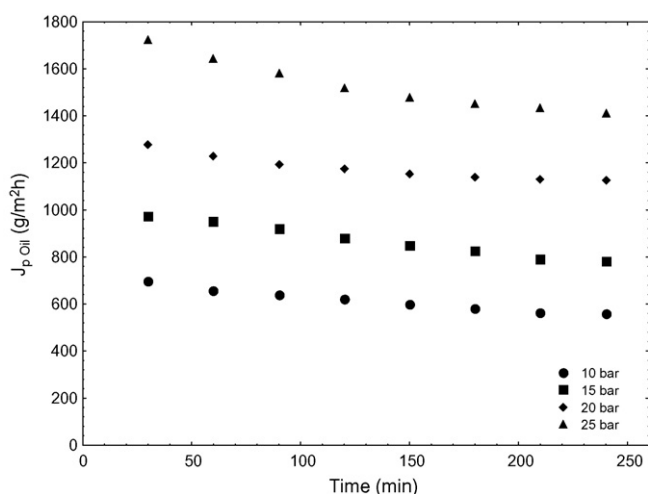


Fig. 4. Oil permeate fluxes for 5 kDa membrane and TMP 1 bar. *n*-Butane:oil mass ratio in the feed of 1:1.

and membrane fouling are less noticed. TMP remained constant in all cases and the flux decreases between 17.5 and 25.8%.

Carlson et al. [35] obtained a great drop in CO₂ flux when using a SG membrane (rejection NaCl 97%, GE-Osmotics, USA) in the separation of *D*-limonene from supercritical CO₂. These results indicated that high retention factor was followed by an irreversible clogging of the membrane and the occurrence concentration polarization phenomenon. Even after a cleaning step with pure supercritical CO₂ in the same operational conditions, the CO₂ flux remained close to zero.

The oil rejection for the 5 kDa membrane is depicted in Fig. 5. As observed in Table 4, the oil retentions for this membrane were lower for the 4 kDa membrane. This result could be directly associated to its higher pore diameter. Again, a slight increase in retention over time is observed, due to concentration polarization and fouling. However, this point may be interesting for industry, since high oil retentions might not necessarily be the best solution. Part of this phase with solvent and oil can be directed to an additional separation unit.

The different behavior of the two membranes observed in the present work can presumably be related to the differences in the membrane material (see Table 1). The polymeric membranes in contact with organic solvents tend to swell and lose their separation

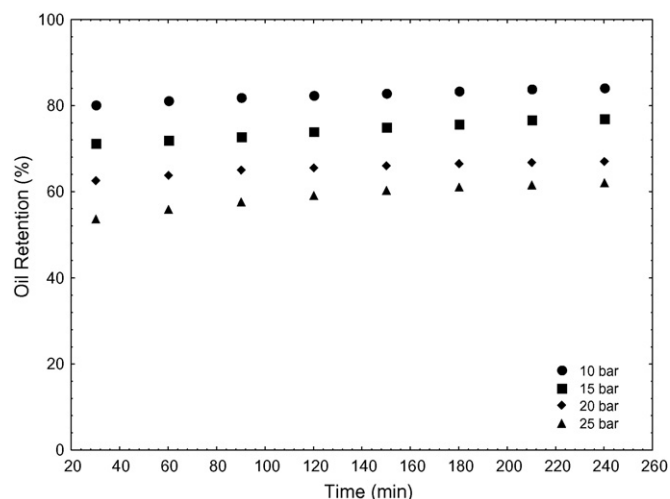


Fig. 5. Oil retention (%) for 5 kDa membrane at TMP 1 bar. Oil/*n*-butane mass ratio of 1:1 (wt).

capabilities. When swelling occur, transport properties are difficult to establish [26]. The transport is also affected by other parameters such as surface tension and solubility parameter of the permeating solvent [36].

The permeability of a particular membrane depends on how narrow its pores are and on the magnitude of the pressure drop on both sides of the membrane. Ruivo et al. [37] using a reverse osmosis membranes (salt rejection >98%) obtained high CO₂ permeate fluxes with relatively low pressure drops (~2 bar). When the triglycerides-oleic acid model system was studied, oleic acid permeated preferentially. This behavior was attributed to the fact that the transport mechanism was based in the solution-diffusion model. The higher permeability of oleic acid was then directly related to the higher solubility and diffusivity of oleic acid in the membrane material.

4. Conclusions

From a set of 6 membranes studied in this work, 2 presented good separation results. An UF membrane of 4 kDa (Sepa GM) and other of 5 kDa (Sepa PT) were the membranes that presented the best results. The best oil-rejection results were achieved with the 4 kDa membrane (99.1% of oil retention, permeate fluxes of 26.1 and 176.7 g/m² h for soybean oil and free *n*-butane, respectively), at feed pressure of 20 bar and TMP 10 bar. The 5 kDa membrane presented the highest fluxes (soybean oil 1022.3 g/m² h, free *n*-butane 2730.4 g/m² h, at 25 bar of feed pressure and TMP 1 bar), although the oil retention was the lowest (66.9%) at the 1:3 (w/w) oil to *n*-butane feed ratio. When the oil to *n*-butane feed ratio was 1:1 (wt), the 4 kDa membrane presented highest oil retention of 91.8% at 25 bar and TMP 1 bar. At these conditions, the permeate fluxes were 307.5 g/m² h for soybean and 64.2 g/m² h of free *n*-butane flux. For 5 kDa the highest retention was 80.7% at 10 bar and TMP 1 bar, yielding permeate fluxes of 678.4 g/m² h for soybean and 240.9 g/m² h for free *n*-butane flux. Results obtained in this work demonstrated that refined soybean oil/*n*-butane mixtures can be separated by polymeric membranes, with effective recovery of oil from the mixture, thus showing a high potential for industrial applications.

Acknowledgement

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

References

- [1] J.B. Snape, M. Nakajima, Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, *J. Food Eng.* 30 (1996) 1–46.
- [2] 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. Memb. Sci.* 282 (2006) 328–336.
- [3] J.C. Wu, E. Lee, Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes, *J. Memb. Sci.* 154 (1999) 251–259.
- [4] A.P.B. Ribeiro, N. Bei, L.A.G. Gonçalves, J.C.C. Petrus, L.A. Viotto, The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using ceramic membrane, *J. Food Eng.* 87 (2008) 514–521.
- [5] N. Ochoa, C. Pagliero, J. Marchese, M. Mattea, Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 417–422.
- [6] K. Zosel, Production of fats and oils from vegetable and animal products, United States Patent, 4,331,695 (1982).
- [7] A.L. Benado, Continuous extraction of oil-containing vegetable matter with pressurized normally gaseous solvent, United States Patent, 5,041,245 (1991).
- [8] A. Walters, J. Dodds, Extraction of oil from oil bearing products with a chilled liquefied normally gaseous solvent, United States Patent, 5,980,964 (1999).
- [9] H.L. Franke, Cold solvent extraction process for extracting oil from oil-bearing materials, United States Patent, 6,225,483 (2001).
- [10] D. Sparks, R. Hernandez, M. Zappi, D. Blackwell, T. Fleming, Extraction of rice brain oil using supercritical carbon dioxide and propane, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 885–891.

- [11] M.P. Souza, J.C.C. Petrus, L.A.G. Gonçalves, L.A. Viotto, Degumming of corn oil/hexane miscella using ceramic membrane, *J. Food Eng.* 86 (2008) 557–564.
- [12] T.V.R. Alicieo, E.S. Mendes, N.C. Pereira, O.C.M. Lima, Membrane ultrafiltration of crude soybean oil, *Desalination* 148 (2002) 99–102.
- [13] R. Subramanian, M. Nakajima, Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74 (1997) 971–975.
- [14] S. Arora, S. Manjula, A.G.G. Krishna, R. Subramanian, Membrane processing of crude palm oil, *Desalination* 191 (2006) 454–466.
- [15] C. Pagliero, M. Mattea, N. Ochoa, J. Marchese, Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil, *J. Food Eng.* 78 (2007) 194–197.
- [16] J.M.L.N. Moura, L.A.G. Gonçalves, J.C.C. Petrus, L.A. Viotto, Degumming of vegetable oil by microporous membrane, *J. Food Eng.* 70 (2005) 473–478.
- [17] S.S. Köseoglu, D.E. Engelgau, Membrane applications and research in the edible oil industry: an assessment, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67 (1990) 239–249.
- [18] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohammad, A.M. Abu Aradi, Comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy, *Desalination* 170 (2004) 281–308.
- [19] R. Subramaniam, M. Nakajima, T. Kawakatsu, Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes, *J. Food Eng.* 38 (1998) 41–56.
- [20] L.P. Raman, N. Rajagopalan, Deacidification of soybean oil by membrane technology, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73 (1996) 219–224.
- [21] A. Koris, G. Vatai, Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration, *Desalination* 148 (2002) 149–153.
- [22] C. Pagliero, N. Ochoa, J. Marchese, M. Mattea, Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001) 793–796.
- [23] M. Saravanan, B.M. Bhosle, R. Subramaniam, Processing hexane-oil miscella using a nonporous polymeric composite membranes, *J. Food Eng.* 74 (2006) 529–535.
- [24] A. García, S. Álvarez, F. Riera, R. Álvarez, J. Coca, Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes. Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections, *J. Food Eng.* 74 (2006) 516–522.
- [25] L.A.V. Sarmiento, C.T. Spricigo, J.C.C. Petrus, L.H.C. Carlson, R.A.F. Machado, Performance of reverse osmosis membranes in the separation of supercritical CO₂ and essential oils, *J. Memb. Sci.* 237 (2004) 71–76.
- [26] V.E. Patil, L.J.P. van den Broeke, F.F. vercauteren, J.T.F. Keurentjes, Permeation of supercritical carbon dioxide through polymeric hollow fiber membranes, *J. Memb. Sci.* 271 (2006) 77–85.
- [27] B. van der Bruggen, J. Geens, C. Vandecasteele, Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and *n*-hexane, *Chem. Eng. Sc.* 57 (2002) 2511–2518.
- [28] R. Shukla, M. Cheryan, Performance of ultrafiltration membranes in ethanol–water solutions: effect of membrane conditioning, *J. Memb. Sci.* 198 (2002) 75–85.
- [29] P.M. Ndiaye, M. Lanza, F.W. Tavares, C. Dariva, D. Oliveira, J.V. Oliveira, Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and *n*-butane, *Braz. J. Chem. Eng.* 23 (2006) 405–415.
- [30] J.M.L.N. Moura, L.A.G. Gonçalves, L.A.V. Sarmiento, J.C.C. Petrus, Purification of structured lipids using SCCO₂ and membrane process, *J. Memb. Sci.* 299 (2007) 138–145.
- [31] S. Sarrade, L. Schrive, D. Gourgouillon, G.M. Rios, Enhanced filtration of organic viscous liquids by supercritical CO₂ addition and fluidification. Application to use oil regeneration, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 315–321.
- [32] C. Rodriguez, S. Sarrade, L. Schrive, M. Dresch-Bazile, D. Paolucci, G.M. Rios, Membrane fouling in cross-flow ultrafiltration of mineral oil assisted by pressurized CO₂, *Desalination* 144 (2002) 173–178.
- [33] S. Damle, W.J. Koros, Permeation equipment for high-pressure gas separation membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6389–6395.
- [34] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd., England, 2004.
- [35] L.H.C. Carlson, A. Bolzan, R.A.F. Machado, Separation of *D*-limonene from supercritical CO₂ by means of membranes, *J. Supercrit. Fluids* 34 (2005) 143–147.
- [36] D.R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: Investigation of parameters affecting solvent flux, *J. Memb. Sci.* 163 (1999) 93–102.
- [37] R. Ruivo, R. Couto, P.C. Simões, Supercritical carbon dioxide fractionation of the model mixture squalene/oleic acid in a membrane reactor, *Sep. Purif. Technol.* 59 (2008) 231–237.
- [38] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Edition, McGraw-Hill Book Company, 1987.
- [39] O. Suárez-Iglesias, I. Medina, C. Pizarro, J.L. Bueno, Modeling of tracer diffusion in liquids when solute–solvent interactions are presented, *Fluid Phase Equilib.* 253 (2007) 155–164.