



**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS
MISSÕES**

URI - CAMPUS ERECHIM

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

JONAS ROBERTO MUMBACH DE MELO

**SEPARAÇÃO DE MISTURA DE ÓLEO DE SOJA E SOLVENTES
ORGÂNICOS POR MEMBRANAS CERÂMICAS**

ERECHIM, RS - BRASIL

FEVEREIRO DE 2013



**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO
URUGUAI E DAS MISSÕES**

URI - CAMPUS ERECHIM

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

**SEPARAÇÃO DE MISTURA DE ÓLEO DE SOJA E SOLVENTES
ORGÂNICOS POR MEMBRANAS CERÂMICAS**

JONAS ROBERTO MUMBACH DE MELO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI – Campus 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 Erechim.

Orientadores: Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres

Prof. Dr. Marco Di Luccio

Prof^a. Dr^a. Juliana Steffens

ERECHIM, RS - BRASIL

FEVEREIRO DE 2013

SEPARAÇÃO DE MISTURA DE ÓLEO DE SOJA E SOLVENTES ORGÂNICOS POR MEMBRANAS CERÂMICAS

Jonas Roberto Mumbach de Melo

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:

Marcus Vinícius Tres, D. Sc.
(Orientador)

Marco Di Luccio, D.Sc.
(Orientador)

Juliana Steffens, D.Sc
(Orientadora)

Helen Conceição Ferraz, D. Sc.
(UFRJ)

Rogério Marcos Dallago, D. Sc.
(URI Campus Erechim)

Erechim, Fevereiro de 2013.

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 ERECHIM.

Dedico este trabalho:

A minha família, em especial meus pais Jaime e Neiva. Sempre tento fazer o meu melhor em gratidão a tudo que fizeram por mim e sei que se chegar a algum lugar nesta vida foi porque vocês foram a mão que me segurou e não deixou que eu caísse. A minha noiva Aline, pessoa mais que importante em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sem sua presença, seu conforto e amparo nunca seria capaz de dar um passo adiante.

Ao meu País, e a todos que nele acreditam e lutam para que ele se torne cada dia melhor.

Ao professor Marcus Vinicius Tres, por todo seu companheirismo, conhecimento e conselhos.

Agradeço aos conselhos do professor Marco Di Luccio, uma pessoa inesquecível por sua conduta, conhecimento e carreira.

A professora Juliana Steffens por seu carinho, estímulo e companheirismo.

Ao professor José Vladimir Oliveira, que assim como professor Marco são ícones nos quais nos espelhamos e temos imenso orgulho por seus ensinamentos. A todos os professores do Programa de Pós-Graduação da URI Campus Erechim.

Ao querido professor Claudio, sem seu auxílio e ajuda talvez ainda estivesse fazendo experimentos. Da mesma forma aos funcionários da Central de Materiais do prédio 9, assim como a Ilizandra Fernandes, Sandy, sempre muito prestativa a ajudar e orientar o bom trabalho dentro do laboratório.

Aos vários bolsistas que além de colaborar proporcionaram momentos de companheirismo e discussão. Fica meu agradecimento a Jéssica Racowski, Ricardo Verlindo, Ana Paula Picolo, Ana Paula Zanella e Diane Rigo.

Aos colegas de Mestrado pelos vários momentos juntos, fica a amizade de Tássio Benazzi, Gustavo Ceni, Rubens Koralewski e Jarbas Machado de Melo.

Aos meus colegas e vizinhos de República. Aos chimarrões e conversas de Anderson Dias Cezimbra, as conversas descontraídas de Eduardo e Marco Galeazzi.

A URI por toda sua estrutura física e pessoal sempre disposta a ouvir e ajudar.

A todos que de alguma forma torceram e se fizeram presentes em alguma etapa deste trabalho.

“Apesar de nossa existência ser insignificante, não podemos nos dar ao luxo de falharmos.”

Roberto Rodrigues
Embaixador da FAO

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 DE MISTURAS DE ÓLEO DE SOJA E SOLVENTES ORGÂNICOS POR MEMBRANAS CERÂMICAS

Jonas Roberto Mumbach de Melo
Fevereiro/2013

Orientadores: Marcus Vinícius Tres
Marco Di Luccio
Juliana Steffens

Neste trabalho foram utilizadas membranas cerâmicas com diferentes retenções nominais (5, 10 e 20 kDa) para separação de misturas de óleo de soja nos solventes orgânicos, o hexano, etanol, isopropanol, azeótropo de etanol em hexano e azeótropo de isopropanol em hexano. As proporções das misturas foram de 1:4, 1:3 e 1:1(m/m) de óleo em solvente. Para a membrana de 20 kDa o pré-condicionamento em n-butanol foi fundamental para o incremento de fluxo, que chegou a 275 L/m²h a 1 bar. A redução do tamanho do poro assim como o incremento de óleo na mistura diminuiu até 90 % do fluxo mássico permeado da membrana. Maiores retenções de óleo foram conseguidas utilizando o etanol como solvente. Os azeótropos apresentaram características que intermediam os comportamentos de seus solventes originais. O isopropanol apresentou um comportamento único, mantendo o fluxo muitas vezes indiferente à variação de pressão aplicada, além de queda da retenção com o tempo de operação. Tais fatos podem ser devido à quimissorção deste componente pela alfa-alumina e zircônia que compõem a membrana. Como método de limpeza das membranas foram utilizadas lavagens básicas e ácidas sequenciais, sendo que a utilização de maiores temperaturas e vazão tangencial potencializou o processo, não se verificando *fouling* irreversível em nenhuma das membranas.

Palavras chave: membranas cerâmicas, separação, óleo vegetal, solventes orgânicos.

SEPARATION MIXTURES OF SOYBEAN OIL AND ORGANIC SOLVENTS FOR CERAMIC MEMBRANES

In this study ceramic membranes with different molecular weight cut-offs (5, 10 and 20 kDa) were used to separate soybean oil mixtures in organic solvents like hexane, ethanol, isopropyl alcohol, azeotrope of ethanol in hexane and azeotrope of isopropyl alcohol in hexane. The oil to solvent mass ratio in the mixtures were 1:4, 1:3 and 1:1. The 20 kDa membrane was preconditioned in n-butyl alcohol to increase the flux, achieving 275 L/m²h at 1 bar. Decreasing the membrane molecular weight cut-off, as increasing oil in the mixture led to a significant decrease in the membrane permeate mass flux. Highest oil retentions were obtained using ethanol as solvent. The azeotropes showed characteristics that are intermediate to the original solvents' behavior. The isopropyl alcohol showed a peculiar behavior, many times presenting a flux independent of pressure and retention falling along the operation time. Such facts would be due the chemisorption of this component by γ -alumina and zirconia that composes the membrane. The cleaning strategy was based on alkali and acid sequential washes. The cleaning was improved when high temperatures and tangential velocities were used. No residual fouling was detected in all the membranes tested.

Keywords: ceramic membranes, separation, vegetable oil, organic solvents.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO GERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2.1 BRASIL, PRODUTOR DE ALIMENTOS E ENERGIA.....	18
2.2 PROCESSO DE EXTRAÇÃO.....	21
2.3 SOLVENTES ORGÂNICOS	24
2.4 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE SOJA E SUA MISTURA EM N-HEXANO....	29
2.5 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS	35
2.6 CONDICIONAMENTO DE MEMBRANAS	39
2.7 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS APLICADA A ÓLEOS VEGETAIS	41
3. MATERIAL E MÉTODOS	46
3.1 MATERIAL E REAGENTES.....	46
3.2 PREPARO DAS MISTURAS.....	49
3.3 CONDICIONAMENTO DAS MEMBRANAS.....	49
3.4 DETERMINAÇÃO DE FLUXO DE PERMEADO	50
3.5 ENSAIOS DE SEPARAÇÃO	50
3.6 CÁLCULO DAS RESISTÊNCIAS	53
3.6 PROCEDIMENTO DE LIMPEZA	54
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 MEMBRANA CERÂMICA DE 20 kDa	56
4.1.1 CONDICIONAMENTO	56
4.1.2 MISTURA ÓLEO DE SOJA/N-HEXANO	60
4.1.3 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ETANOL	63
4.1.4 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N-HEXANO/ETANOL.....	65
4.1.5 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ISOPROPANOL.....	66
4.1.6 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO (N-HEXANO/ISOPROPANOL)	68
4.1.7 MISTURA INDUSTRIAL	69
4.1.8 DETERMINAÇÃO DAS RESISTÊNCIAS AO FLUXO DE MASSA NA MEMBRANA DE 20 kDa	72
4.2 MEMBRANA 10 kDa.....	75
4.2.1 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ETANOL	75
4.2.2 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N-HEXANO/ETANOL.....	77
4.2.3 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ISOPROPANOL.....	79

4.2.4 MISTURA DE ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N-HEXANO/ÁLCOO ISOPROPÍLICO	84
4.3 MEMBRANA CERÂMICA DE 5 kDa	85
4.3.1 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ETANOL	85
4.3.2 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N-HEXANO/ETANOL.....	87
4.3.3 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ISOPROPANOL.....	89
4.3.4 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N-HEXANO/ISOPROPANOL	91
4.4 EFICIÊNCIA DE LIMPEZA DAS MEMBRANAS	92
5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	95
5.1 CONCLUSÕES	96
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Linha histórica da produção de soja no Brasil (adaptado de Boletim Conab 2010/2011).	19
Figura 2: Matérias primas utilizadas para a fabricação de biodiesel no Brasil (Fonte: ANP, 2012).	20
Figura 3: Esquema do processo de extração de óleo de soja por hexano (Fonte Custódio et al., 2003).	22
Figura 4: Diagrama do modo de alimentação na membrana, tangencial (<i>cross-flow</i>) e transversal (<i>deadend</i>).	38
Figura 5: Processo tradicional de extração de óleo de soja(à esquerda) e processo de extração de óleo de soja utilizando-se da tecnologia de membranas (Adaptado de Ladhe e Kumar, 2010). UF-ultrafiltração; NF-nanofiltração; MF-microfiltração; VP-<i>vapourpervaporation</i>; FFA-<i>freefattyacids</i>; GS-<i>gasseparation</i>; N₂-nitrogênio.	43
Figura 6: Diagrama esquemático unidade. A-alimentação;B-banho termostático; C-bomba de engrenagem; D-módulo membrana; E-manômetro; F-válvula; G-rotâmetro.	47
Figura 7: Vista geral unidade com módulo membrana 20kDa.	47
Figura 8: Vista geral da unidade com módulo para as membrana de 5 e 10 kDa.....	48
Figura 9: Fluxograma dos procedimentos de limpeza para as membranas cerâmicas. ..	55
Figura 10: Fluxo permeado de água ultrapura em função da pressão para membrana cerâmica de 20 kDa.	56
Figura 11: Fluxo permeado de etanol, e fluxo permeado de hexano pós o condicionamento em etanol para a membrana de 20 kDa.....	58
Figura 12: Fluxo permeado de n-hexano após o pré-tratamento em diferentes álcoois para membrana cerâmica de 20 kDa.....	58
Figura 13: Fluxo mássico total permeado da mistura óleo de soja/n-hexano nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa a 1 bar.....	60
Figura 14: Retenção de óleo nas diferentes frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) na mistura óleo de soja/n-hexano para membrana cerâmica de 20 kDa, a 1 bar.....	61
Figura 15: Fluxo mássico permeado na mistura óleo de soja/etanol nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa, a 1 bar.....	63
Figura 16: Retenção de óleo na mistura óleo de soja/etanol, nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa, 1 bar.	64

- Figura 17:** Fluxo mássico permeado da mistura óleo/azeótropo de n-hexano/etanol nas frações mássicas 1:3 e 1:1 (m/m) óleo/solvente para membrana cerâmica de 20 kDa. 65
- Figura 18:** Retenção de óleo obtida na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol nas frações mássicas 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa. 66
- Figura 19:** Fluxo mássico permeado na mistura óleo de soja/isopropanol nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa. 67
- Figura 20:** Retenção de óleo na mistura óleo de soja/isopropanol nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana de 20 kDa, a 1 bar. 68
- Figura 21:** Fluxo mássico permeado na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol nas frações mássicas 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa, 1 bar. 69
- Figura 22:** Retenção de óleo na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol nas frações mássicas 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa, 1 bar. 69
- Figura 23:** Fluxo mássico permeado para a mistura industrial em diferentes pressões para membrana cerâmica de 20 kDa. 70
- Figura 24:** Retenção de óleo para a mistura industrial em diferentes pressões para membrana cerâmica de 20 kDa. 71
- Figura 25:** Fluxo mássico permeado em diferentes pressões para a mistura óleo de soja/etanol nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa. 76
- Figura 26:** Retenção de óleo na mistura óleo de soja/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa. 77
- Figura 27:** Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa. 78
- Figura 28:** Retenção de óleo na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano etanol em diferentes pressões e frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa. 79
- Figura 29:** Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa. 80
- Figura 30:** Retenção de óleo na mistura óleo de soja/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa. 81

- Figura 31: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa..... 84**
- Figura 32: Retenção de óleo para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa..... 85**
- Figura 33: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa. 86**
- Figura 34: Retenção de óleo para a mistura óleo de soja/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa. 87**
- Figura 35: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa..... 88**
- Figura 36: Retenção de óleo para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol nas diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa. 88**
- Figura 37: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa..... 89**
- Figura 38: Retenção de óleo para a mistura óleo de soja/isopropanol nas diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa. 90**
- Figura 39: Fluxo mássico permeado para mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa..... 91**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Extração de óleo de soja por diferentes solventes, em diferentes tempos (Fonte Gandhi et al., 2003).....	27
Tabela 2: Composição do óleo de soja bruto e do óleo de soja refinado.	29
Tabela 3: Fosfatídeos que podem estar presentes no óleo de soja.	30
Tabela 4: Composição dos ácidos graxos no óleo de soja.	30
Tabela 5: Principais características físicas do óleo de soja.	31
Tabela 6: Ponto de fulgor versus hexano residual.....	32
Tabela 7: Massa específica do óleo bruto de soja.	33
Tabela 8: Viscosidade da solução óleo de soja/hexano.....	34
Tabela 9: Classificação e descrição das membranas utilizadas.....	46
Tabela 10: Misturas e solventes utilizados em cada ensaio para cada membrana.....	51
Tabela 11: Valores obtidos conforme equação de Reynold para a mistura óleo de soja/n-hexano para os dois módulos utilizados.....	52
Tabela 12: Resistências observadas dos solventes n-hexano, etanol e isopropanol nas pressões de 0,5, 1 e 1,5 bar para membrana cerâmica de 20 kDa.	73
Tabela 13: Resistências observadas por Basso et al. (2009).....	74

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP = Agência Nacional do Petróleo

APROBIO = Associação dos Produtores de Biodiesel

CONAB = Companhia Nacional de Abastecimento

DL-50 = dose letal capaz de matar 50% dos organismos

FAO = Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

Fc = Fator de concentração

FFA= Free fatty acids (ácidos graxos livres)

IBGE = Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

J = Fluxo de permeado ($\text{g/m}^2\text{h}$)

kDa = quilo-dalton

LTD = limitada

m/m = Razão mássica (g/g)

μm = micrômetro

MAPA = Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MM = Massa molar(g/mol)

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

ONU = Organização das Nações Unidas

P = pressão

PIB = produto interno bruto

R = Retenção (%)

Rf = resistência ao *fouling*

Rm = resistência da membrana

Rp = resistência da camada polarizada

Rt = resistência total

t = tempo

UF = ultrafiltração

1 INTRODUÇÃO

A soja, pela utilização de seu óleo, cada vez mais ganha importância mundial, tanto como fonte de alimento, quanto como matéria-prima para biocombustíveis. Porém o processo de extração de óleo convencional, que utiliza evaporadores como forma de separação do óleo do solvente, é um método que consome grande quantidade de energia, com reflexos no preço final do produto, além de exigir um controle altamente qualificado dos operadores (MARTINHO et al, 2008).

Assim, alternativas que fomentem a indústria para modificar este quadro têm sido buscadas. Uma das alternativas ao processo de separação convencional que utiliza evaporadores seria a utilização da tecnologia por membranas, cuja principal vantagem é a economia de energia, diferentemente dos evaporadores, já que esta tecnologia não utiliza temperaturas elevadas para realizar a separação (HABERT et al.,2006). Ainda, o processo de separação por membranas é simples e compacto, ou seja, pode ser utilizado tanto em pequena como em larga escala, o que possibilitaria pequenas indústrias entrarem no mercado. Por não utilizar altas temperaturas a qualidade do óleo aumentaria, pois preservaria muitos compostos que não resistam ao processo convencional de extração e refino (RIBEIRO et al., 2008; TRES et al., 2012^a). Alguns trabalhos têm investigado o uso de membranas na recuperação de misturas de óleo de soja em hexano. A maioria é focada em membranas poliméricas, que apresentam como principais desvantagens a incrustação, plastificação e inchamento quando em contato com solutos e solventes orgânicos, levando à redução da sua vida útil (TRES et al., 2009; TRES et al., 2012^a; TRES et al., 2012b; TRES et al., 2012c; SOUZA et al., 2008; MOURA et al., 2008; PIOCH et al., 1998). As membranas cerâmicas, apesar do custo mais elevado, apresentam um grande potencial de aplicação na separação de solutos em soluções não aquosas, visto que as interações dos solutos e solventes com o material da membrana são bem menores quando comparadas com as membranas poliméricas (WU e LEE, 1999; RIBEIRO et al., 2008; CARVALHO et al., 2006). Este fato leva à maior estabilidade e, conseqüentemente, maior vida útil destas nestes sistemas não aquosos.

A possibilidade de aumentar a capacidade de produção apenas instalando mais módulos de filtração, ou a necessidade de reduzir a capacidade de produção apenas utilizando menor quantidade de módulos de membrana, maximizaria a utilização da

capacidade industrial instalada, resolvendo problemas de ociosidade do parque de máquinas assim como capacidades sobrecarregadas.

O n-hexano utilizado como solvente na indústria de óleo de soja é um produto oriundo do petróleo. Além da tendência de alta de preço nas próximas décadas, em função do esgotamento da matéria prima fóssil (ASPO, 2004) o n-hexano é um solvente tóxico, o que gera grande interesse na sua substituição por solventes menos nocivos e ambientalmente mais sustentáveis, seguindo as tendências do conceito de Química Verde (LENARDÃO et al, 2003).

Neste sentido, diversos outros solventes podem ser utilizados variando apenas alguns parâmetros do processo. Dentre estes solventes pode-se destacar o etanol, o isopropanol e seus azeótropos, que têm sido propostos como alternativas ao n-hexano na extração de óleos vegetais, visando diminuir os riscos ambientais e à saúde (GANDHI et al., 2003).

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi utilizar membranas cerâmicas na dessolventização de misturas compostas de óleo de soja e diferentes solventes e misturas de solventes.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar membranas frente à separação de óleo de soja de solventes orgânicos.
- Investigar fluxos permeados e percentuais de retenção de óleo em membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa em diferentes solventes (n-hexano, etanol, isopropanol e seus azeótropos).
- Verificar o solvente mais adequado para o condicionamento da membrana, visando a obtenção de um maior fluxo permeado.
- Encontrar o método de limpeza mais adequado para as membranas cerâmicas submetidas à permeação de misturas de óleo de soja.
- Comparar as diferentes resistências ao transporte apresentadas nos ensaios com a membrana de 20 kDa.

- 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BRASIL, PRODUTOR DE ALIMENTOS E ENERGIA

A população mundial chegou em 2012 ao número histórico de 7 bilhões de habitantes, e todo este aumento populacional ocorrido nos últimos anos gerou uma necessidade de aumento no fornecimento de alimentos. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) o aumento na produção mundial de alimentos tem sido fomentado em 40% apenas pelo Brasil. Segundo projeções, dentro dos próximos anos, de todo o aumento de produção agrícola que houver no mundo espera-se que 60% seja oriundo somente do Brasil (FAO, 2012).

Assim, o Brasil entra neste contexto mundial assumindo hoje o papel principal, sendo chamado como a última fronteira agrícola e produtor mundial de alimentos. Impulsionado por uma tecnificação e incremento produtivo, forçando a pecuária do país a buscar patamares de produções maiores, espelhando-se na agricultura aonde apenas nos últimos 30 anos avanços em técnicas de cultivo como melhoramento genético das cultivares aumentaram a produção em 570% como no caso da soja (HIRAKURI e LAZZAROTTO, 2011).

A produção de soja iniciou no Brasil com os imigrantes japoneses em 1908. Mas a partir da década de 70, o interesse específico sobre seu óleo, impulsionou a produção agrícola, assim como pesquisas por variedades, gerando incremento na produção e a transformação desta leguminosa em uma *commodity* (OJIMA, 2004). A Figura 1 ilustra o crescimento produtivo da soja ao longo do tempo.

Hoje o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja e, segundo a *Food and Agriculture Organization* (FAO), até 2017 ultrapassará a os Estados Unidos (maior produtor mundial do grão), graças a seu volume de terras abundantes, capital e tecnologia, permitindo até que o país determine os preços internacionais. A produção de soja deverá apresentar um crescimento mundial de 28%, sendo que 40% da produção mundial ocorrerá apenas no Brasil (MEDEIROS, 2012).

Devido a problemas ocorridos na safra dos Estados Unidos em 2012 gerou-se uma alta nos preços dos grãos, impulsionando então um incremento de área plantada no Brasil. Por causa deste aumento, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o Brasil ficará muito próximo da produção norte americana. A empresa de

consultoria agrícola Agroconsult, em entrevista para a Revista Globo Rural, espera que já em 2013 o Brasil assuma a ponta como maior produtor de soja mundial superando em 2 milhões de toneladas os Estados Unidos (MEDEIROS, 2012).

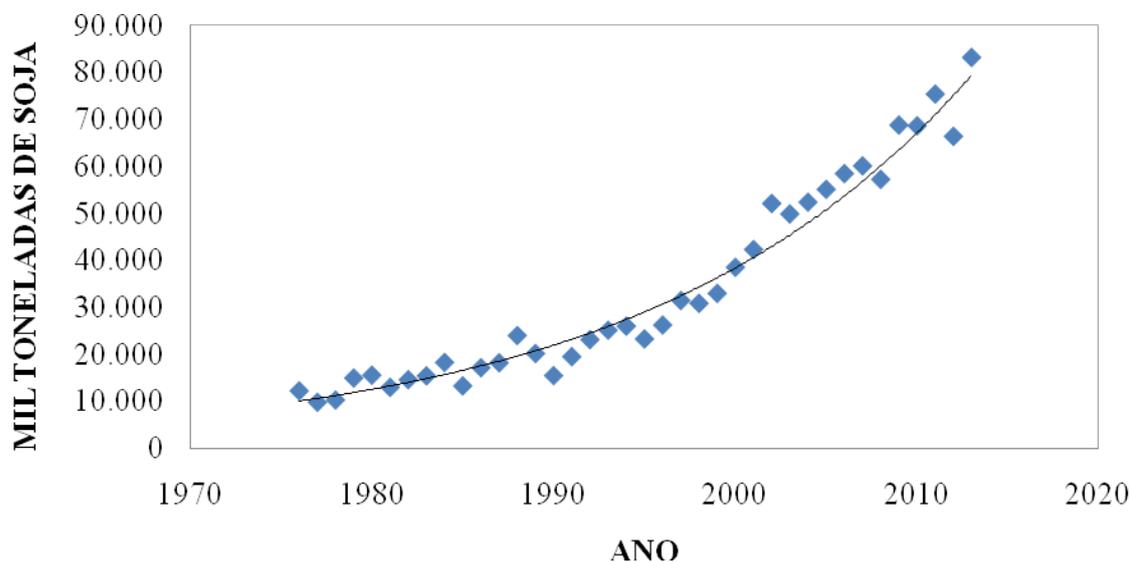


Figura 1: Linha histórica da produção de soja no Brasil (adaptado de Boletim Conab 2010/2011).

Já o próprio governo projeta que a produção em 2020/2021 chegará a um patamar produtivo de 86,5 milhões de toneladas, 17,8 milhões de toneladas acima do produzido em 2010/11. Dessa parcela cerca de 40,7 milhões de toneladas será exportada em 2020/21, um aumento de 11,7 milhões de toneladas relativo à 2010/11, podendo até atingir um teto máximo de 60 milhões de toneladas (DOSSA et al., 2011).

Embora a área cultivada com a oleaginosa represente apenas 5,8% da área agropecuária brasileira (CONAB, 2009; IBGE, 2009), na safra 2008/09, as exportações de produtos desse complexo representaram 25,0% das exportações do agronegócio nacional e 9,1% das exportações totais do País (SECEX/MDIC, 2009).

A produção de óleo de soja por sua vez apresentará um quadro diferenciado. O consumo interno deverá crescer a taxas anuais de 2,2% nos períodos acima citados, sendo que para as exportações esse crescimento deve atingir apenas 0,5% ao ano. Estima-se que somente 22% do óleo de soja se destinará a exportação (DOSSA et al., 2011).

As exportações de farelo de soja devem aumentar em torno de 1,1% ao ano até 2020/21. O farelo, mesmo não tendo tanto impacto no PIB como a soja em grão ou o próprio óleo, é de extrema importância para o crescimento de atividades agropecuárias,

ajudando a fomentar os expressivos incrementos na produção e exportação da carne brasileira (PINAZA, 2007).

Apesar de o Brasil ser o segundo maior produtor do grão, ele processa apenas 15,8% do farelo, colocando o Brasil como quarto maior produtor do farelo, e quarto maior extrator do óleo, detendo 16,5% de todo o óleo extraído mundialmente. Desse percentual 12,81% são somente para o consumo interno. Esta desigualdade entre produção de soja e extração do óleo e farelo se deve que 70% de toda a soja produzida no país é destinada a exportação em sua forma *in-natura*. (HIRAKURI e LAZZAROTTO, 2011).

Além da soja como fonte de alimento, o seu óleo tem sido utilizado como fonte de energia em biocombustíveis. Segundo o Boletim Mensal do Biodiesel da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012) hoje o Brasil possui 64 plantas produtoras de biodiesel com uma capacidade diária de 19.533,95m³, sendo que existem mais 10 plantas que tiveram sua construção já autorizada e mais 9 ampliações. De todo o biodiesel produzido atualmente, 78,60% é oriundo do óleo da soja, como ilustra a Figura 2.

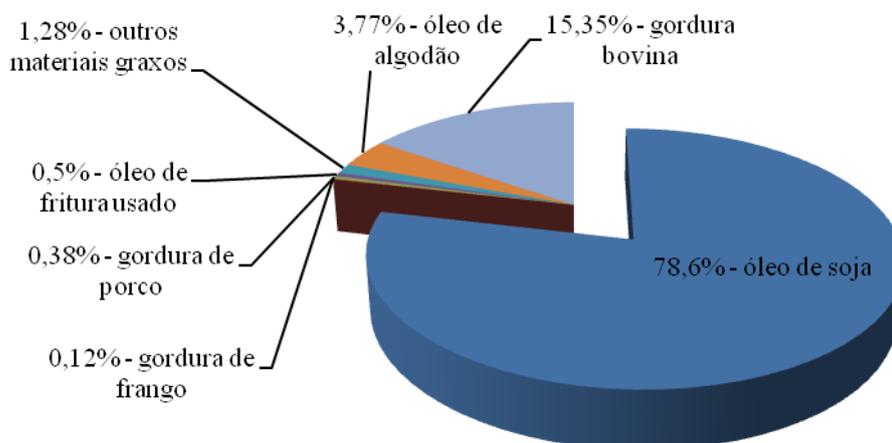


Figura 2: Matérias primas utilizadas para a fabricação de biodiesel no Brasil (Fonte: ANP, 2012).

Mesmo que fontes alternativas sejam o caminho para produção de biocombustíveis, a rápida e crescente demanda cada vez mais se fundamenta na soja. O presidente da Associação dos Produtores de Biodiesel (APROBIO), Erasmo Battistella, em entrevista para Revista Globo Rural espera que em 2013 seja regulamentada a mistura de 7% de biodiesel ao diesel. A mistura atual é de 5% e, de acordo com

expectativas da APROBIO, deve chegar a 10% até 2016. Neste ritmo, a adição do biodiesel ao diesel deve chegar a 20% até 2020 (FRANCO, 2012).

A principal matéria prima utilizada na fabricação do biodiesel é o óleo de soja. Este dado reflete em dois fatores: primeiro, o estrangulamento político-econômico sofrido pelas indústrias extratoras do óleo e o segundo é a geração de riquezas pelo fomento que representaria a pecuária nacional devido à maior produção e farelo de soja no país (ANP, 2012).

2.2 PROCESSO DE EXTRAÇÃO

O processo de produção de óleo de soja refinado passa por várias etapas, desde a extração, recuperação de solvente, degomagem, refino, branqueamento e desodorização (LIN e KÖSEOĞLU, 2005). Como o objetivo deste trabalho se concentra na etapa de recuperação de solvente, a descrição do processo de extração se deterá apenas até a etapa de recuperação do solvente.

A extração do óleo de soja é um processo complexo, envolvendo a recepção do grão, seu descasque, laminação, extrusão, extração e recuperação do solvente. Destaca-se que o processo de recuperação do solvente é feito por meio de evaporadores e destiladores “*flash*” que demandam um alto consumo energético, sendo este um ponto de extrema importância na indústria (PARAISO et al., 2001). As diferenças fundamentais estão na etapa de extração, que é dependente da oleaginosa utilizada, pois a recuperação do solvente utiliza o mesmo processo, indiferente à semente utilizada (CUSTÓDIO et al., 2003).

O processo de extração em si possui 3 fatores críticos principais, o rendimento da extração do óleo, a recuperação do solvente e a não emissão de n-hexano para a atmosfera. Devido à grande necessidade de maximização da eficiência destas etapas existem diversos modelos matemáticos e computacionais que visam auxiliar o operador em seu trabalho (NETO et al., 2011; CERUTTI et al., 2011; MARTINHO et al., 2008; CUSTÓDIO et al., 2003; THOMAS et al., 2007).

A descrição das etapas do processo de extração foram referenciados em Custódio et al. (2003). Na Figura 3 segue um diagrama esquemático do processo de extração.

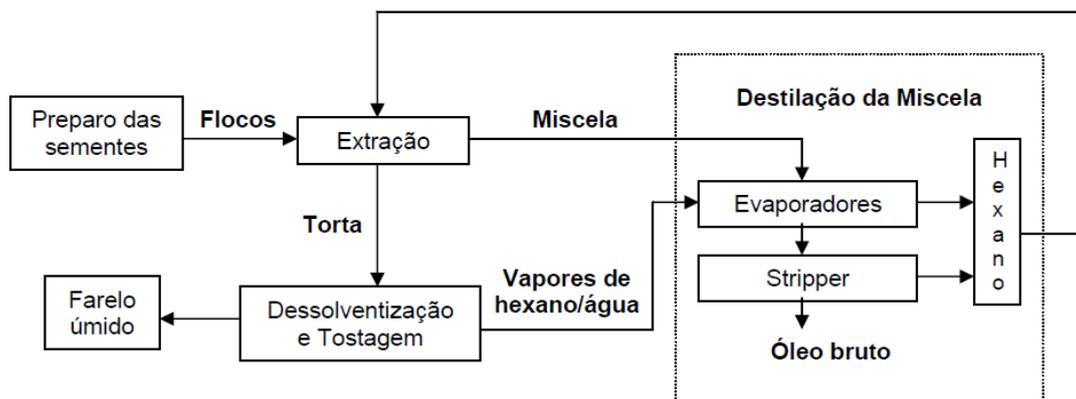


Figura 3: Esquema do processo de extração de óleo de soja por hexano (Fonte Custódio et al., 2003).

O preparo dos grãos para extração inicia com sua limpeza e secagem até um teor de umidade de 9%. Teores acima desta faixa de umidades tornam a extração difícil devido à repulsão que a água presente no grão gera ao solvente. Umidades menores demandam maiores quantidades de solvente, pois aumentam a capacidade de absorção do grão.

Posteriormente o grão é quebrado por rolos e descascado. O descascamento da soja é feito devido há inexistência de óleo na casca e para que esta não se fragmente em pequenas partículas posteriormente formando farinhas.

Após esta etapa, o grão é condicionado em vapor de água, aumentando sua temperatura do grão para a etapa de extração. Com o grão mais úmido, ele passa pela etapa de laminação, objetivando romper as células, aumentando a superfície de contato.

Por fim os flocos de soja são submetidos a uma extrusora, onde passam por uma câmara a alta pressão e elevada temperatura (maior que a de ebulição da água), forçando sua saída em pressão atmosférica ambiente. Esse processo causa um aumento ainda maior na superfície do floco, facilitando a percolação do solvente e drenagem do óleo.

O grão é tipicamente fracionado em flocos de 0,25 mm. Nos Estados Unidos em algumas fábricas os flocos são ainda compactados em pequenos *pellets* sob a justificativa de melhor manuseio, extraindo mais rápido o óleo por ter uma melhor drenagem que o floco propriamente dito.

Então, o grão extrusado é levado ao processo de extração, que em escala industrial normalmente é realizado em extratores tipo percolação. Neste tipo de extrator o solvente é disposto em contracorrente ao fluxo do grão extrusado. A temperatura

durante o processo de extração e a vazão de solvente são fatores importantes (KEMPER, 2000).

Existem alguns modelos mais comuns de extratores tipo percolação dos quais se pode citar o rotatório, o de correntes e cestos, de correias perfuradas e o de filtro. Quanto maior for a drenagem final do solvente do farelo mais eficiente é o processo (MUSTAKAS, 1980).

Assim, ao final da etapa se tem o farelo com uma parte residual de solvente e a mistura bruta, formada pelo óleo de soja mais o n-hexano. Como já descrito anteriormente o n-hexano é um solvente tóxico e deve ser retirado o máximo possível, até mesmo do farelo. Desta forma, sobre o farelo de soja mais o solvente é jogada água vaporizada para carreamento do solvente (JONGENELEN, 1976).

As primeiras indústrias de extração, devido à realidade da época nas primeiras décadas do século XX, não possuíam grande preocupação com a eficiência na utilização da energia. Assim, as primeiras indústrias possuíam evaporadores separados para cada etapa do processo. Nas plantas atuais de extração, diferentemente, por exemplo, o vapor utilizado para transporte do n-hexano no farelo gera uma mistura com uma energia térmica que é utilizada como fonte de aquecimento em uma primeira etapa de evaporação do n-hexano na mistura (CUSTÓDIO et al., 2003).

A mistura industrial possui em torno de 20 a 30% de óleo após a extração e seu restante de n-hexano. Após sofrer uma primeira evaporação com a energia do vapor utilizado sobre o farelo, a mistura chega a uma concentração de 65 a 67% de óleo e seu restante em solvente. Então a mistura é levada a seu segundo evaporador, do qual sai com uma concentração de óleo de 90 a 95% (PARAISO et al., 2001).

Cabe ressaltar que apesar de reutilizar a energia e apenas aplicar uma nova fonte de energia no segundo evaporador, quanto maior a proporção de óleo na mistura maior a energia requerida no processo para se conseguir evaporar o n-hexano, devido à iteração óleo solvente (CUSTÓDIO et al., 2003).

Para retirar a última parte de solvente da mistura é utilizado o *stripper*, que constitui-se em uma injeção de vapor altamente aquecido e manutenção de vácuo para remover o solvente para uma concentração menos que 0,2% da mistura. A temperatura nesse ponto do processo não pode exceder a 115°C para não causar alteração ao óleo, como o escurecimento (KEMPER, 2000).

Mustakas (1980) estimou que, em sua época, as perdas de n-hexano em plantas de extração eram em torno de 3,8 a 7,6 litros para cada tonelada de sementes

processadas. Paraízo (2003) já afirma que estas perdas sejam de até 1 L/ton de grão processada; Junior e Módenes (2009) estimaram em 2 L/ton de grãos.

Ceruttiet al. (2011) relatam que processos alternativos de extração, como o uso de dióxido de carbono, ainda possuem muitos entraves para terem sua escala maximizada a nível industrial. Segundo Johnson e Lusas (1983) a separação do solvente da mistura por evaporadores é tão dispendiosa, que se formos analisar toda a indústria de extração, somente os evaporadores consomem 2/3 de toda a energia utilizada pela indústria.

Exemplificando a importância da utilização mais eficiente da energia para a indústria de extração de óleo de soja, Junior et al. (2009) mostram que houve uma redução de 5,3% do consumo global de vapor de toda a planta, gerando uma economia de R\$ 91.000,00/ano, em uma indústria com produção média de 15.000 toneladas de óleo de soja por mês, com o reaproveitamento do calor potencial no óleo após sair do *stripper* e do vapor de água que sai de um aquecedor e vai ao tratamento de efluentes.

2.3 SOLVENTES ORGÂNICOS

A extração do óleo da soja pode ser feita de diversas formas. Sugarman (1956) descreve que primeiramente se obtinha o óleo pelo aquecimento dos grãos, um método arcaico trazendo grandes alterações ao produto. Na extração utilizando prensas, a eficiência do processo é muito baixa, principalmente em produtos que contenham baixo teor de óleo. Segundo Paraízo et al. (2001) estes processos estão ultrapassados, pois além de deixar um residual de óleo na torta de até 5%, apresentam um grande consumo energético, em média 65,0 kWh, para cada tonelada de soja processada.

A extração por solvente apesar de necessitar de temperatura e conter um elemento inflamável foi o processo que obteve maiores êxitos em quantidade de óleo extraído e qualidade do produto gerado. O processo de extração por n-hexano consome de 20 a 25 kWh por tonelada de soja (PARAÍZO et al., 2001).

O solvente ideal segundo Johnson e Lusas (1983) é uma denominação relativa, sendo tido como ideal em função da finalidade ou custo do processo. O solvente ideal deve ter principalmente uma grande capacidade de extração do óleo, não ser inflamável, não ser tóxico, ser barato, ser estável quimicamente e ter uma fácil recuperação da mistura.

Obviamente não existe o solvente ideal, sempre o solvente utilizado vai apresentar alguma desvantagem em algum parâmetro do processo. A própria escolha histórica do n-hexano como solvente pode ser utilizada para comprovação desta afirmação.

Johnson e Lusas (1983) relatam que primeiramente o óleo era extraído utilizando nafta, um composto residual derivado do craqueamento do petróleo. A nafta era barata por ser um subproduto. Porém, sua formulação não era padrão e o farelo e o óleo produzidos ficavam com odor e sabor estranhos. A partir desse momento se desenvolveu a ideia de um solvente puro. Ainda, como estes acontecimentos foram concomitantes à II Guerra Mundial, a necessidade de um solvente não inflamável era muito visada, pois nenhuma indústria queria ter suas instalações como alvo de ataques.

Ocorreu então uma substituição da nafta pelo tricloroetileno. Dentre as vantagens desse solvente são sua alta capacidade de extração, baixo ponto de ebulição facilitando a separação na mistura e a qualidade do óleo e farelos gerados, pois o tricloroetileno não extraía fosfolipídios. Porém, não demorou muito para pessoas que consumissem o óleo apresentarem hemorragias nasais, além de muitos animais morrerem por consumirem o farelo contendo traços residuais do solvente (JOHNSON E LUSAS, 1983).

Toda a cadeia industrial de extração norte americana estava baseada na utilização do tricloroetileno, que devido a seus efeitos tóxicos deveria ser banido. Nesse momento, o n-hexano entrou em cena como o produto que poderia substituir o tricloroetileno com algumas pequenas alterações no processo. Ainda, por ser um subproduto na produção da gasolina, não possuía aplicação distinta (JOHNSON E LUSAS, 1983)

O n-hexano apresenta, dentre suas grandes vantagens, sua alta capacidade de extração do óleo, deixando baixos níveis no farelo, menos que 1% (RUSSIN et al., 2011). Gandhi et al. (2003) descreve que o n-hexano possui também uma extração mais rápida se comparado com outros solventes e possui um ponto de ebulição relativamente baixo (62°C).

Porém, o n-hexano possui vários pontos negativos, sendo dois principais. O primeiro dele é a toxicidade. Uma exposição a 400 ppm no ar já causam desordens nervosas, visão embaçada, queda de cabelos, irritação, fadiga e danos ao cérebro. A possibilidade de possíveis acidentes em plantas de extrações tem forçado a legislação e

agentes de regulação ao risco potencial de intoxicações pelo contato com n-hexano residual tanto via alimentos como o farelo (RUSSIN et al., 2011).

Kimura et al. (1971), buscando investigar o efeito tóxico de alguns solventes, especificamente o n-hexano, observou que apenas 0,016 mL/kg já eram capazes de gerar sintomas de intoxicação. A DL50 (dose mínima ingerida capaz de matar 50% dos organismos) para ratos recém-nascidos ficou estipulada em 24 mL/kg e para animais adultos em torno de 43,5 mL/kg de peso.

O segundo principal ponto negativo do n-hexano é por este solvente ser um derivado do petróleo. Este produto tende a baixa de reservas e seu encarecimento se tornará inevitável (ASPO, 2004).

Johnson e Lusas (1983) apresentam um dos primeiros trabalhos abordando solventes alternativos para a extração do óleo de soja. Fato interessante é que já em 1950, na região da Manchúria, no Japão, foi desenvolvido “*hot etanol process*” processo de extração utilizando etanol como solvente. A única diferença seriam alguns parâmetros operacionais como temperatura do solvente e pressão da etapa de extração.

Saxena (2011) investigou o uso de etanol frente ao n-hexano como solvente extrator de óleo de algodão. Os autores utilizaram um extrator soxhlet, testando proporções de solvente de 5, 10 e 15 vezes a fração de óleo, em temperaturas de 15, 25, 35 e 45°C, além de variar tamanho de partícula do algodão e tempo de extração. As melhores extrações aconteceram em porcentagens maiores da razão solvente/óleo, com extração de 86,4% na proporção de 15 partes de solvente para uma de óleo, e o hexano 88,72% em 180 minutos a 35°C. No entanto, com o incremento de temperatura para 45°C se conseguiu um incremento de extração para 92,84% para o n-hexano e de 93,57% para o etanol, demonstrando a possibilidade de utilização de etanol, que em condições adequadas de trabalho se equipara ao n-hexano em poder de extração.

Além do etanol outros solventes podem ser usados como extratores para o óleo de soja. Gandhi et al. (2003) testou o uso de n-hexano, n-heptano, n-propanol, isopropanol e etanol e comprovou que todos conseguem extrair óleo de soja porém em taxas variáveis. Utilizando um extrator soxhlet tradicional, analisando as quantidades de óleo extraídas somente pelos solventes puros a partir de 6 horas. Com exceção do n-propanol que extraiu 90%, todos os outros solventes haviam extraído 98% do óleo. Até mesmo misturas aquosas obtiveram resultados expressivos com 98,5% para a solução 90:10 água/n-propanol e ainda soluções de azeótropos, destacando n-hexano+ etanol e

n-hexano + isopropanol (78:22) que conseguiram em 8 horas de extração retirar 99,5% de todo o óleo da soja. A Tabela 1 apresenta os dados obtidos por Gandhi et al.(2003).

Tabela 1: Extração de óleo de soja por diferentes solventes, em diferentes tempos (Fonte Gandhi et al., 2003).

Solvente	Extração do óleo (%)				
	2 h	4 h	6 h	8 h	10 h
Solventes puros					
n-hexano	77	90	98,7	99,5	99,5
n-heptano	70	92	98	99	99
n-propanol	70	86	90	98	98,5
isopropanol	73	94	98	99,5	99,5
etanol	71	92	98	99	99
Soluções aquosas					
90:10 n-propanol	78	82	85	96	98,5
80:20 n-propanol	72	77	50	92	94,5
90:10 isopropanol	80	86	92	97,8	98
80:20 isopropanol	72	82	90	97	98
90:10 etanol	76	81	90	97	98
80:20 etanol	71	78	86	95	97
Azeótropos					
n-hexano + isopropanol (78 + 22)	64	72	89	99,5	-
n-hexano + etanol (79 + 21)	52	65	82	96	99
n-heptano + etanol (52 + 48)	64	72	84	94	99
n-hexano + n-propanol (96 + 4)	68	71	85	97	99,6
água + etanol (4,4 + 95,6)	54	65	81	95	99
água + n-propanol (28,2 + 71,8)	57	65	84	96	99
isopropanol + água (87,8 + 12,2)	56	68	85	94	99,8

O óleo extraído a partir de solventes orgânicos apresenta a mesma qualidade nutricional do obtido pela extração com n-hexano, com a diferença de que os óleos extraídos por álcoois apresentaram frações muito menores de fósforo (GANDHI et al., 2003).

Atualmente solventes alternativos como grande parte dos álcoois não tem sido aplicados na extração de óleos vegetais, dado ainda haver grande disponibilidade de n-

hexano. Além disso, os álcoois geralmente são mais caros e necessitam de maior energia para a evaporação (GANDHI et al., 2003).

Seth et al. (2007) investigou comparativamente as taxas de extração de óleo de soja por diferentes solventes. Dentre os solventes se comparou o isopropanol, um azeótropo de isopropanol, água e n-hexano. Foram realizadas diversas extrações utilizando grãos com diferentes umidades, quebrados e flocos, variando a vazão dos solventes. As extrações com isopropanol resultaram em taxas de 1,5 a 4,7% maiores de extração de óleo dos grãos quando comparadas com n-hexano. As maiores taxas de extração estiveram diretamente relacionadas a maiores vazões de solventes. Os autores relatam que grande parte do sucesso da extração para o isopropanol se deve à temperatura de extração, 81,5 a 82,5°C, a qual é superior a de n-hexano de 65 a 70°C.

A solubilidade do óleo de soja decai em solventes polares necessitando para estas temperaturas de extração maiores. A extração com isopropanol atinge maiores taxas a menores tempos em relação ao etanol nas mesmas temperaturas. Porém por questões de segurança alimentar, o etanol é o solvente mais seguro (BERA et al., 2006).

Chien et al. (1998) em seu estudo sobre extração de óleo de milho via etanol demonstrou que a baixa solubilidade de óleo em etanol, assim como suas baixas taxas de extração podem ser compensadas aumentando-se a vazão de solvente sobre a massa de grãos. Kuk e Hron (1998) investigaram a extração de óleo de algodão por n-hexano, etanol e isopropanol. Segundo os autores, os solventes alcoólicos além de ser tão eficientes quanto o n-hexano reduzem riscos potenciais de explosões, conseguindo transportar junto o gossipol (composto polifenólico tóxico presente na semente de algodão) aumentando a qualidade do farelo produzido.

O sucesso de uma planta de extração está muito relacionado ao tempo adequado de contato do solvente com o floco, além de um volume necessário de solvente (CHRISTENSEN, 1983). A separação do solvente da mistura, assim como do solvente residual do floco já era descrita como o mais importante fator de custo da indústria, demandando maiores cuidados e controles. Ainda, o autor relata que todo esforço deve ser feito para manutenção da segurança e minimização de riscos a níveis então aceitáveis.

Os azeótropos podem ser vistos pela indústria como solventes intermediários, pois carregam características dos dois solventes, tornando a substituição do n-hexano somente um processo gradual com menos alterações da linha de produção e extração de óleo de soja.

Devido ao seu ponto de ebulição mais alto que o do n-hexano, os álcoois são vistos aos olhos da indústria como solventes de extração e recuperação mais caros. Neste ponto, entra a tecnologia de separação por membranas viabilizando uma economia de energia que pode ser utilizada tanto com o n-hexano quanto os álcoois e seus azeótropos.

2.4 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE SOJA E SUA MISTURA EM N-HEXANO

As características do óleo de soja apesar de possuírem uma composição fixa já bem discriminada, diferentes condições de produção assim como características geográficas e climáticas influenciam na composição final dos diferentes compostos que formam o grão de soja e posteriormente o óleo de soja. Atualmente o avanço da engenharia genética trouxe inimagináveis possibilidades de trabalho, gerando produtos resistentes, produtos altamente produtivos e em um futuro próximo a possibilidade de produção de ácidos graxos mais complexos como ômega-3 entre outros a partir da planta de soja.

Os óleos vegetais não refinados contêm triglicerídeos, fosfatídeos, esterol, hidrocarbonetos, tocoferóis, ácidos graxos livres, vitaminas A, D e E e traços de metais. O óleo de soja passa por diversas etapas de processamento até se tornar o óleo de soja refinado. Dentre os diversos compostos que formam o óleo de soja bruto e o óleo de soja refinado estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2: Composição do óleo de soja bruto e do óleo de soja refinado.

	Óleo bruto	Óleo refinado
Triglicerídeos	95-97	>99
Fosfatídeos	1,5 – 2,5	0,003 – 0,0045
Material insaponificável	1,6	0,3
Esteróis da planta	0,33	0,13
Tocoferóis	0,15 – 0,21	<0,05
Hidrocarbonetos	0,014	0,01

Ácidos graxos livres	0,3 – 0,7	<0,05
Resíduos metálicos	-	-
Ferro (ppm)	1 – 3	0,1 – 0,3
Cobre (ppm)	0,03 – 0,05	0,02 – 0,06

Fonte: CUSTÓDIO et al.,2003.

Os fosfatídeos, também discriminados como ceras e gomas presentes no óleo de soja cru não são desejáveis, pois escurecem o óleo. Os fosfatídeos que podem estar presentes no óleo de soja são fosfatidil colina, fosfatidil etanolamina, fosfatidil inositol, ácido fosfatídico e outros, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Fosfatídeos que podem estar presentes no óleo de soja.

Fosfatídeos	Percentagem média (%)
<i>Fosfatidilcolina</i>	35
<i>Fosfatidil etanolamina</i>	25
<i>Fosfatidil inositol</i>	15
<i>ácido fosfatídico</i>	10
Outros	15

Fonte: CUSTÓDIO et al., 2003.

Os glicerídeos compõe a maior parte do óleo bruto, cujo valor percentual está na faixa de 95 a 97 % em peso do óleo. Eles são formados de ácidos graxos saturados e insaturados, os quais são mostrados na Tabela 4 com os respectivos valores percentuais médios de suas composições em massa no óleo cru.

Tabela 4: Composição dos ácidos graxos no óleo de soja.

Componentes	Fração mássica	Massa molecular (g/mol)	Fórmula molecular	Ponto de ebulição (°C)
Ácidos saturados				

láurico	0,1	200,32	$C_{12}H_{24}O_2$	91,2
mirístico	0,2	228,38	$C_{14}H_{28}O_2$	250,0
palmítico	10,7	256,44	$C_{16}H_{32}O_2$	351,5
esteárico	3,9	284,48	$C_{20}H_{40}O_2$	204
Ácidos insaturados				
palmitoléico	0,3	254,41	$C_{16}H_{30}O_2$	131,0
oléico	22,8	282,44	$C_{18}H_{34}O_2$	288,0
linoleico	50,8	280,44	$C_{18}H_{32}O_2$	229,2
linolênico	6,8	278,44	$C_{18}H_{30}O_2$	231,0
total	95,8			

Fonte: PERKINS, 1995.

Ácidos graxos livres são considerados indesejáveis no produto final, pois eles podem causar mau cheiro e diminuir a vida de prateleira do óleo. Ácidos graxos livres são um indício de estágios avançados de oxidação devido à hidrólise do óleo.

Dentre as propriedades físicas do óleo de soja, assim como seus ácidos graxos mudam com a variação do comprimento da cadeia carbônica do óleo, seu grau de insaturação e outros substituintes que podem mudar com a variação da temperatura. Apesar de haver até mesmo algumas equações que se prestem a descrever as propriedades físicas da soja, a sua composição como já descrita varia com as suas condições de cultivo, modificando assim parte de suas características. Algumas das principais características físicas do óleo de soja são descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Principais características físicas do óleo de soja.

Densidade a 20°C	0,9165 á 0,91261 g/mL decaindo entre 0,000643 a 0,000668 g/mL °C
Capacidade de aquecimento	0,448 cal/g°C umentando 0,000616

	cal/g°C
Ponto de fusão	0,6 °C
Temperatura de combustão	9450-9388 cal/g
	9135 cal /g
Coefficiente de transferência de calor	269,7 watts/°K M ² a 180 °C
Tensão superficial	27,6 dyne/cm decaindo 0,077 dyne/cm °C
Pressão de vapor	1 μ a 254 °C
Viscosidade 20°C	58,5 – 62,2 cP
Resistência elétrica a 24 °C seco	23,7 Tohm.cm
Resistência elétrica saturado de água	7,25 Tohm.cm
Ponto de fumaça	245 °C
Ponto de inflamação	324 °C
Ponto de fogo	360 °C

Fonte: HAMMOND et al., 2005.

Para exemplificar a energia demandada para remoção do hexano do óleo de soja, a Tabela 6 a seguir apresenta as temperaturas necessárias para evaporação do hexano até atingir determinado residual do produto. Fica evidente que quanto menor a quantidade de hexano presente no óleo, maior a temperatura, assim como energia gasta para sua remoção.

Tabela 6: Ponto de fulgor versus hexano residual.

Ponto de fulgor (°C)	Hexano residual (ppm)
82	3500
99	1600

121	1000
160	550

Fonte: HAMMOND et al., 2005.

A massa específica do óleo, assim como sua densidade são alterados pela variação da temperatura. A Tabela 7 apresenta a massa específica do óleo em diferentes temperaturas.

Tabela 7: Massa específica do óleo bruto de soja.

Temperatura (°C)	Massa específica (g/mol)
-10,0	0,9410
0,0	0,9347
10,0	0,9276
25,0	0,9175
40,0	0,9075

Fonte: PARAÍSO, 2001.

O hexano utilizado industrialmente constitui-se de uma mistura de hidrocarbonetos saturados de seis átomos de carbono. A composição do hexano para extração varia de fornecedor para fornecedor. Normalmente, o componente em maior quantidade é o n-hexano, cuja concentração pode variar de menos que 50% a mais que 90% em volume. O isohexano e o metilciclopentano podem estar presentes em quantidades apreciáveis. As temperaturas normais de ebulição da mistura hexano devem variar do valor mínimo de 65°C a um valor máximo de 70°C.

Segundo Johnson (1983) o n-hexano tem uma massa molecular de 86,17 g/mol, uma massa específica de 0,659 g/cm³, uma temperatura de ebulição de 69 °C, um calor latente de vaporização de 79,9 cal/g, uma viscosidade a 20 °C de 0,312 cp, uma solubilidade em água a 25°C de 0,05 g/L, uma capacidade calorífica no estado líquido

de 0,533 cal/g°C; o hexano é um solvente levemente solúvel em água e forma com o óleo de soja uma mistura denominada de mistura.

A mistura é uma solução líquida formada pela dissolução completa do óleo de soja no solvente. O processo de dissolução provoca alterações moleculares na estrutura dos componentes que formam a solução que por sua vez provocam mudanças energéticas do sistema envolvido. A dissolução envolve dois processos endotérmicos e um exotérmico. Primeiro, as moléculas do óleo se separam em moléculas isoladas através de um processo endotérmico. A energia envolvida é pequena para as moléculas de óleo de soja que são apolares. As moléculas de óleo separadas podem se dispersar no seio do solvente, para isso, é necessário a dissociação das moléculas do solvente visando a acomodação das moléculas do óleo. Esta etapa do processo é também endotérmica e a magnitude da energia envolvida depende do grau de polaridade do solvente e do tamanho das moléculas do óleo.

A terceira etapa do processo é exotérmica e se refere a interação das moléculas do óleo com as moléculas do solvente. A mudança global de entalpia é tanto mais negativa quanto as perdas de energia das interações moleculares, de óleo com óleo e de hexano com hexano, são maiores que a energia ganha na interação molecular do óleo com hexano. Essa variação global de energia é denominada de calor de solução da mistura.

Segundo Johnson (1983) na extração de óleo pelo solvente o mecanismo de transferência é governado pelo fluxo capilar e a taxa de óleo transferido é parcialmente dependente dos valores das viscosidades do solvente e da mistura.

Tabela 8: Viscosidade da solução óleo de soja/hexano.

% do solvente no óleo (em massa)	Viscosidade (centipoise)			
	0 ° C	10 ° C	25 ° C	40 ° C
0,00	172,9	99,7	50,09	28,86
11,45	49,03	31,78	18,61	11,95
20,69	21,88	15,40	9,88	6,68
30,80	10,34	7,83	5,43	3,81

39,96	5,69	4,48	3,18	2,44
50,79	3,15	2,57	1,97	1,52
78,39	0,91	0,80	0,67	0,56
84,56	0,72	0,64	0,54	0,46

Fonte: PERKINS, 1995.

2.5 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS

Membrana em latim significa pele fina, e segundo Habert et al. (2006) é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

O grande interesse na utilização da tecnologia de separação por membranas reside nas suas vantagens que podem ser descritas como a alta seletividade, simplicidade de aplicação operação e escalonamento. Além de possuir como principal vantagem a separação de componentes sem o uso de altas temperaturas, resultando em produtos de maior qualidade, com mínimas modificações sensoriais e nutritivas, e por não usar temperaturas normalmente associadas a processos de alto gasto energético as membranas proporcionam uma redução expressiva no custo operacional (HOWELL, 1990).

A primeira descrição científica de utilização de membranas foi constatada em 1748 quando o francês Nollet, em uma experiência, constatou que quando uma bexiga com vinho imersa em um copo cheio de água pura, a bexiga incha, podendo até estourar, devido à diferença de potencial (HABERT et al., 2006).

Porém, mesmo havendo alguns estudos em 1930 o real desenvolvimento científico desta tecnologia começou a ocorrer na década de 1950 devido a intensos investimentos por parte do governo dos Estados Unidos na utilização de membranas para a dessalinização da água.

Distinguindo historicamente o desenvolvimento das membranas referente a diferentes materiais de fabricação, Coutinho et al.(2009) classificou as membranas em:

1ª Geração: eram fabricadas a partir de compostos de acetato de celulose, desenvolvidas especificamente para a dessalinização. Devido ao material de fabricação

essas membranas tinham capacidade e trabalho entre pH 3 e 8 e não podiam exceder a temperaturas de 50°C, além de serem susceptíveis a ataques microbianos.

2ª Geração: introduzidas a partir de 1957 eram derivadas de polímeros sintéticos, podendo assim obter variações de suas propriedades e funcionalidades devido ao composto que lhes deu origem. Principalmente fabricadas com polisulfona e poliamidas. São membranas mais resistentes a ácidos, enzimas e temperaturas, porém apresentam baixa capacidade de trabalho em altas pressões devido à compactação. São atualmente as membranas mais usadas mundialmente.

3ª Geração: são produzidas a partir de zircônia e ou óxido de alumina depositadas sobre outros materiais que formam as membranas cerâmicas. São membranas de alta resistência, suportando altas pressões, trabalhando em toda a faixa de pH, temperaturas acima de 400°C e além de serem quimicamente inertes. Devido a todas estas vantagens, as membranas cerâmicas apresentam um custo superior as membranas de 1ª e 2ª Geração, fator que ainda limita suas aplicações.

4ª Geração: são o resultado de uma mistura de processos de eletrodialise junto diferentes tamanhos de poros. Pode ser definida como um processo eletroquímico para separação de moléculas orgânicas carregadas eletricamente. Assim um íon, ou molécula carregada, sobre efeito de uma corrente elétrica tem seu transporte de uma solução para outra intermediado por uma ou mais membranas.

A necessidade da criação das membranas cerâmicas ocorreu em 1980, devido à indústria petroquímica possuir interesse em usar a tecnologia de membranas para separação de seus compostos de trabalho. O grande problema ocorreu devido às membranas poliméricas não satisfazerem requisitos como estabilidade a solventes orgânicos e trabalhar a altas temperaturas. A membrana inorgânica deveria possuir uma estabilidade térmica superior, estabilidade química e estrutural ou física, elevando assim também a vida útil das membranas (MATSUKATA et al., 2011).

As membranas cerâmicas são feitas da combinação de um metal (alumínio, titânio, silício ou zircônio) com componentes não metálicos formados por óxidos, nitretos e carbonetos. Dentre as membranas cerâmicas, as mais representativas são as de óxido de alumina (α -Al₂O₃) e óxido de zircônio (ZrO₂) (MULDER, 2000). Devido à presença destes metais as membranas cerâmicas são altamente hidrofílicas (ZEMAN e ZYDNEY, 1996).

A membrana é avaliada por dois parâmetros: produtividade e eficiência. A produtividade é analisada por meio da quantidade de permeado que esta consegue obter

em determinado tempo. E a eficiência está relacionada ao grau de retenção de determinado composto (HOWELL, 1990).

O fluxo obtido pela membrana é expresso pelo símbolo J, e é normalmente expresso em massa ou em volume do composto permeado pela área da membrana em determinado período de tempo. Para quantificar a eficiência da membrana se utilizam os cálculos de fator de concentração de uma corrente ou composto, e retenção de compostos. O fator de concentração (FC) mede o decréscimo de massa ou volume da alimentação durante o processo de filtração, e é dado pela divisão da massa ou volume de alimentação inicial (MA) da filtração, pela massa ou volume final do retido (MR), conforme Eq. 1. O fator de concentração é utilizado quando o nível de retenção é total, ou seja R=1.

$$FC = \frac{MA}{MR} \quad (1)$$

A retenção (R) mede a porcentagem que um determinado soluto foi retido pela membrana durante a filtração. É dada pela divisão da concentração do permeado (CP) pela concentração do retido (CR), isto diminuído de um e multiplicado por cem, conforme a Eq. 2.

$$R = 100 \left(1 - \frac{CP}{CR} \right) \quad (2)$$

A performance da membrana é influenciada pela sua composição química, temperatura, pressão de trabalho, fluxo de alimentação e interações entre componentes do fluxo de alimentação com a superfície da membrana (LIN e RHEE, 1997).

A diferença de pressão entre o lado da alimentação e do permeado (PTM) é a pressão exercida sobre a membrana durante o processo de separação, e pode ser definida também como a diferença entre a pressão de entrada (alimentação) e pressão do permeado. Em membranas de micro e ultrafiltração, nas quais se enquadram as utilizadas no estudo, o fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão aplicada à membrana e inversamente proporcional à viscosidade da solução. Assim quando se

fala em ultrafiltração, quanto maior a pressão aplicada menor é sua capacidade de retenção, reduzindo sua eficiência.

As membranas podem operar de duas formas, assim como esta distinção é usada para classificá-las, podendo operar em escoamento transversal (*dead-end*) ou escoamento tangencial (*cross-flow*) à membrana. O escoamento transversal emprega a alimentação e pressão de forma vertical contra a membrana (batelada), e somente há uma corrente que passa a membrana. No processo transversal o fluxo do permeado tende a diminuir com o tempo, devido à formação de torta de material retido na superfície da membrana.

No escoamento tangencial, a alimentação ocorre de forma tangencial à membrana, e há duas correntes de saída, uma para o retido e outra para o permeado. O modo tangencial possui uma vantagem sobre o transversal, pois quanto maior a velocidade tangencial maior a turbulência sobre a superfície da membrana, diminuindo a incrustação e aumentando as taxas de transferência de massa (ZEMAN e ZYDNEY, 1996). A Figura 4 apresenta o diagrama esquemático dos dois modos de operação das membranas (Mulder,2000).

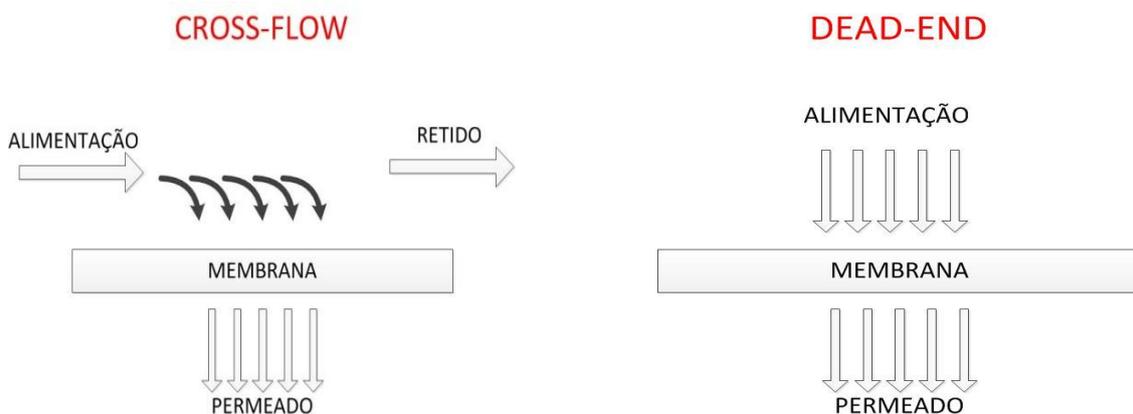


Figura 4: Diagrama do modo de alimentação na membrana, tangencial (*cross-flow*) e transversal (*deadend*).

Maiores pressões causam maiores compactações do material retido na superfície da membrana, aumentando a retenção, assim como o aumento na concentração de óleo aumenta a viscosidade da solução diminuindo o fluxo permeado e incrementando a retenção da membrana (SOUZA et al., 2008).

Existem porém, alguns fatores que limitam a eficiência das membranas. Estes fatores estão associados ao tipo de solução e sua interação com a membrana e o

processo. Dentre esses processos descrevem-se principalmente a polarização por concentração e a incrustação (*fouling*).

A polarização se refere à acumulação reversível de moléculas retidas na superfície da membrana. Esta acumulação de solutos sobre a superfície da membrana diminui sua permeabilidade. O aumento da pressão de operação leva ao aumento da polarização e conseqüentemente pode se alcançar um fluxo limite. Alguns destes efeitos de redução no fluxo permeado podem ser mais pronunciados em situações em que o soluto se trata de uma macromolécula como proteínas, ou até mesmo moléculas de óleo. A polarização por concentração pode causar um aumento da concentração de soluto na superfície que leve à formação de géis, precipitados e agregados destes solutos na camada superficial da membrana.

A incrustação (*fouling*) por sua vez é um fenômeno irreversível, causado pelo bloqueio de poros, adsorção de solutos na superfície da membrana e no interior dos poros que junto com a formação de gel e precipitados levam à redução expressiva do fluxo de permeado. A lavagem simples com água ou solvente não é capaz de reverter totalmente este processo, sendo necessária a utilização de lavagens químicas ou enzimáticas para se obter a recuperação do fluxo de permeado.

2.6 CONDICIONAMENTO DE MEMBRANAS

Historicamente as membranas foram criadas para dessalinização de água e, assim, primeiramente difundiu-se como forma de separação e recuperação de água. Devido às grandes vantagens do uso da tecnologia de membranas, vários estudos têm focado no uso de membranas em sistemas não aquosos, de características mais apolares. Porém sua aplicação prática tem sido restrita devido ao baixo fluxo apresentado. Além disso, grande parte das membranas poliméricas sofrem alterações quando expostas a solventes orgânicos, podendo sofrer inchamento, ou até mesmo total dissolução da matriz da membrana no solvente (SHUKLA e CHERYAN, 2002).

O transporte de solvente pela membrana depende de características do solvente como, polaridade, viscosidade ou tensão superficial; e também da natureza química da membrana (VANKELECOM et al., 2004). Tratando de membranas de microfiltração, Machado et al. (2000) descrevem que a viscosidade e a tensão superficial dos solventes são os principais fatores que influenciam no fluxo. Sendo que membranas de

características polares possuem maiores fluxos para solventes polares e baixos fluxos para solventes apolares.

A priori, o condicionamento, ou pré-tratamento, envolve lavagens da membrana em solvente apropriado para aumentar ou remover preservantes e umectantes da superfície da membrana e de seus poros (KESTING, 1985). No entanto, alguns estudos mais recentes mostram que o condicionamento ou pré-tratamento das membranas hidrofílicas podem mudar seu caráter hidrofílico, levando a aumento no fluxo de solventes orgânicos. A membrana deve ser exposta então gradualmente a mudanças de polaridade terminando com o solvente que corresponde à polaridade desejada (SHUKLA e CHERYAN,2002).

Van der Bruggen et al. (2002) testaram diferentes membranas poliméricas (N30F, NF-PES-10, MPF-44 e MPF-55) frente ao fluxo de etanol, água e n-hexano. Baseando-se no estudo de Machado et al.(2000) os autores descrevem que o pré-tratamento de membranas por imersão durante 24 horas no solvente orgânico usado posteriormente causa o incremento do fluxo em membranas hidrofílicas. Em algumas membranas poliméricas devido ao inchamento em solventes orgânicos pode haver a perda do nível de retenção.

O condicionamento também pode ser usado em membranas cerâmicas, visando melhorar o fluxo de permeado. Garcia et al.(2005) investigaram o condicionamento de duas membranas cerâmicas formadas por zircônia com massas molares de corte de 1.000 e 5.000 g/mol como forma de incrementar o fluxo de n-hexano. Após condicionadas em água, passando a 50% água e 50% isopropanol e 50% isopropanol e 50% hexano para finalmente ser condicionada em 100% hexano. Este processo foi realizado tanto quando utilizado o hexano analítico nos experimentos com óleo de soja refinado como no experimento aonde se utilizou hexano industrial e óleo de soja não degomado. As membranas apresentaram baixo fluxo permeado e com redução do fluxo com o tempo. A queda mesmo depois do condicionamento foi explicada devido à hidrofobicidade da membrana, oferecendo resistência ao solvente. Mesmo seca em forno e diretamente condicionada em n-hexano, a membrana continuou oferecendo baixo fluxo permeado. Os autores concluíram que quando a membrana for condicionada primeiramente em água, grande parte da água continuaria aderida a membrana continuaria aderida à água e isto teria influência na redução do fluxo posterior de n-hexano, não sendo possível apenas com os enxágues conseguir secar ou remover totalmente o solvente utilizado anteriormente.

Bothun et al.(2008) relata que as propriedades químicas e físicas dos solventes impactam diretamente na permeabilidade sobre as membranas cerâmicas e assim para a expansão de escalas e utilização industrial das mesmas, fica imprescindível que estas tenham todas suas características tecnológicas investigadas a fundo para que a dependência da permeabilidade relacionada a interações solvente membrana sejam totalmente descritas.

As membranas de cerâmica por sua vez foram desenvolvidas para serem inertes quimicamente a solventes diversos. Porém a sorção de solventes orgânicos pela membrana pode inibir a permeabilidade pela redução efetiva do tamanho do poro e alteração da superfície química e de sua tensão superficial (BOTHUN et al., 2008).

2.7 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS APLICADA A ÓLEOS VEGETAIS

Um dos primeiros trabalhos publicados utilizando membranas na área de óleos vegetais foi o de Gupta (1978) que propôs a utilização de membranas no refino de óleos vegetais. Gupta descreve que devido à grande diferença de tamanho dos diferentes compostos constituintes da mistura formada pelo óleo ainda não refinado, diferentes membranas com diferentes tamanhos de poros sejam capazes de fazer a separação da mistura.

Desde então a tecnologia de membranas vem sendo estudada e aplicada sobre toda a cadeia de extração de óleo de soja não apenas na degomagem, mas na recuperação de solventes, desacidificação, remoção de pigmentos e polimento. Lin e Köesoğlu (2005) descrevem as específicas aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais, sintetizando em recuperação de solvente, degomagem, remoção de ácidos graxos livres, recuperação de catalisador, recuperação de água de centrifugadores, recuperação de água de torres de resfriamentos, purificação de proteínas e separação de tocoferóis. Vários autores tem estudado especificamente a recuperação de solvente em misturas óleo/n-hexano (KÖSEOĞLU e ENGELGAU, 1990; RIBEIRO et al., 2006; LIU et al., 2006; WU e LEE, 1999; KOIKE et al., 2002).

A membrana ideal para a recuperação de solventes deve combinar propriedades específicas como alta rejeição de óleo aliadas a fluxos permeados adequados a escalas industriais assim como, possuir resistência mecânica, térmica e químicas compatíveis ao processo (KOESOGLU e ENGELGAU, 1990). Köesoğlu e Engalgau(1990) levando em

conta todo o gasto energético que a indústria de extração de óleo de soja possuía e imaginando a possibilidade de economia utilizando a tecnologia de membranas, apresentaram em seu trabalho apontando todo um processo para a produção de óleos vegetais com uso intensivo de processos de separação com membranas. Segundo os autores, pelo uso de membranas somente nos Estados Unidos poderiam ser economizados entre 15 e 21 trilhões de Btu/ano, isso no início da década de 90, levando em conta toda a extração de óleo vegetal, desde recuperação de solvente, refino e degomagem. Utilizando apenas um módulo de membrana plana formado por polisulfona, sem informação do tamanho do poro, para a recuperação do solvente, vislumbraram que poderia chegar a reduzir até 43% a quantidade de solvente a ser destilado. Além disso, os autores afirmam que poderia se reduzir a perda por vaporização do solvente e aumentar a qualidade do óleo gerado. Algumas das limitações apontadas seria a baixa vida útil das membranas, sua baixa estabilidade a solvente e pressões, sendo que para a época eram principalmente usadas membranas de poliamida e acetato de celulose. O condicionamento em solventes orgânicos já se fazia necessário para incremento de fluxo permeado.

Quando a membrana trabalha com solventes orgânicos, o principal problema é o baixo fluxo permeado, devido à alta viscosidade das gorduras e óleos. O incremento da pressão pode aumentar o fluxo permeado, mas há limitações operacionais das membranas ao aumento da pressão. A redução da viscosidade pode ser alcançada com o incremento da temperatura, mas então se desvincularia a maior vantagem da utilização das membranas que seria a sua baixa exigência energética para efetuar a separação(SNAPE e NAKAJIMA,1996).

Koikeet al. (2002) testaram diferentes tipos de membranas, tanto de acetato de celulose (NTR-1698) como poliméricas compostas por silicone e poliamida (NTGS-2100), visando a separação de mono, di e triglicerídeos além de ácidos graxos livres em soluções de óleo de girassol e n-hexano e óleo de girassol e etanol. Na mistura óleo/n-hexano a membrana de silicone e poliamida (NTGS-2100) foi a que obteve maior fluxo permeado, 72 kg/m²h, e retenções de até 70,4% para ácidos graxos livres e 94% para triglicerídeos. Para a mistura óleo/etanol a membrana de acetato de celulose foi a que obteve maiores fluxos permeados chegando até 46,8 kg/m²h e retenções de triglicerídeos chegando a 98%.

Dentre as principais características oferecidas pelas membranas sobre o processo tradicional destacam-se o baixo consumo de energia, possibilidade de trabalho a

temperaturas ambientes, sem necessidade de adição de produtos químicos, retenção de nutrientes e outros componentes desejáveis (SUBRAMANIAN et al., 2004).

Posteriormente, Cheryan (2005) propôs uma unidade de separação por membranas para cada estágio do processo de extração de óleos. Da mesma forma, o autor descreveu que no processo tradicional se gastam em torno de 230 a 260 kg de vapor para cada tonelada de óleo processada. Se utilizasse a tecnologia de membranas em múltiplo estágio cerca de 50% do solvente poderia ser recuperado gerando grande economia de capital. Ainda como vantagens, o autor relata que o processo por membranas poderia agregar menor perdas de óleo, menor uso de água e menor geração de efluentes. Lin e Köesoğlu (2005) propuseram em seus trabalhos descrições de diferentes membranas a serem aplicadas em cada etapa do processo de extração de óleo de soja.

A Figura 5 descreve um processo convencional de extração de óleos vegetais e um processo alternativo utilizando a tecnologia de membranas, proposto por Ladhe e Kumar (2010).

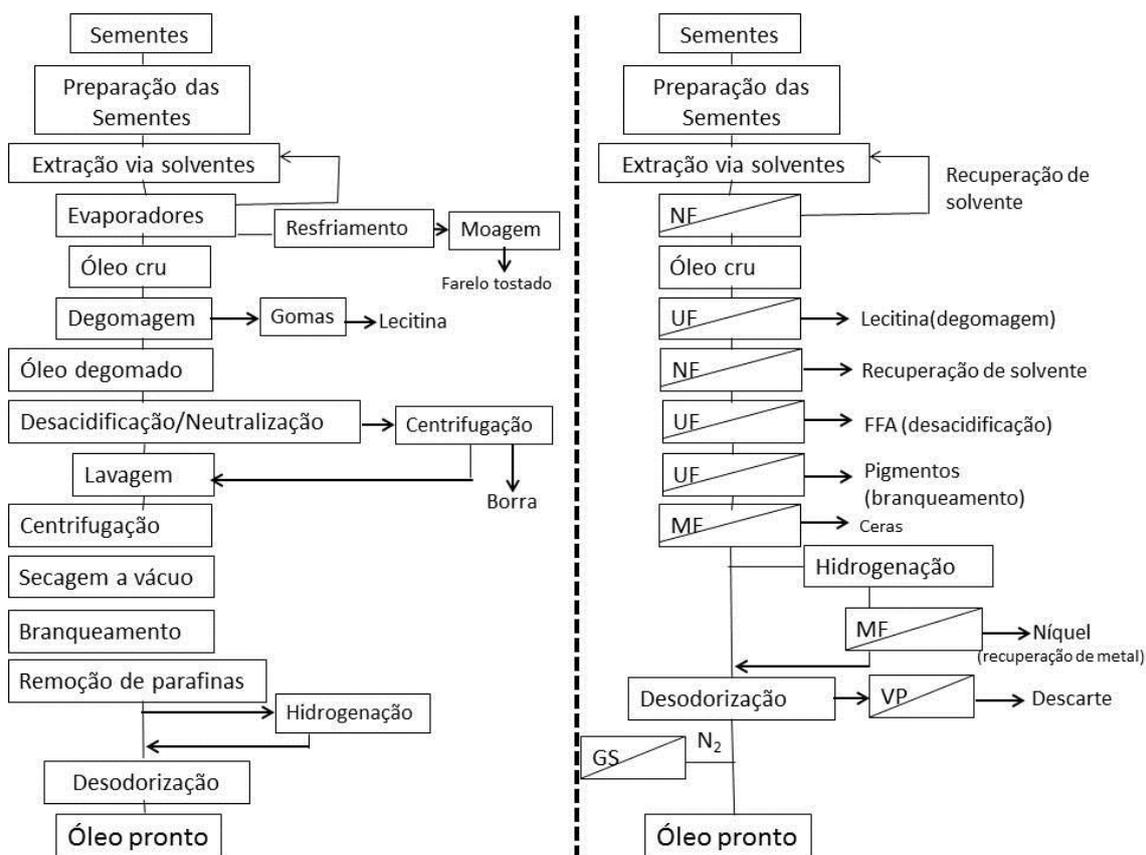


Figura 5: Processo tradicional de extração de óleo de soja(à esquerda) e processo de extração de óleo de soja utilizando-se da tecnologia de membranas (Adaptado de Ladhe e

Kumar, 2010). UF-ultrafiltração; NF-nanofiltração; MF-microfiltração; VP-vapourpervaporation; FFA-freefattyacids; GS-gasseparation; N₂-nitrogênio.

Cheryan (2005) ainda coloca em seu trabalho como empecilho a utilização de membranas a baixa estabilidade de muitas quando aplicadas a solventes orgânicos, e quando estáveis estas apresentam baixos fluxos de permeado e rejeições.

A mistura formada por óleo de soja em hexano possui um tamanho molecular de aproximadamente 20kDa, embora os triglicerídeos e compostos fosfolipídios possuem isoladamente um tamanho correspondente a 900 Da (GUPTA, 1978).

Ribeiro et al.(2006) investigaram membranas poliméricas formadas por poliamida e polietersulfona (Sepa DK, DL e GH, Osmonics) para a recuperação de n-hexano de uma suspensão formada por uma parte de óleo de soja refinado e três partes de solvente. Como resultados observaram que o fluxo de permeado teve resposta proporcional ao incremento na pressão. No entanto, a resposta da retenção foi inversamente proporcional. Com retenções de até 67,12% e fluxos de até 30,3 L/m²h.

Um dos trabalhos que demonstra a grande dinâmica da tecnologia de membranas é o de Tres et al. (2009) que utilizou 6 membranas de ultra e nanofiltração (fabricadas pela GE-Osmonics e Dow) para separação de misturas de óleo de soja/n-butano. Devido estas membranas serem planas, o incremento de pressão causam uma compactação do material além da formação da camada polarizada e *fouling* resultando num declínio de fluxo e incremento da retenção de óleo. Duas membranas destacaram-se, a SEPA GM (4 kDa) obteve os melhores resultados de retenção de óleo chegando a níveis de até 99,1% e fluxos permeados de até 176,7 g/m²h a 10 Bar. A SEPA PT (5 kDa) apresentou os maiores fluxos, chegando a valores de 2730 g/m²h a 25 bar de pressão em sua alimentação e 1 bar de diferença de pressão. Ficando assim comprovado que com um correto *screening* a tecnologia de membranas pode ser aplicável a outros solventes potenciais para a utilização em indústrias de óleos.

Em outro estudo, Tres et al.(2012c) utilizando membrana polimérica de fibra oca de 50 kDa para a separação de óleo de soja refinado/n-hexano observaram o decréscimo da rejeição e o incremento do fluxo ao longo do tempo de permeação. Este fato ocorreu possivelmente devido aos efeitos do solvente sobre a membrana, que pode ter causado o inchamento desta, aumentando o diâmetro dos poros e assim alterando a retenção e o fluxo. O incremento na fração de óleo da mistura assim como o aumento da pressão foram fatores positivos sobre o incremento da rejeição.

Wu e Lee (1999) utilizaram uma membrana cerâmica com diâmetro de poro de 0,02 μm para separação de uma mistura contendo 33% de óleo de soja bruto e o restante de n-hexano. Como resultado, os autores mostraram que a agitação na alimentação foi fundamental para o incremento no fluxo de permeado, devido à diminuição da polarização por concentração. Tais autores obtiveram uma retenção de óleo de 20% na pressão de 4kgf/cm². A camada polarizada de gel foi estipulada e sua concentração mássica foi mensurada em 43 a 53% da massa líquida.

O fluxo permeado em membranas cerâmicas é dependente do solvente aplicado, tanto que existem interações entre a superfície da membrana e o solvente utilizado que tornam o transporte de solvente pela membrana não apenas relativos à força motriz a ela aplicada, mas também dependente da viscosidade (GUIZAR et al., 2002). Em membranas cerâmicas as características químicas do solvente como tensão superficial com as características de geometria do poro da membrana somado a possibilidade de sorção do solvente pela membrana interferem sobre o fluxo permeado da membrana (BOTHUN et al., 2008).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL E REAGENTES

O óleo de soja refinado utilizado nos ensaios foi adquirido no comércio local (Soya, Bunge Alimentos SA). A mistura industrial foi cedida por uma indústria extratora de óleo de soja da região de Erechim. Os solventes empregados nos experimentos possuíam um grau mínimo de pureza de 95%.

A membrana de 20 kDa foi adquirida da empresa chinesa Jiangsu Jiuwu Hitech Co. LTD, junto com a membrana foi adquirido o seu módulo em aço inox. A membrana possui 19 canais internos com diâmetro de 0,4 cm cada um e a membrana apresenta comprimento de 1,016 m.

As membranas de 5 e 10 kDa são de fabricação da empresa norte americana Pall Corporation. São membranas de um único canal, com 25 cm de comprimento, junto com as membranas foi adquirido seu módulo em aço inox. Na Tabela 2 são apresentadas as especificações das membranas utilizadas neste trabalho.

Tabela 9: Classificação e descrição das membranas utilizadas

Classe	Material da membrana	Fabricante	MWCO	Área de permeação	Código	Faixa de pH
UF	Zircônia	PallCo.	5kDa	0,0055 m ²	S700-01446	0-14
UF	Zircônia	PallCo.	10 kDa	0,0055 m ²	S700-01447	0-14
UF	α -Alumina/Zircônia	Jiangsu Jiuwu Hitech Co.	20 kDa	0,24 m ²	CMF 19040-OD30	0-14

Neste trabalho o retido e o permeado retornavam ao tanque com a solução de alimentação. Desta forma, se mantinha constante a concentração de óleo na alimentação. A Figura 5 descreve o aparato experimental utilizado.

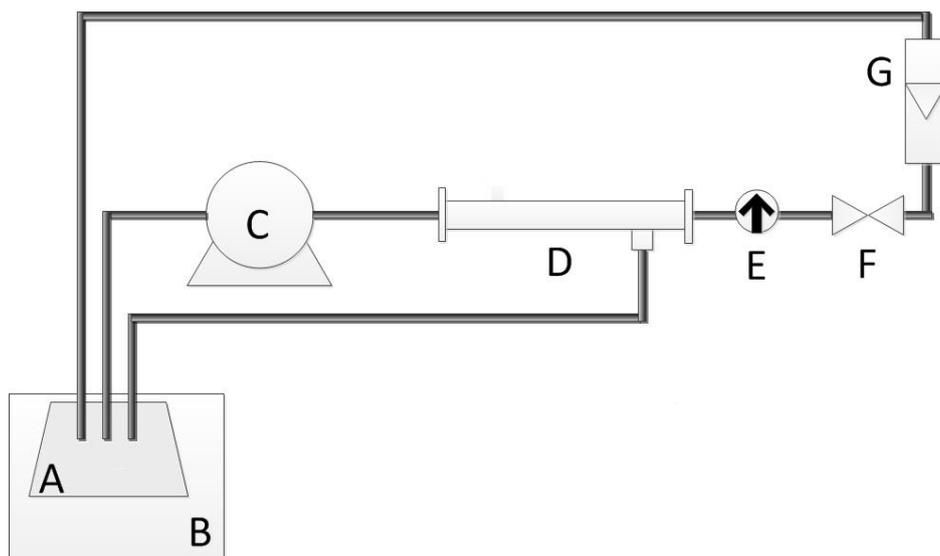


Figura 6: Diagrama esquemático unidade. A-alimentação; B-banho termostático; C-bomba de engrenagem; D-módulo membrana; E-manômetro; F-válvula; G-rotâmetro.

Para controle da temperatura foi utilizado um banho termostático (MA 083, Marconi). O rotâmetro utilizado é fabricação da empresa Conaut (modelo 440). A bomba utilizada consistia em uma bomba de engrenagem (Micropump – Idex Corporation, modelo 75211-15).

Para evaporação dos solventes foi utilizado um estufa a vácuo (Q819v2, Quimis). Para pesagem das amostras e frascos duas balanças analíticas foram utilizadas (AY220, Shimadzu, com um limite máximo de pesagem de 120 g, e Marte, com limite de até 500g).

As Figuras 7 e 8 apresentam uma visão geral das unidades experimentais.



Figura 7: Vista geral da unidade com módulo membrana de 20 kDa.



Figura 8: Vista geral da unidade com módulo para as membrana de 5 e 10 kDa.

3.2 PREPARO DAS MISTURAS

O volume mínimo da solução de alimentação foi definido com base no volume morto necessário a cada unidade de membrana, levando em conta também as alíquotas que seriam retiradas para amostragem. Assim para o módulo de membrana de 20 kDa se estipulou um volume de alimentação de 1,5 L e para as unidades de 5 e 10 kDa um volume de 0,25 L.

O azeótropo de etanol e n-hexano consistia de uma mistura de 21% de etanol e 79% de n-hexano em massa. O azeótropo de isopropanol e n-hexano era composto de uma mistura de 22% de isopropanol e 78% de n-hexano em massa.

O preparo das misturas foi feito em massa, obedecendo às frações mássicas do estudo. Para os solventes simples (etanol, isopropanol e n-hexano) as frações mássicas foram 1:4, 1:3 e 1:1 (óleo/solvente). Nas misturas formadas por azeótropos (etanol/n-hexano e isopropanol/n-hexano) as frações mássicas investigadas neste estudo foram 1:3 e 1:1 (m/m) em função do limite de solubilidade do óleo nessas misturas.

Cabe ressaltar que mesmo havendo pouca solubilidade do óleo em etanol, a estabilidade e homogeneidade da mistura era mantida devido à agitação provocada pelo movimento gerado pela bomba sobre o sistema.

3.3 CONDICIONAMENTO DAS MEMBRANAS

O n-butanol foi o solvente escolhido para o pré-condicionamento da membrana de 20 kDa antes da permeação de n-hexano. O módulo era preenchido com n-butanol, a temperatura ambiente e mantido com o solvente por 24 h. Retirado o solvente eram feitos 3 enxágues com n-hexano. O módulo era mantido em n-hexano por mais 24 h, antes do início dos testes.

Para os outros solventes assim como para as membranas de 5 e 10 kDa não houve pré-condicionamento sendo as membranas deixadas de molho(condicionadas), por 24 horas, diretamente no solvente em que se faziam os experimentos. Esta diferenciação, aonde apenas na membrana de 20 kDa se utilizou o n-butanol como pré-condicionante deve-se a este solvente ter proporcionado o maior fluxo permeado de hexano, e tendo as membranas de 5 e 10 kDa já terem sido utilizadas em trabalhos

anteriores do grupo frente ao solvente hexano(TRES et al.,2012), optando-se assim por não repetir os mesmos experimentos.

3.4 DETERMINAÇÃO DE FLUXO DE PERMEADO

Após o condicionamento foi determinado o fluxo permeado de solvente, como forma de determinação do grau de limpeza da membrana. O experimento de separação das misturas somente era realizado se o fluxo do solvente utilizado obtivesse no mínimo 80% de seu fluxo inicial. O fluxo inicial é o fluxo permeado do solvente na membrana limpa.

A amostragem nos condicionamentos iniciava-se com a estabilização da pressão e vazão (1 L/min) por 30 minutos. Eram retiradas 3 amostras do permeado durante 1 minuto. Destas 3 amostras calculou-se a média e a partir da Equação 3 obteve-se o resultado de fluxo permeado.

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (3)$$

Onde: J é o fluxo de permeado (L/m².h), V representa o volume permeado (L). A é a área da membrana(m²) e t tempo (h).

Para se obter o fluxo mássico, multiplicava-se o valor do fluxo volumétrico pela massa densidade do solvente.

3.5 ENSAIOS DE SEPARAÇÃO

Após determinado o fluxo de solvente e verificado que a membrana estava em condições de uso, o solvente era retirado do sistema, alimentando-se este com a mistura recém-preparada. Após estabilização da temperatura, da pressão e vazão de trabalho, foi aguardado 30 minutos para estabilização do fluxo permeado na membrana. Para todos os solventes a temperatura dos ensaios foi 20 °C, com exceção dos ensaios envolvendo etanol, que foram conduzidos a 40°C, devido à baixa solubilidade deste no óleo na temperatura ambiente. A solubilidade de óleo de soja em etanol a 40°C é 20,4%,

e em isopropanol a 20 °C é 45,1%, sendo que nessa mesma temperatura em hexano o óleo é totalmente miscível (GANDHI et al., 2003).

Após o tempo de estabilização procedeu-se as amostragens do permeado a cada 10 min, acondicionando-as em frascos de vidro âmbar. Rapidamente as amostras foram pesadas e levadas à estufa a uma temperatura 2°C abaixo do ponto de ebulição do solvente utilizado para evitar borbulhamento e extravasamento das amostras. As amostras foram mantidas em estufas até apresentarem massa constante. Então, as amostras foram colocadas em dessecadores para retirada de alguma umidade remanescente e estabilização da temperatura para obtenção da última pesagem.

A massa de solvente foi determinada pela diferença entre massa evaporada em estufa e a massa de óleo pela massa remanescente no frasco após todo o procedimento.

Para cálculo da retenção de óleo da membrana se utilizou a Equação 4.

$$R = 100 \left(1 - \frac{C_p}{C_r} \right) \quad (4)$$

Onde: C_p representa a concentração de óleo no permeado e C_r a concentração de óleo no retido. Os experimentos realizados em cada membrana, assim como as diferentes frações mássicas investigadas são descritos na Tabela 3.

Tabela 10: Misturas e solventes utilizados em cada ensaio para cada membrana.

Membrana 20 kDa										
Solvente	Fração mássica óleo/solvente	Pressão	Vazão	Temperatura						
Hexano	1:4	1bar	1 L/min	20°C						
	1:3									
	1:1									
Etanol	1:4			1bar	1 L/min	40°C				
	1:3									
	1:1									
Azeótropo etanol (21% etanol+79%hexano)	1:3					1bar	1 L/min	20°C		
	1:1									
Isopropílico	1:4							1bar	1 L/min	20°C
	1:3									
	1:1									

Azeótropo isopropílico (22%isopropílico + 78% hexano)	1:3			20°C		
	1:1					
Membranas de 5 e 10 kDa						
Etanol	1:4	2, 3 e 4bar	1 L/min	40°C		
	1:3					
	1:1					
Azeótropo etanol (21% etanol+79%hexano)	1:3					20°C
	1:1					
Isopropílico	1:1					20°C
	1:4					
	1:1					
Azeótropo isopropílico (22%isopropílico + 78% hexano)	1:3					20°C
	1:1					

Conforme equação de Reynolds, obteve-se para a mistura óleo de soja n-hexano o valor entre 0,19 e 0,75, descrevendo assim um fluxo em regime laminar. Segue abaixo na Tabela 11 os valores observados para a mistura óleo de soja n-hexano para os módulos de 5, 10 e 20 kDa.

Tabela 11: Valores obtidos conforme equação de Reynold para a mistura óleo de soja/n-hexano para os dois módulos utilizados.

20 kDa	
Fração mássica (m/m)	N° de Reynold obtido
1:4	0,7502
1:3	0,3879
1:1	0,2887
5 e10 kDa	
1:4	0,5608
1:3	0,2899
1:1	0,1982

3.6 CÁLCULO DAS RESISTÊNCIAS

Com base nos fluxos permeado de solvente antes e após os experimentos, calculou-se as resistências da membrana cerâmica de 20kDa para etanol, n-hexano e isopropanol. As demais resistências foram calculadas com base no modelo das resistências em série, que considera que a resistência total ao transporte é um somatório da resistência da membrana (R_M), da causada pela polarização por concentração (R_p), e da devido ao *fouling* (R_f), conforme mostra a Equação 5.

$$R_t = R_M + R_p + R_f \quad (5)$$

O cálculo da resistência da membrana é baseado na pressão aplicada, dividido pela viscosidade do fluido e o fluxo do mesmo, conforme Equação 6 e 7 a seguir.

$$R_t = \frac{P_t}{m_p \cdot (J_f)} \quad (6) \qquad J_f = \frac{P_t}{m_p \cdot (R_t)} \quad (7)$$

Aonde R_t é a resistência total da membrana, P_t a diferença de pressão aplicada, J_f é o fluxo de solvente posterior ao experimento e μ_p a viscosidade do solvente utilizado.

A resistência da membrana (R_M) é calculada baseada no fluxo de água obtido pela membrana limpa e nova.

A resistência ao *fouling* (R_f) é calculada utilizando o fluxo de água posterior à limpeza da membrana diminuído da resistência da membrana. Por ser uma incrustação irreversível ela só pode ser identificada após aplicada a metodologia de limpeza.

A resistência total (R_t) é calculada pelo fluxo de solvente posterior ao experimento, assim toda a obstrução que foi causada a membrana é indicada pela Equação 6.

A resistência da camada polarizada (R_p) é calculada baseada na Equação 5, onde tendo todos os dados das demais resistências, consegue-se isolar o valor da resistência da camada polarizada.

3.6 PROCEDIMENTO DE LIMPEZA

Após ocorrer o experimento com a mistura óleo solvente se procediam enxágues sequenciais, primeiramente no solvente em que ocorreu o experimento para remoção do óleo residual. No caso específico da membrana de 20 kDa, a qual recebeu um pré-tratamento específico em n-butanol antes de ser condicionada em hexano, após os três enxágues em hexano eram feitos mais três enxágues com n-butanol, completando assim o caminho contrário ocorrido no condicionamento.

Posterior aos enxágues em solventes para realização da lavagem primeiramente eram feitos 3 enxágues da membrana com água Milli-Q. Este enxágue era realizado para retirada do solvente. Os enxágues em si eram feitos a temperatura ambiente, não sendo feito controle sobre a temperatura.

Devido à grande diferença de área da membrana de 20kDa frente as membranas de 10 e 5 kDa, para a membrana de 20 kDa os enxágues duravam 20 min, trabalhando-se na menor pressão de trabalho (0,5 bar) e maior vazão conseguida pela bomba de engrenagem (1,5 L/min). O enxágue das membranas com menores cortes, 5 e 10 kDa, tinham duração de 5 minutos, na pressão de trabalho de 2 bar e vazão de 2 L/min. Estas mesmas pressões e vazões eram utilizadas durante as aplicações das soluções químicas de limpeza.

Depois de efetuado este primeiro enxágue, se utilizava uma solução a 1% de hipoclorito de sódio (NaOCl, Indústrias Anhemi, 2,5% p/p), juntamente com 1% de hidróxido de sódio (NaOH, Cromato Produtos Químico, PM40), na temperatura de 80 °C durante 15 minutos. Novamente foram realizados 3 enxágues com água Milli-Q. Nos tempos e pressões de cada membrana.

Em seguida, utilizava-se uma solução com 2% de NaOH por 30 minutos a 80°C, seguida de mais 3 enxágues com água Milli-Q.

Como última solução de limpeza era utilizado ácido nítrico (HNO₃, Quimex, 65% PA) a 1,5% em massa. O volume mínimo necessário para que o sistema trabalhe é de 200 ml na unidade de 5 e 10 kDa e 1 L na unidade e 20 kDa, cada enxágue dura 15 minutos à temperatura de 80°C. As proporções das soluções de limpeza são calculadas baseadas na massa do volume morto utilizado na alimentação da unidade.

Após realizada a última lavagem com ácido nítrico era feito mais 3 enxágues com água Milli-Q para remoção total de algum resíduo das soluções que poderiam ter

ficado na unidade. Na Figura 9 é apresentado um fluxograma com os procedimentos de limpeza para as membranas investigadas.

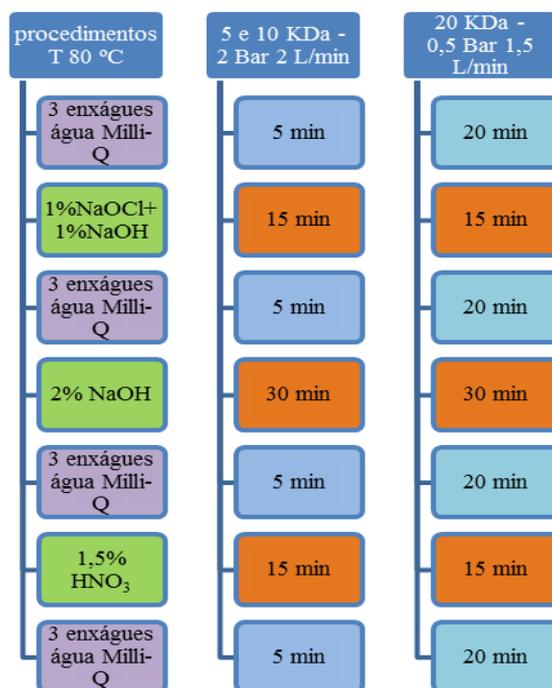


Figura 9: Fluxograma dos procedimentos de limpeza para as membranas cerâmicas.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MEMBRANA CERÂMICA DE 20 kDa

4.1.1 CONDICIONAMENTO

A membrana cerâmica de 20 kDa, teve primeiramente os fluxos de todos os solventes mensurados, para então serem efetuados os experimentos com as misturas.

Inicialmente foi utilizado água Milli-Q como solvente antes de qualquer solvente orgânico, sendo então condicionada em água ultrapura por 24 h, antes de cada batelada de ensaio de permeação. A Figura 10 apresenta os fluxos de água ultrapura em função da pressão. Segundo o fabricante, o fluxo da membrana a 1 bar deveria ser de 300 L/m²h. Porém após 4 ensaios, todos condicionando-se a membrana em água Milli-Q, se obteve a 1 bar uma média de 195,6 L/m² h, ou seja, apenas 65,2% do fluxo permeado indicado pelo fabricante.

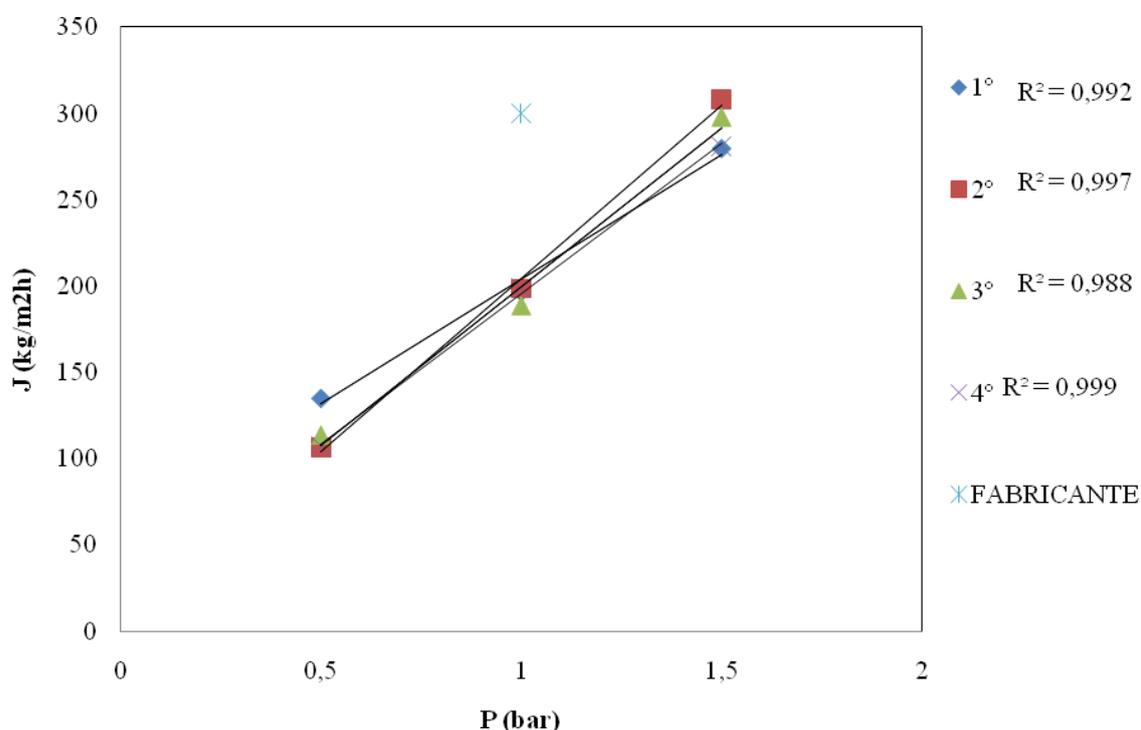


Figura 10: Fluxo permeado de água ultrapura em função da pressão para membrana cerâmica de 20 kDa.

A presença de alguns umectantes e colas aderidas à superfície das membranas devido à tecnologia de fabricação, ou pela armazenagem da mesma, podem estar interferindo no fluxo permeado (KESTING, 1985). Contudo como foram aplicados vários enxágues, a possibilidade de presença de compostos residuais de fabricação da membrana fica eliminada.

A menor polaridade do n-hexano em relação à própria membrana e a todos os solventes usados, propõe ao solvente que quando utilizado como pré-tratamento aumentasse o fluxo permeado de hexano. Isto se faz necessário devido ao alto grau de polaridade da membrana, já descrito devido aos materiais da qual ela é fabricada. Caso não houvesse esse pré-tratamento o fluxo de n-hexano seria muito baixo, o que seria um entrave para uma pretensão de aplicação industrial. Analisando o grau de polaridade dos solventes orgânicos utilizados, menor é a polaridade quanto maior for a cadeia carbônica do solvente. Um ponto de incremento de polaridade é a presença de hidroxilas nos grupos álcoois.

Como relatado anteriormente a descrição do condicionamento visando uma transição gradual da polaridade da membrana, o etanol por exemplo, é o solvente de polaridade mais distante da apresentada pelo n-hexano, além de possuir a cadeia carbônica mais curta de todos os compostos ele ainda possui uma hidroxila, sendo o solvente mais próximo da água utilizada no experimento. O n-propanol por ter o grupamento hidroxila na extremidade da cadeia carbônica sendo mais polar que seu isômero isopropílico sendo menos polar apenas que a cadeia do etanol. O isopropanol apresenta o grupamento hidroxila ligado ao meio de sua cadeia gerando um composto de menor polaridade se comparado ao n-propílico.

Após condicionado em etanol o fluxo foi de 62,5 132,5 e 172,08 L/m² h respectivamente a 0,5; 1 e 1,5 bar de pressão do sistema. Trocado de etanol para n-hexano posteriormente, condicionado foi aferido o fluxo de n-hexano pós o pré-tratamento em etanol, foi de 2,66, 11,83 e 12,66 L/m²h nas pressões de 0,5, 1 e 1,5 bar.

Percebe-se a visível diferença de permeação dos dois solventes (etanol e hexano). Neste caso pode-se inferir que o tamanho do poro não é fator limitante a diferença de fluxo dos solventes, porém sim a diferença de polaridade destes para com a membrana e demais interações. A Figura 11 a seguir apresenta o gráfico do fluxo permeado observado para o etanol e hexano pós o condicionamento em etanol

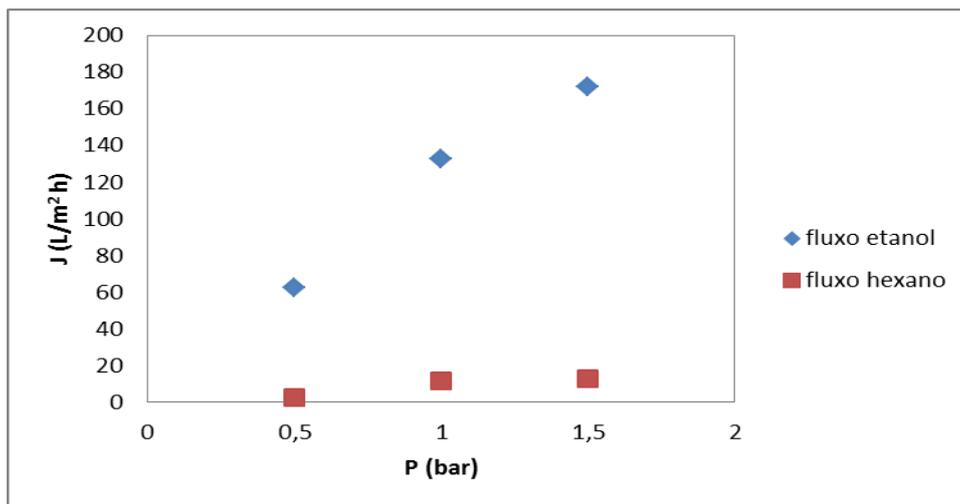


Figura 11: Fluxo permeado de etanol, e fluxo permeado de hexano pós o condicionamento em etanol para a membrana de 20 kDa.

A Figura 12 apresenta os resultados do fluxo de hexano relativo ao solvente utilizado como pré-tratamento ao próprio condicionamento em hexano.

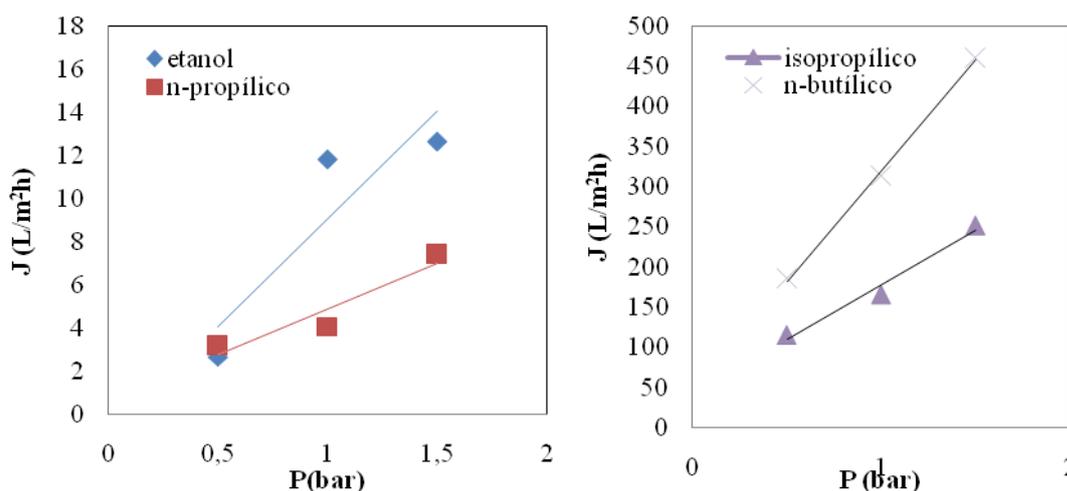


Figura 12: Fluxo permeado de n-hexano após o pré-tratamento em diferentes álcoois para membrana cerâmica de 20 kDa.

A utilização do n-propanol como solvente pré-tratamento ao n-hexano resultou em fluxos de 30,6 a 89,33 L/m²h do próprio álcool, e os fluxos de n-hexano após condicionado ao n-propílico foram de 3,16 a 4,92 L/m²h, ou seja os dois fluxos reduziram tanto do solvente do pré-tratamento comparado ao etanol como do n-hexano. Estes fatos se utilizam das mesmas explicações descritas anteriormente, devido à sua maior apolaridade era previsível a diminuição do fluxo do n-propanol, porém a diminuição do fluxo de n-hexano foge um pouco a tendência até então observada.

Utilizando isopropanol como pré-tratamento observou-se um crescente aumento do que nos solventes anteriormente utilizados, gerando fluxos de 45,5 a 100,83 L/m²h. O fluxo de n-hexano posterior ao isopropílico também aumentou ligeiramente seu fluxo

desde 116,5 até 252,5 L/m²h. Como este álcool possui uma condição de polaridade agora mais próxima ao n-hexano, a transição no condicionamento de um solvente para o outro se torna mais gradual, assim como descrito por Shukla e Cheryan (2002), em transições mais graduais de solventes no processo de condicionamento, gerando assim um sinergismo aumentando o fluxo de n-hexano.

Como último solvente pré-condicionante se utilizou o n-butanol. Como esperado, os fluxos do n-butanol foram comparativamente baixos, partindo de 30,58 até 91,25 L/m²h, assumindo pressão inicial de 0,5 até 1,5 bar. Porém, após o pré-tratamento, o fluxo de n-hexano aumentou consideravelmente obtendo valores de 161,66; 275,83 e 366,35 L/m²h, respectivamente, nas pressões de 0,5, 1 e 1,5 bar. Observa-se que agora foi atingido cerca de 91,94% da capacidade de fluxo indicada pelo fabricante.

Fica notável que o n-butanol foi o melhor pré-tratamento para o incremento de fluxo de n-hexano. Se analisarmos a tendência disposta sobre as polaridades dos solventes utilizados no estudo, o que mais se aproximava da características do n-hexano era o n-butanol.

Três et al. (2012c) estudaram o melhor solvente para o condicionamento como forma de aumentar o fluxo de n-hexano em uma membrana polimérica tipo fibra oca com diâmetro de poro de 50 kDa. Os autores testaram uma série homóloga de álcoois (etílico, n-propílico e n-butílico). O álcool que gerou o maior fluxo de hexano foi o n-propanol. Os autores atribuem esse efeito à menor polaridade deste solvente quando comparado ao etanol, levando à aglomeração de sítios hidrofílicos e hidrofóbicos, diminuindo a hidrofiliabilidade da membrana. Mesmo sendo o n-butanol o de característica mais apolar, este não levou à obtenção de maiores fluxos de hexano, demonstrando a complexidade dos fenômenos interfaciais envolvidos no processo com membranas poliméricas.

Machado et al. (2000) relata que o fluxo está relacionado a hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade da membrana junto de sua capacidade de formar pontes de hidrogênio com o solvente. Assim, em membranas de características polares, quanto maior o comprimento da cadeia de carbonos do solvente, menor o fluxo de permeado.

Ribeiro et al.(2008) utilizando uma membrana cerâmica de alumina (Atech Innovations GmbH), com diâmetro de poro de 0,01 µm, para degomagem de óleo de soja/n-hexano obtiveram fluxo de hexano praticamente nulo. Os autores utilizaram então etanol como pré-condicionante, obtendo então fluxos mensuráveis. Os autores

atribuem este fato devido à transição gradual dos solventes, sendo que o etanol possui uma polaridade intermediária é solúvel tanto em água como hexano.

Outros autores testando membranas de UF poliméricas de poliamida (Kim et al., 2002), de poliamida e polisulfona recoberta com silicone (Subramanian e Nakajima, 1997) também mostram que o pré-tratamento com etanol leva ao aumento do fluxo de permeado de hexano. Vankelecom et al. (2004) afirmam que o transporte de solvente pela membrana depende de fatores do solvente como polaridade, viscosidade ou tensão superficial. Os fatores relativos à membrana se baseiam à natureza química destas (VANKELECOM et al., 2004). Os resultados do presente trabalho e os estudos encontrados na literatura demonstram a importância e necessidade do pré-condicionamento como forma de viabilizar o uso de membranas hidrofílicas na separação de misturas contendo solventes apolares.

4.1.2 MISTURA ÓLEO DE SOJA/N-HEXANO

A primeira mistura investigada na separação com a membrana cerâmica de 20 kDa foi a solução óleo de soja/n-hexano. Foram avaliadas três frações mássicas, variando a proporção óleo/n-hexano em 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m). A Figura 13 apresenta os dados de fluxo mássico permeado da mistura.

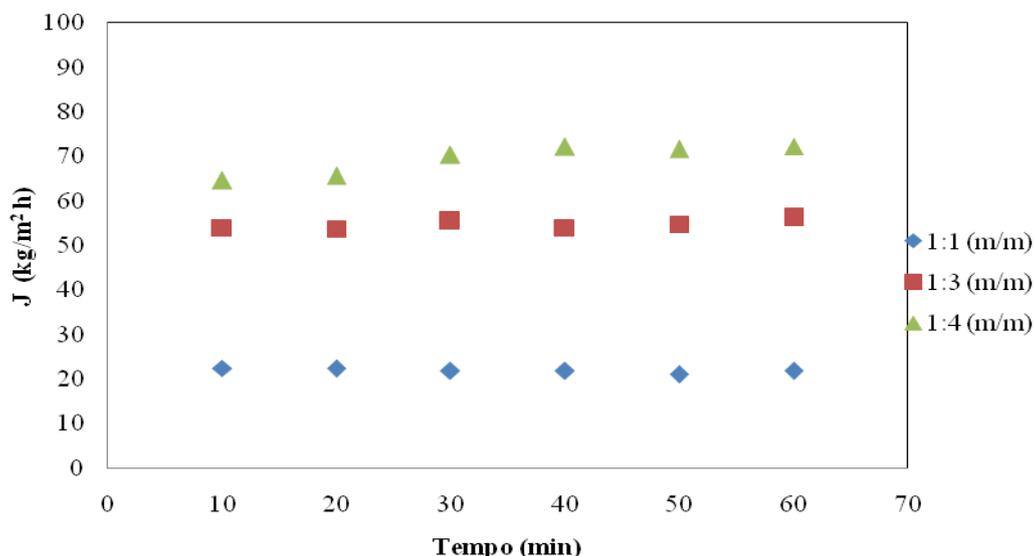


Figura 13: Fluxo mássico total permeado da mistura óleo de soja/n-hexano nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa a 1 bar.

Nota-se que o aumento na fração de óleo na mistura gerou uma redução no fluxo permeado. A diminuição do fluxo permeado na membrana pode ser explicada devido a

duas razões, a primeira pode ser relacionada com o fato que o aumento na concentração de óleo causa um aumento na viscosidade da solução, e como a permeabilidade é muito proporcional a viscosidade, maiores viscosidades geram menores fluxos. O segundo refere-se à camada polarizada gerada. Quanto maior a fração de solutos na mistura maior será a camada polarizada e isto gera uma maior resistência à permeação do solvente (ZEMAN e ZYDNEY, 1996). Machado et al.,(1999) estudou a relação entre viscosidade e fluxo pelo incremento na temperatura, assim gera-se maior fluxo devido uma redução na viscosidade e incremento no coeficiente de difusão.

As retenções de óleo pela membrana são apresentadas na Figura 14. Observa-se um comportamento inverso ao do fluxo de permeado. Maiores frações de óleo na mistura tendem a aumentar a retenção de óleo pela membrana. Este comportamento também pode estar ligado à polarização de concentração, pois maiores frações de óleo aumentam a resistência a permeação, tanto de solvente como de óleo.

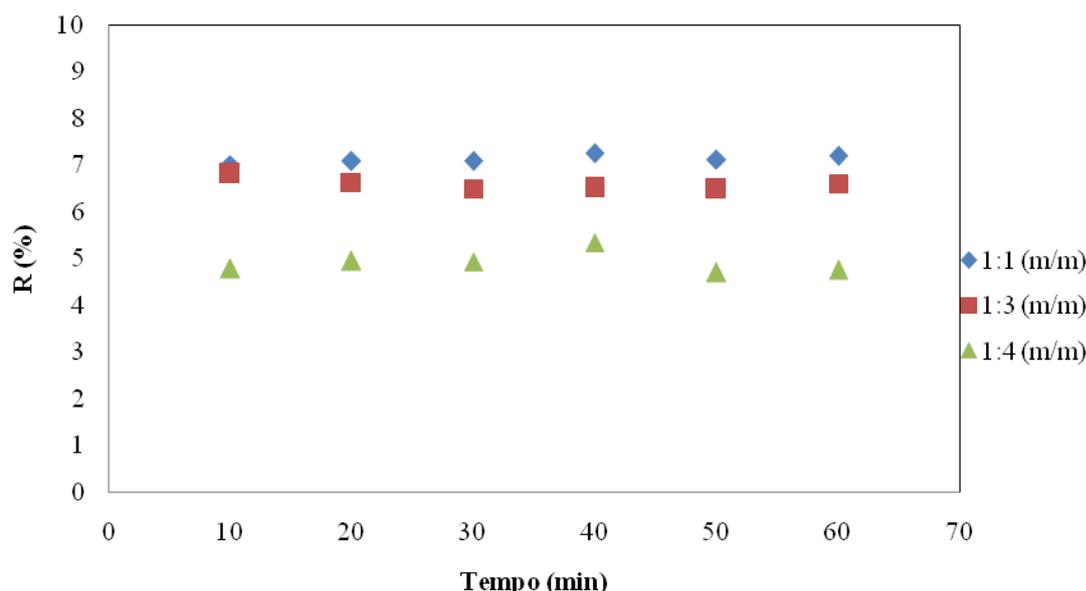


Figura 14: Retenção de óleo nas diferentes frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) na mistura óleo de soja/n-hexano para membrana cerâmica de 20 kDa, a 1 bar.

Ribeiro et al. (2006) utilizando membranas poliméricas Sepa GH, com MWCO de 1 kDa, obtiveram fluxos permeados para misturas óleo de soja/n-hexano (1:3 m/m) de até 30 L/m² h quando aplicado uma pressão de 25 bar a 45 °C. Os níveis de retenção variaram entre 36,6 e 67,1%, sendo que o incremento na pressão gerou também reduções no nível de retenção e aumentando o fluxo permeado. A diminuição do tamanho do poro da membrana utilizada por Ribeiro et al. (2006) gerou uma

necessidade maior de pressão, porém devido a seu menor tamanho de poro os níveis de retenção de óleo foram comparativamente maiores.

Ribeiro et al. (2008), utilizando uma membrana cerâmica de alumina, $0,01\ \mu\text{m}$, com $0,2\ \text{m}^2$ de área de permeação, para a degomagem de uma misturas contendo 32% de óleo de soja em hexano. Obteve em sua melhor condição experimental, 2 bar de diferença de pressão e velocidade tangencial de 3,4 m/s, um fluxo permeado de $40,5\ \text{kg}/\text{m}^2\text{h}$. Marenchino et al. (2006), trabalhando com uma membrana de óxido de zircônia, com massa molar de corte de 15 kDa, obteve fluxo permeado de $30,0\ \text{L}/\text{m}^2\text{h}$ para uma mistura formada por 25% em massa de óleo de soja/hexano.

A retenção de óleo pela membrana cerâmica de 20 kDa investigada neste trabalho chegou a um máximo de 7,24%. Isto mostra que o diâmetro médio de poros desta membrana não é suficiente para se obter uma retenção satisfatória da mistura de óleo. Gupta (1978) já reportava que o tamanho da miscella formada pelo óleo/hexano possui um tamanho em torno de 20 kDa, necessitando de poros menores para a separação do solvente.

Pode-se observar também que houve uma boa estabilidade no fluxo permeado ao longo do tempo do ensaio. Bottino et al. (2004) relataram que condições mais brandas de pressão utilizando o modo de filtração tangencial ajudam a manter o fluxo constante, embora quanto maior for a quantidade de óleo maior será a viscosidade da solução, e maiores os efeitos da camada polarizada, diminuindo a permeação da membrana. Em membranas cerâmicas, a redução do fluxo permeado é gradual, diferentemente de membranas poliméricas onde se tem um rápido declínio do fluxo permeado. Trabalhando em condições amenas de pressão e temperatura ajudam a evitar o processo de *fouling* (BOTTINO et al., 2004).

Wu e Lee (1999) utilizaram uma membrana cerâmica de alumina em forma de disco para separação de óleo de soja não refinado (33% da mistura) e n-hexano. A membrana possuía tamanho médio de poros de aproximadamente $0,02\ \mu\text{m}$. As retenções de óleo obtidas em seus experimentos ficaram em torno de 20%, e fluxos permeados de até $240\ \text{L}/\text{m}^2\ \text{h}$, utilizando 8 bar de diferença de pressão. Comparando-se estes dados com o presente trabalho percebe-se que o fluxo permeado foi bem maior, porém este último pode ser devido à maior pressão aplicada no trabalho ($4\ \text{kg}/\text{cm}^2$) de Wu e Lee (1999). A retenção de óleo obtida por Wu e Lee (1999) foi mais que o dobro da observada neste trabalho, mesmo se tratando de uma membrana com tamanho de poros na faixa de microfiltração. A principal razão para este fato pode estar na natureza

da alimentação que aqueles autores utilizaram. Como consistia de um óleo não refinado, as gomas presentes no óleo podem ter se depositado na superfície da membrana, criando uma membrana dinâmica que levou à retenção maior que no trabalho no caso.

4.1.3 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ETANOL

A Figura 15 apresenta os fluxos mássicos permeados das diferentes frações mássicas investigadas. Para a mistura óleo de soja/etanol a membrana seguiu oferecendo a mesma tendência de comportamento para o fluxo permeado, ou seja, incrementos na fração de óleo na mistura reduziram o fluxo permeado. Lembrando que fora o hexano que foi pré-condicionado em n-butanol, os demais solvente foram condicionados no próprio solvente.

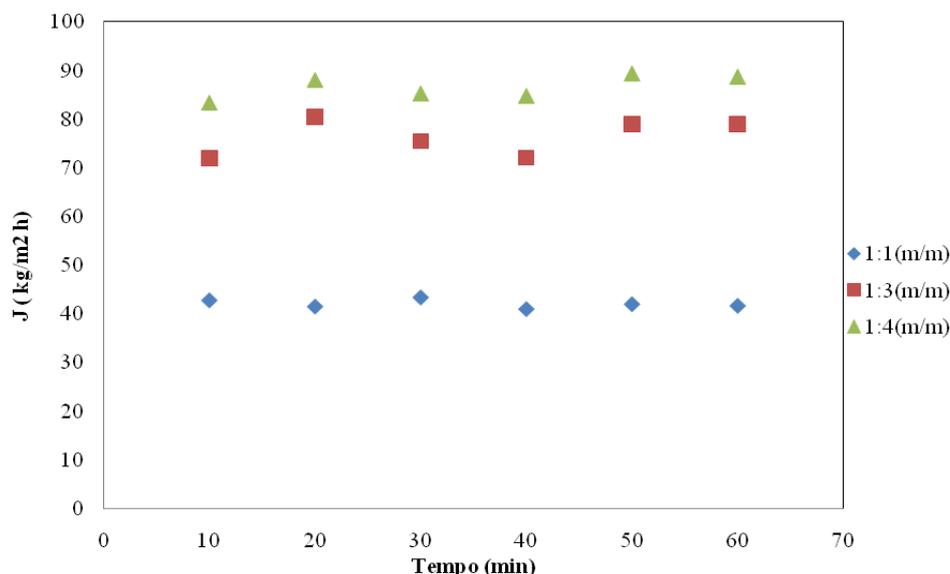


Figura 15: Fluxo mássico permeado na mistura óleo de soja/etanol nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa, a 1 bar.

Quando comparado ao fluxo obtido utilizando n-hexano como solvente os fluxos são bem maiores, mesmo sendo a membrana pré-tratada e condicionada antes da permeação das misturas em n-hexano. O etanol é um solvente de maior polaridade que o n-hexano, justificando os maiores fluxos observados.

Novamente, o fluxo está diretamente relacionado à concentração de óleo na mistura. O aumento da concentração causa uma diminuição no fluxo permeado. Esta maior concentração causa o aumento da viscosidade levando à diminuição do fluxo convectivo através do meio poroso.

A retenção de óleo da mistura óleo de soja/etanol na Figura 16 manteve a mesma tendência observada com o n-hexano em relação ao incremento de óleo na mistura, ou seja, quanto maior o teor de óleo, maior a retenção obtida.

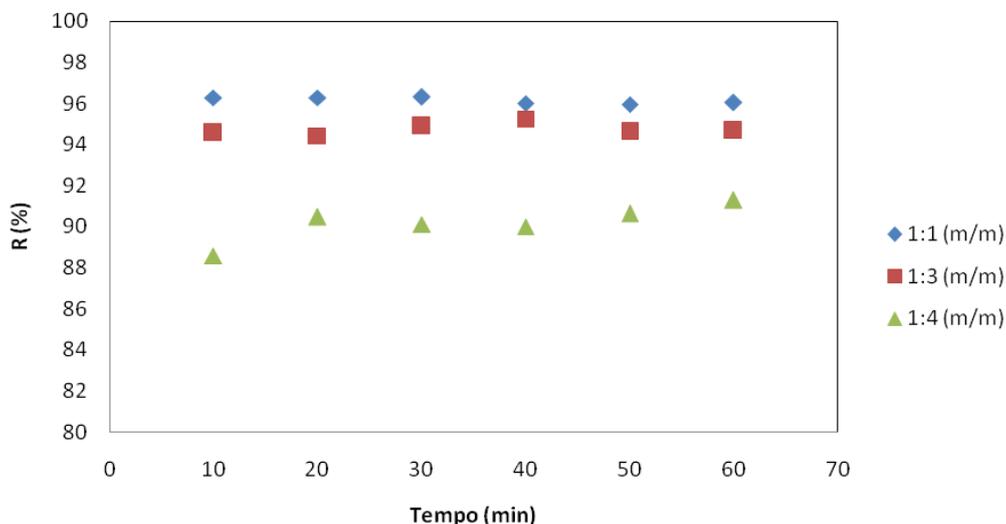


Figura 16: Retenção de óleo na mistura óleo de soja/etanol, nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa, 1 bar.

Porém os níveis de retenção entre 88 e 96% foram superiores aos observados na mistura óleo/n-hexano (Figura 12). Este alto nível de retenção pode ser devido à diferença de polaridade do etanol em relação ao próprio óleo, facilitando assim a seletividade da membrana que possui características polares. Além disto maiores concentrações de óleo geram uma maior camada polarizada e este incremento aumenta a resistência da membrana, contribuindo para maiores retenções de óleo.

Cabe salientar que nos experimentos utilizando etanol como solvente a temperatura do banho foi estabilizada a 40 °C para ocorrer uma maior miscibilidade do óleo no solvente, devido à baixa solubilidade de óleo no etanol (20,4% a 40°C) (GANDHI et al., 2003). Mesmo assim a solubilidade gerada pelo etanol é muito menor quando comparada ao n-hexano por exemplo.

A estabilidade da solução e homogeneidade da mesma ocorria devido à agitação produzida pela circulação da mistura pelo sistema, impulsionado pela bomba de engrenagem.

4.1.4 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N- HEXANO/ETANOL

A Figura 17 apresenta os fluxos mássicos totais permeados da mistura óleo/azeótropo n-hexano/etanol.

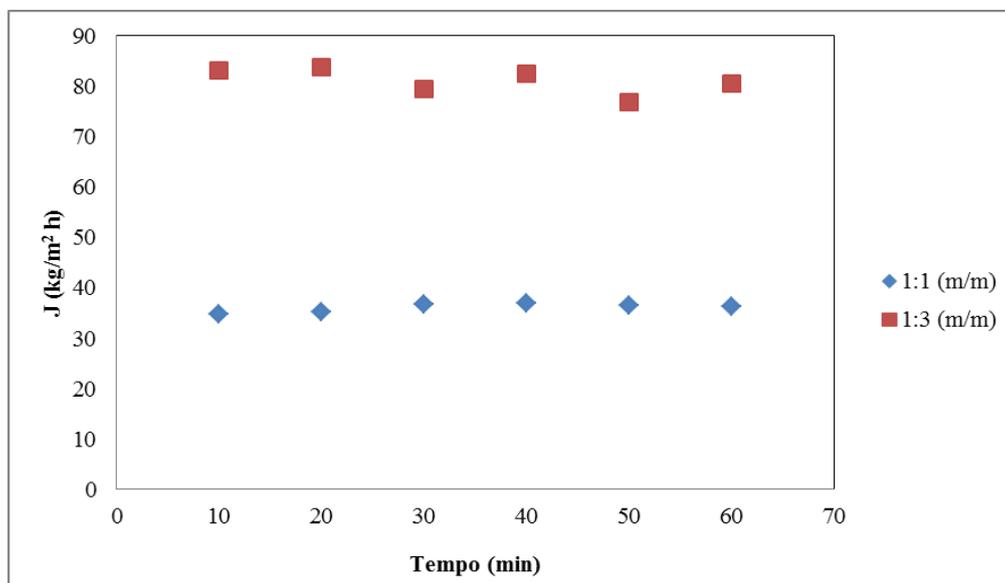


Figura 17: Fluxo mássico permeado da mistura óleo/azeótropo de n-hexano/etanol nas frações mássicas 1:3 e 1:1 (m/m) óleo/solvente para membrana cerâmica de 20 kDa.

Utilizando o azeótropo de n-hexano/etanol (21:79) obteve-se valores de fluxo intermediário aos dois solventes puros. Comparando com os fluxos permeados de n-hexano a mistura óleo de soja/azeótropo obteve maiores fluxos, porém comparado ao etanol os fluxos ficaram menores.

O incremento na fração de óleo, também causou a diminuição do fluxo permeado. Parte dessa diminuição do fluxo relativo a maior adição do óleo deve-se ao aumento de viscosidade que este causa na solução. Aumentos de pressão podem gerar incrementos lineares quando utiliza-se solventes hidrofílicos, e aumentos não lineares gerados normalmente por álcoois e alguns solventes mais apolares (MACHADO et al., 1999).

Na Figura 18 apresentam-se os dados de retenção de óleo na mistura azeótropo n-hexano/etanol.

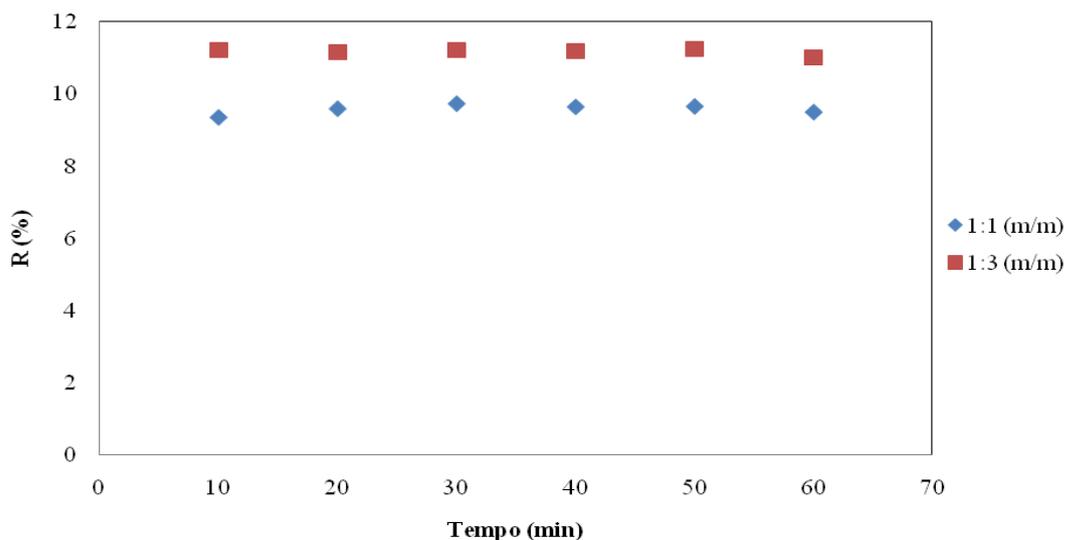


Figura 18: Retenção de óleo obtida na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol nas frações mássicas 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa.

A retenção de óleo ficou acima da apresentada pelo n-hexano e muito abaixo da obtida com as miscellias em etanol. Contrário ao observado até o momento a menor quantidade de óleo refletiu em maior retenção .

4.1.5 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ISOPROPANOL

A Figura 18 apresenta o comportamento do fluxo permeado da mistura óleo de soja/isopropanol nas diferentes frações mássicas. Os resultados obtidos com as misturas em isopropanol foram bem distintos dos apresentados anteriormente. Pode-se observar que não existe uma tendência definida, concluindo-se que mesmo em maiores frações de óleo a membrana ofereceu a mesma permeabilidade à mistura. Possivelmente os efeitos de polarização e *fouling* podem já ser intensos mesmo em baixa concentração de óleo.

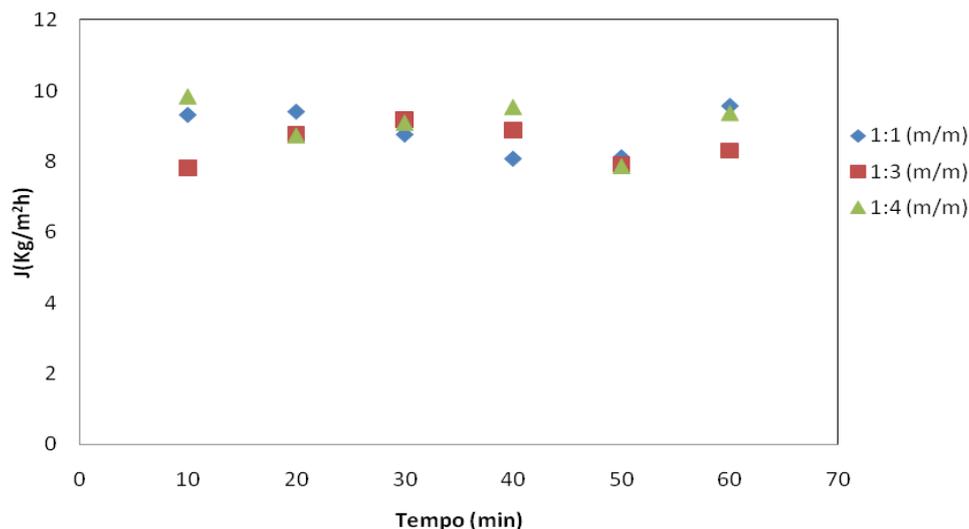


Figura 19: Fluxo mássico permeado na mistura óleo de soja/isopropanol nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa.

As membranas cerâmicas devido à presença de metais possuem uma forte carga eletrostática. Em determinadas condições de pH ou em algumas concentrações de sais, podem conduzir ao ponto isoelétrico da membrana neutralizando suas cargas não oferecendo resistência (ZEMAN e ZYDNEY, 1996). Vários trabalhos se dedicaram a estudar a interação de solventes com o ponto isoelétrico de membranas cerâmicas (MULLET et al., 1999; LI et al., 2006; MULLET et al., 1997; ZHANG, 2009).

Dafinonet al. (2002) estudaram a adsorção e quimiossorção de álcoois pela alfa-alumina, que é um dos componentes da membrana de 20 kDa. A força da interação era medida pela temperatura necessária a ser utilizada para evaporar o solvente da alfa-alumina. Para etanol e metanol a temperatura necessária foi de 130°C, muito acima de sua temperatura de ebulição, indicando uma interação física com o material. O álcool propílico e butílico foram evaporados do material da membrana a temperaturas acima de 200°C indicando uma grande interação, possivelmente uma sorção química com a alfa-alumina. Os autores perceberam que os efeitos do condicionamento em álcoois, devido a suas interações com a membrana, podem causar a diminuição na permeação posterior de água, mostrando que a permeação não tem interferência única do tamanho do poro da membrana, mas também de suas características de superfície. A interação com o álcool primeiramente tornou a membrana mais hidrofóbica. A modificação da superfície da membrana pode alterar completamente a afinidade entre o meio de filtração e as espécies nele dissolvidas, alterando a performance da membrana pode ser fortemente alterada. Assim, a possível interação do isopropanol com a membrana pode ter influenciado os resultados, diferenciando-os dos obtidos com os outros solventes.

A Figura 20 apresenta os níveis de retenção de óleo para as diferentes frações de óleo na mistura.

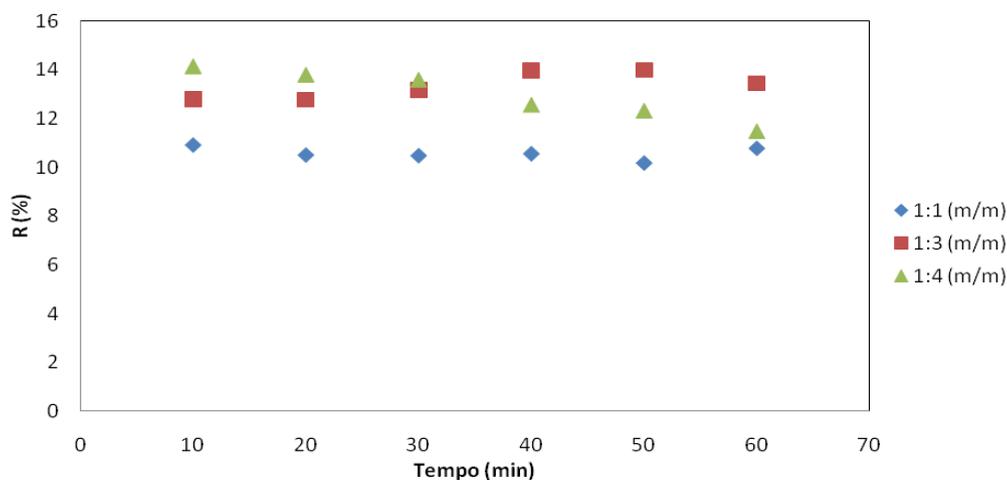


Figura 20: Retenção de óleo na mistura óleo de soja/isopropanol nas frações mássicas 1:4, 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana de 20 kDa, a 1 bar.

Devido à sobreposição dos resultados na frações 1:3 e 1:4 verifica-se que da mesma forma que para o fluxo permeado, a retenção de óleo não sofreu influência significativa da fração de óleo na mistura. Os dados de retenção assim como os de fluxo permeado utilizando o isopropanol como solvente serão melhores discutidos junto a membrana de 10 kDa onde este comportamento atípico continuou ocorrendo. Enfatiza-se que estes ensaios foram repetidos mais do que duas vezes se mantiveram a mesma linha de resultados.

4.1.6 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO (N-HEXANO/ISOPROPANOL)

As Figuras 21 e 22 apresentam os fluxos de permeado e retenções para a mistura de óleo de soja/azeótropo de n-hexano/ isopropanol (78:22). Observa-se que as tendências são muito semelhantes às observadas na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol. O fluxo permeado para as misturas variou entre 26 e 62 kg/m²h para as frações mássicas 1:1 e 1:3 (m/m), respectivamente (Figura 20). Sendo que a maior fração de óleo na mistura influenciou negativamente os valores de fluxo permeado.

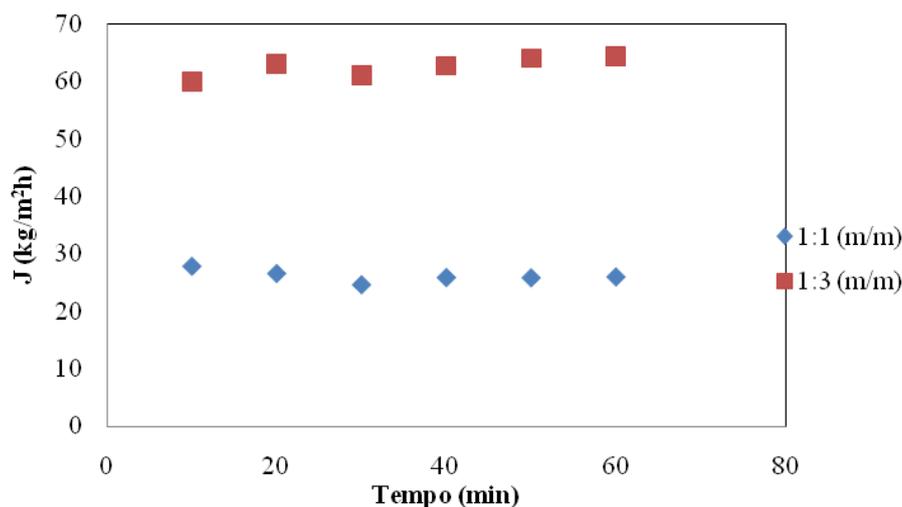


Figura 21: Fluxo mássico permeado na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol nas frações mássicas 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa, 1 bar.

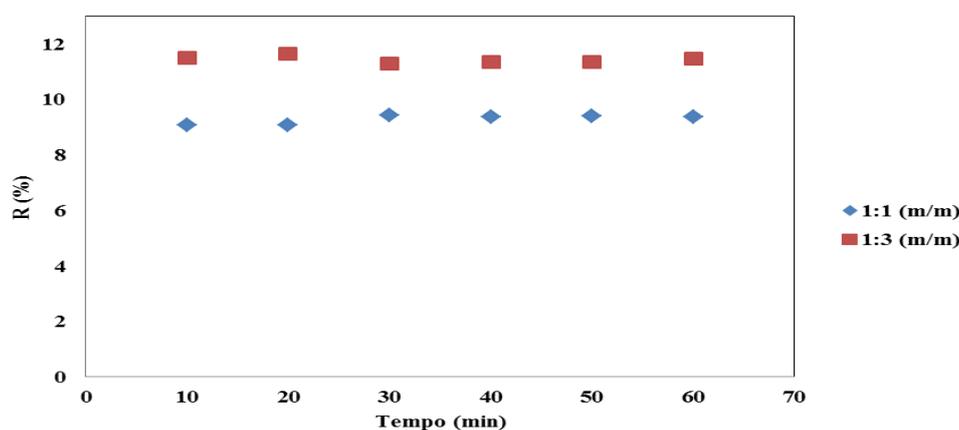


Figura 22: Retenção de óleo na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol nas frações mássicas 1:3 e 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 20 kDa, 1 bar.

4.1.7 MISTURA INDUSTRIAL

A mistura industrial foi somente para membrana de 20 kDa, uma vez que as membranas de 5 e 10 kDa já tinham sido estudadas por Tres et al., (2012a) nesta mesma condição. Sendo obtida de uma empresa produtora de óleo vegetal e biodiesel da região de Erechim. A mistura foi caracterizada evaporando-se o solvente (n-hexano), mensurando-se a quantidade de óleo presente. Como resultado se obteve uma

porcentagem de óleo de soja de 25,9% em n-hexano. Esta mistura foi utilizada nos testes com a membrana de 20 kDa. Os resultados de fluxo de permeado estão apresentados na Figura 23.

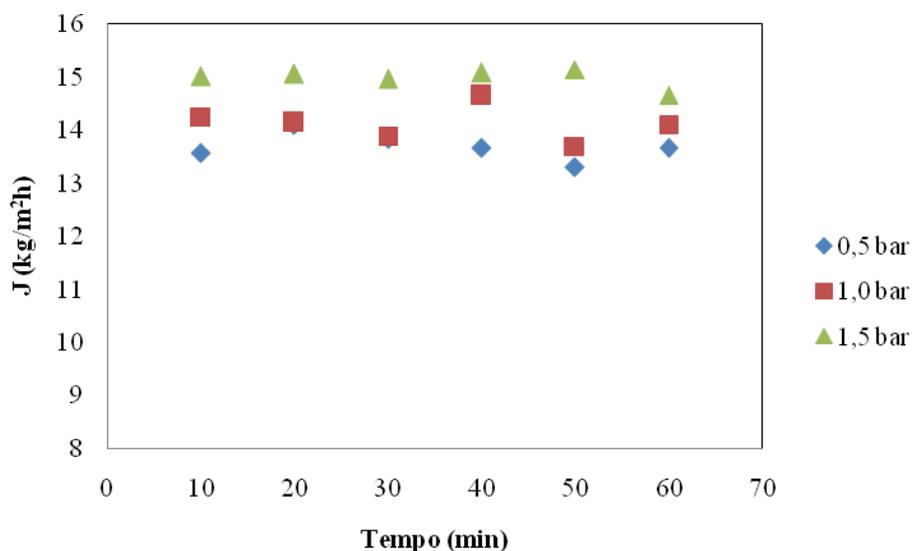


Figura 23: Fluxo mássico permeado para a mistura industrial em diferentes pressões para membrana cerâmica de 20 kDa.

Observa-se que os fluxos foram de 35 a 75% menores que os obtidos com a mistura preparada com óleo refinado. Na pressão de 1 bar, o fluxo cai de $53 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ para $14 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$, o que provavelmente está relacionado à presença de gomas (fosfolípidios) que neste estágio da produção ainda não foram removidos. Estes podem ter se depositado na superfície da membrana já nos primeiros instantes da permeação, causando uma diminuição do fluxo quando comparado com o sistema com uma alimentação baseada apenas em óleo e solvente. No entanto, verifica-se que os fluxos variaram pouco durante o experimento, mesmo com a presença destas gomas na alimentação, sugerindo que esta membrana seja pouco afetada pelo *fouling*, diferentemente das membranas poliméricas (Tres et al., 2009; 2010).

A camada polarizada por aumentar a resistência da membrana torna o fluxo menos sensível ao aumento na pressão de operação, ou seja, aumentos de pressão que normalmente representariam maiores fluxos permeados geram agora um incremento menor no fluxo. A camada polarizada formada pelas misturas e gomas retidas tende a ser maior quanto maior a pressão aplicada, aumentando a resistência à permeação. Esta mesma situação foi observada por Souza et al. (2008) utilizando membranas cerâmicas de alumina, com diâmetro de poro de $0,05 \mu\text{m}$, na separação de componentes de óleo de milho não refinado.

A Figura 24 apresenta os resultados de retenção de óleo na membrana de 20 kDa para mistura industrial. Corroborando com os resultados obtidos para o fluxo, retenções de óleo maiores (<7%) do que as obtidas com as misturas de óleo de soja refinado. Este resultado confirma a influência das impurezas do óleo no aumento da retenção nessas pressões de trabalho.

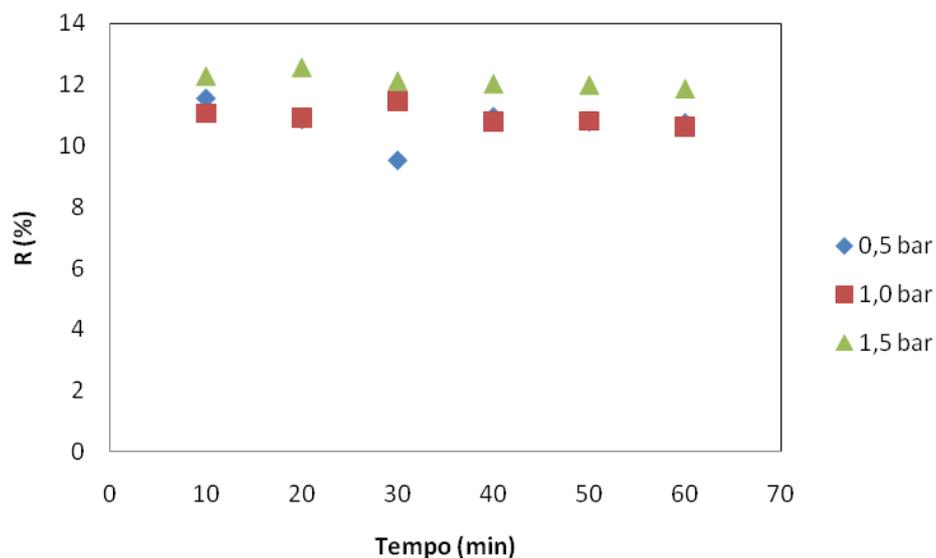


Figura 24: Retenção de óleo para a mistura industrial em diferentes pressões para membrana cerâmica de 20 kDa.

Ribeiro et al. (2008) utilizando uma membrana cerâmica de 0,01 μm na permeação de óleo de soja bruto 32% em n-hexano, obtiveram fluxos de até 40,5 kg/m^2 h utilizando 2 bar de pressão e velocidade tangencial de 3,4 m/s. Os autores observaram que o incremento na pressão resultava em maiores fluxos, já a velocidade tangencial não apresentou influência dentro dos valores aplicados. O incremento de óleo na mistura gera, por sua vez, uma diminuição no fluxo permeado.

Alicieo et al. (2002) utilizaram uma membrana cerâmica, para filtração de óleo de soja bruto, sem adição de hexano, com o mesmo diâmetro de poro de Ribeiro et al.(2008), 0,01 μm , obtiveram fluxos permeados máximos de 4,16 kg/m^2 h a 6 bar de pressão. Pode-se perceber que devido à maior viscosidade da solução, menor foi seu fluxo permeado.

Souza et al. (2008) estudaram o desempenho de uma membrana de cerâmica de alumina com um diâmetro de poro em torno de 5 μm com 19 canais, 1 metro de comprimento e uma área de filtração de 0,2 m^2 , utilizando misturas de óleo de milho e n-hexano, com pressões de 0,5 e 1,5 bar e velocidades tangenciais de 1,4 e 2,4 m/s nas razões óleo de milho/n-hexano de 1:3 e 1:1,85 (m/m), sendo que o óleo utilizado foi

classificado como cru, ou seja sem ter sido clarificado. Os autores mostraram que com o incremento da diferença de pressão, sem mudanças na velocidade tangencial, assim como o aumento na concentração de óleo levaram a um incremento na retenção de fosfolipídios para todas as concentrações de óleo nas misturas. O aumento na concentração de óleo na mistura, e por consequente o aumento da viscosidade da mesma levou à uma diminuição no fluxo permeado.

Garcia et al. (2006) efetuando a filtração de óleo de girassol, no interesse de fazer a degomagem do óleo, em membranas tubulares de polietersulfona, de 4 e 9 kDa, perceberam que o incremento da pressão além de aumentar o fluxo permeado aumentou a rejeição de óleo. Apesar de os autores não apontarem um motivo específico, a presença de gomas na camada polarizada tende a aumentar o nível de retenção da membrana assim como maiores pressões aumentam a força motriz do sistema tal como ocorreu nos resultados observados.

4.1.8 DETERMINAÇÃO DAS RESISTÊNCIAS AO FLUXO DE MASSA NA MEMBRANA DE 20 kDa

Como já descrito o *fouling* é uma incrustação irreversível. Frequentemente, mesmo após aplicado procedimentos de limpeza não se consegue retornar a condições de fluxos obtidos com a membrana nova, devido ao bloqueio de poros pelos componentes da alimentação. No caso da membrana de 20 kDa após aplicado o procedimento de limpeza em todos os casos houve a recuperação total do fluxo inicial, confirmando que as incrustações foram satisfatoriamente removidas com o protocolo de limpeza. A Tabela 4 traz os dados da resistência observada nos diferentes solventes.

Tabela 12: Resistências observadas dos solventes n-hexano, etanol e isopropanol nas pressões de 0,5, 1 e 1,5 bar para membrana cerâmica de 20 kDa.

Solvente	P (bar)	Rm.10 ¹²	Rp.10 ¹²	Rt.10 ¹²
Hexano	0,5	1,82	1,85	4,82
	1	1,83	1,92	5,43
	1,5	1,83	1,64	5,24
Etanol	0,5	1,82	0,26	2,40
	1	1,83	0,34	2,88
	1,5	1,83	0,11	2,90
Isopropanol	0,5	1,82	0,62	2,31
	1	1,83	0,40	2,61
	1,5	1,83	0,44	2,81

Primeiramente a resistência da membrana, a qual foi obtida a partir do fluxo de água Milli-Q, observa-se o aumento nítido da resistência com o aumento da pressão. Pagliero et al. (2007) relataram que o aumento na diferença de pressão gera um aumento na incrustação devido a um aumento na constante cinética, como consequência uma alta concentração de solutos sobre a superfície da membrana.

Outro fato interessante é a maior resistência total observada quando utilizado o solvente n-hexano. Mesmo sendo o solvente que obteve o maior fluxo permeado possivelmente esse solvente devido suas características mais apolares quando comparado com os outros solventes, de características mais polares, resultou numa maior resistência da membrana à permeação deste solvente. Quando comparado o etanol com o isopropanol, suas resistências totais são bem próximas, devido à similaridade entre esses álcoois.

Altas pressões, somado ao fenômeno de concentração por polarização geram um importante papel no processo de permeação tornando o fluxo permeado menos sensível a aplicação da diferença de pressão (PAGLIERO et al., 2001).

O conteúdo de óleo na mistura e a pressão influenciam positivamente na resistência total, por outro lado exercem fatores negativos na resistência maiores velocidades tangenciais que proporcionam uma menor camada polarizada devido à maior turbulência gerada (SOUZA et al., 2008).

Basso et al. (2009) filtrando óleo não refinado de soja e n-hexano na pretensão de sua degomagem observaram que as interações entre as partículas do retido e a membrana ou entre as partículas depositadas na superfície desta podem ocorrer por adsorção ou obstrução física dos poros agindo superficialmente ou internamente podendo ainda ligar-se a outras partículas da camada polarizada. A interação entre as partículas assim como a estrutura formada por elas pode além de outros fatores variar a intensidade da repulsão. Os autores utilizaram uma membrana cerâmica de 0,01 mm para filtragem de óleo/n-hexano, utilizando o n-hexano como solvente base a 1 bar de pressão. Tais resultados são descritos na Tabela 5.

Tabela 13: Resistências observadas por Basso et al. (2009).

Solvente	Rm.10 ¹²	Rf.10 ¹²	Rp.10 ¹²	Rt.10 ¹²
Hexano	6,4	0,90	0,82	8,1

Comparando-se os dados da resistência total de obtidos por Basso et al. (2009), Rt 8,1.10¹², com os do presente trabalho Rt 4,82.10¹² percebe-se que a resistência total no presente trabalho quando utilizado n-hexano como solvente foi aproximadamente metade, assim como os dados sobre a camada polarizada estão bem mais baixos. Este fato deve-se que Basso et al. (2009) utilizaram óleo de soja não degomado, sendo que as gomas e fosfolipídios aumentaram a camada polarizada assim como a resistência total da membrana, diferentemente deste trabalho que utilizou óleo de soja refinado.

Souza et al. (2008), filtrando óleo de soja não degomado e n-hexano utilizando uma membrana cerâmica de alumina, também com a intenção de remoção de fosfolipídeos observaram que a camada gel polarizada representava até mais que 91% da resistência total da membrana e a resistência da membrana apenas valores entre 1 e 9%. Os autores explicam que devido ao grande diâmetro de poro da membrana (0,05µm) a resistência da membrana foi muito baixa. Assim como no estudo de Souza et al. (2009) os valores de *fouling* foram nulos ou muito próximos a zero.

Resultados diferentes foram obtidos por Kim et al. (2002) utilizando membranas poliméricas de poliamida com diâmetro de poro de aproximadamente 20 kDa. Para os autores a resistência ao *fouling* foi de 4 a 8 vezes maior que a resistência da membrana, sendo sempre entre 47 e 50% da resistência total. Pode-se comparar então a diferença entre a membrana polimérica plana e a cerâmica tubular, sendo a membrana cerâmica

uma alternativa mais durável que devido à possibilidade de sua limpeza trazem consigo uma vida útil mais longa.

4.2 MEMBRANA 10 kDa

Com as membranas cerâmicas de 5 e 10 kDa não foram realizados ensaios com n-hexano e mistura industrial, pois estes já foram realizados em trabalhos prévios do grupo de pesquisa (TRES et al, 2012a).

4.2.1 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ETANOL

Devido à membrana de 10 kDa apresentar menor tamanho de poro que a membrana de 20 kDa, houve um decaimento no fluxo permeado. Além de que, a necessidade de maiores pressões aplicadas para a obtenção desses fluxos. A Figura 25 apresenta o fluxo mássico permeado da mistura óleo de soja/etanol nas diferentes frações mássicas investigadas para a membrana de 10 kDa.

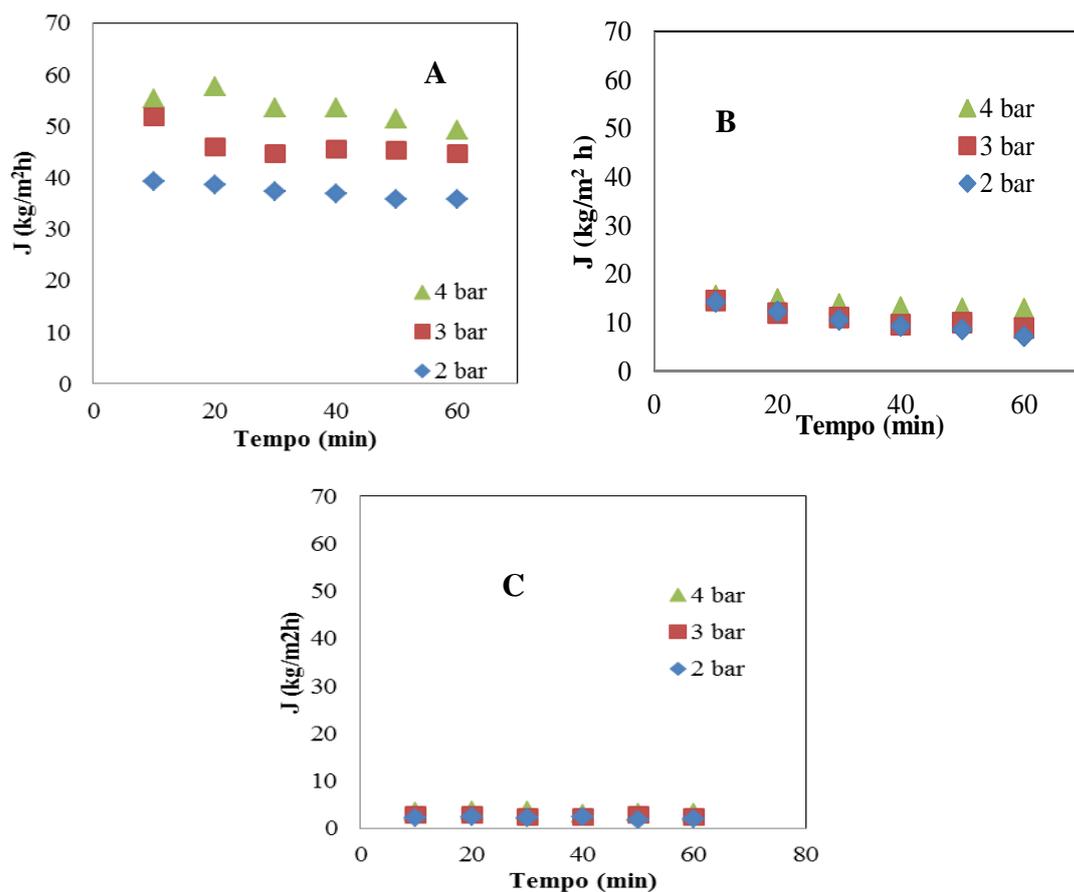


Figura 255: Fluxo mássico permeado em diferentes pressões para a mistura óleo de soja/etanol nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

Para o solvente etanol os mesmos padrões de resultados foram observados seguem dos obtidos para a membrana de 20 kDa. Relativo ao fluxo permeado percebe-se uma relação inversamente proporcional a quantidade de óleo na mistura. Agora, porém, pode-se visualizar o efeito das pressões aplicadas, sendo que quanto maior a pressão aplicada maior o fluxo permeado dentro de uma mesma fração mássica de óleo na mistura.

Se comparado com os dados da membrana de 20 kDa, na fração mássica 1:4 óleo de soja/etanol se obteve um fluxo permeado relativamente alto. Porém fica notável como o incremento na fração de óleo gerou uma queda no fluxo permeado, chegando-se na fração mássica 1:3 a valores em torno de 15 kg/m² h e 3 kg/m² h para a fração mássica 1:1.

Saravanet al. (2006) relatam que o incremento de solvente também gerou um aumento no fluxo permeado, mantendo inalterada a taxa de retenção. Estes autores utilizaram membranas poliméricas compostas, sendo a camada superior de silicone e o suporte formado por poliamida, denominada NTGS-2200 oriundo da Instituto Nacional

de Pesquisa Alimentar do Japão. Os autores testaram óleo de soja e de arroz, sendo o incremento de fluxo maior para o óleo de soja, devido à sua menor viscosidade.

A Figura 26 apresenta os dados de retenção de óleo na mistura óleo de soja/etanol. Observa-se que a retenção de óleo manteve-se elevada, sempre com níveis acima de 80%. Pode-se também verificar que há uma diminuição da retenção de óleo com o aumento da pressão aplicada, pois quanto maior a força motriz, maior é o efeito de polarização e incrustação. Este efeito, no entanto, só pode ser visualizado com a mistura mais diluída em óleo.

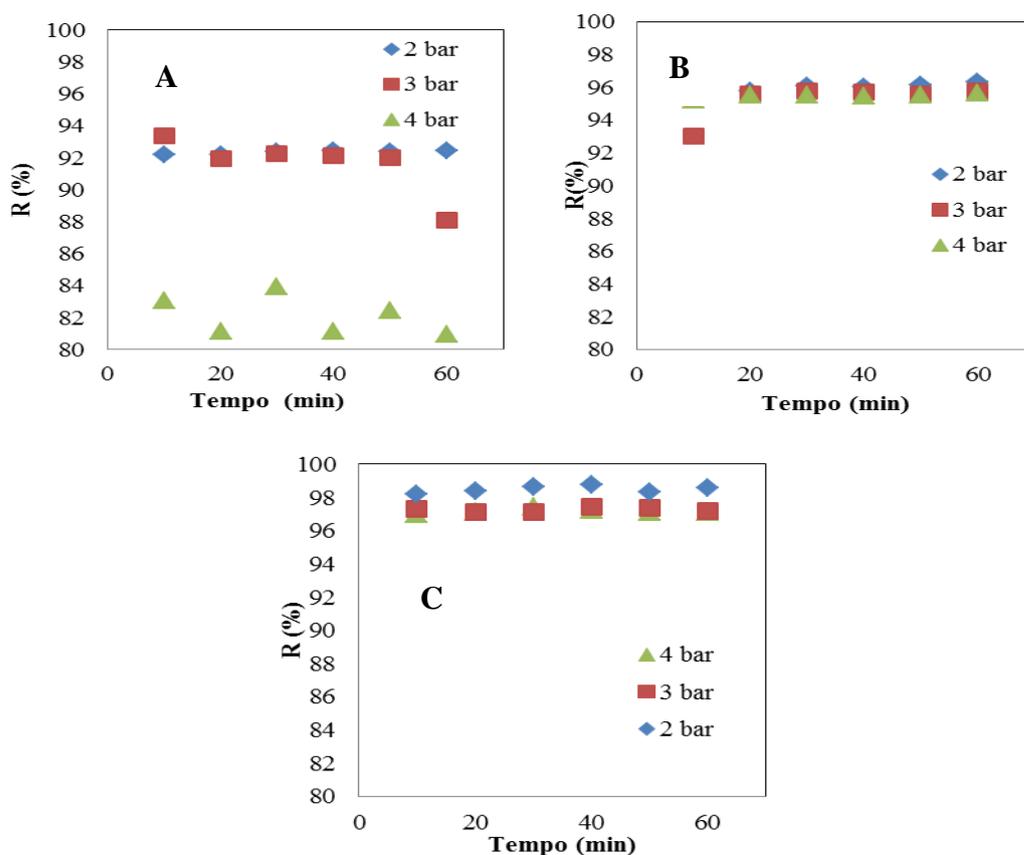


Figura 266: Retenção de óleo na mistura óleo de soja/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

O incremento de óleo na mistura aumentou também o nível de retenção. Assim como já descrito anteriormente, maior a fração de óleo na mistura maior a camada polarizada formada e maior a resistência a permeação na membrana.

4.2.2 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N-HEXANO/ETANOL

A Figura 27 apresenta o fluxo permeado da mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol (21:79). O fluxo permeado manteve a tendência observada, ou seja, com o incremento da quantidade de óleo, houve uma diminuição no fluxo permeado. Assim como a aplicação de menores pressões geraram menores fluxos permeados.

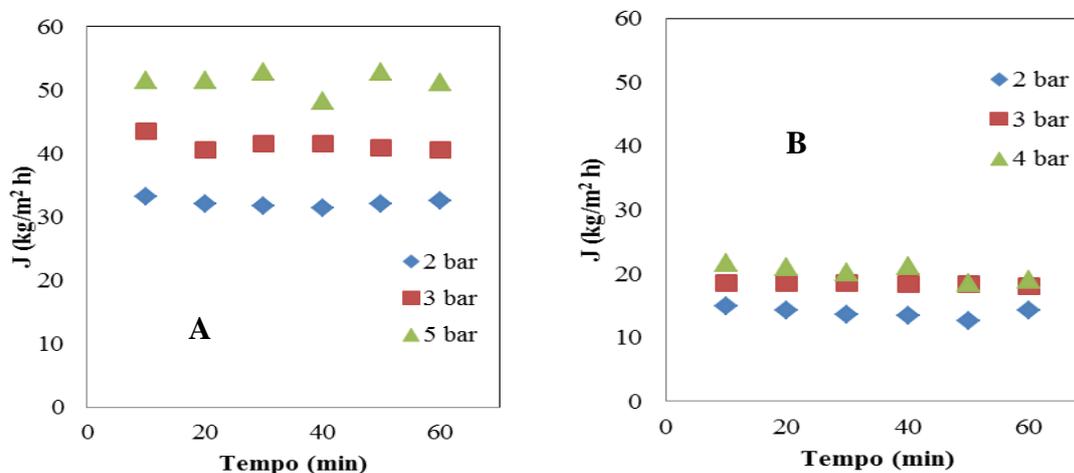


Figura 277: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

A membrana 10 kDa apresentou em 32 kg/m² h a 2 bar na fração mássica 1:3, menores que os 83 kg/m² h a 1 bar de pressão na fração mássica 1:3 com a membrana de 20 kDa.

Quando se diminui a concentração de óleo na mistura, ocorre diminuição da viscosidade, gerando um incremento da difusividade e aumento fluxo permeado. A polarização de concentração também é diretamente proporcional à concentração de óleo na alimentação, levando à diminuição do fluxo (PAGLIERO et al., 2011).

A Figura 28 apresenta os dados de retenção de óleo obtidos nos ensaios utilizando a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol.

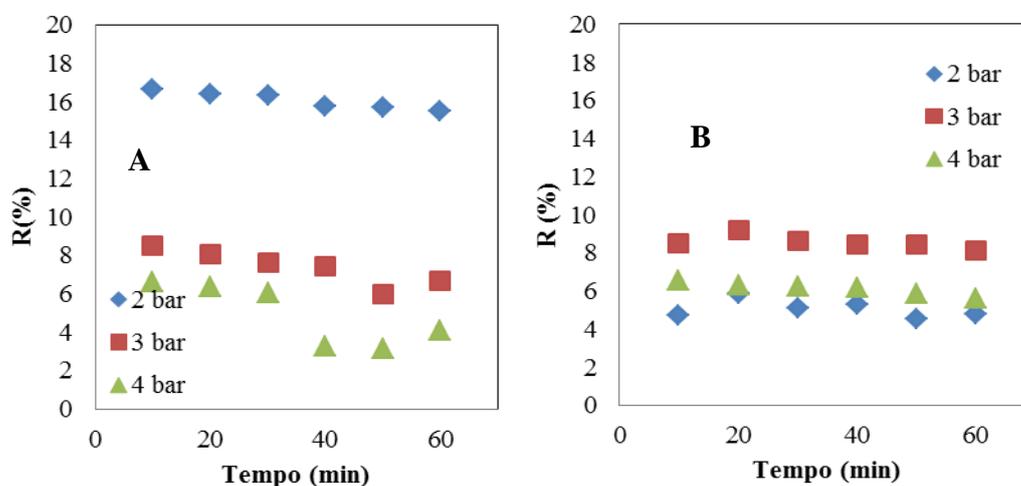
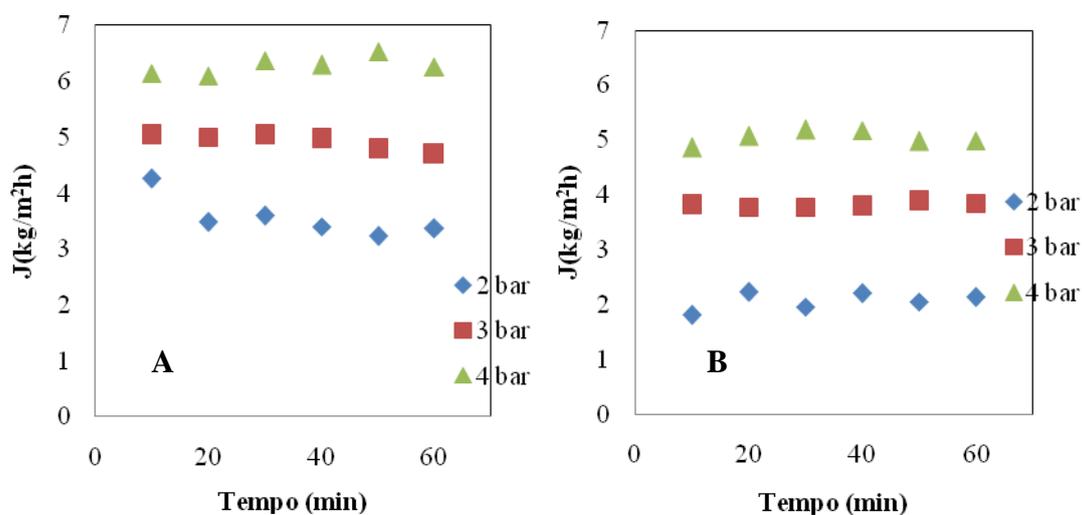


Figura 28: Retenção de óleo na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano etanol em diferentes pressões e frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

A retenção de óleo assim como o fluxo permeado, obteve um comportamento típico em relação a pressão, decaindo com o aumento da pressão aplicada. Para a concentração de óleo, obteve-se uma maior retenção na menor concentração, ou seja, valores de 4, 7 e 16% na mistura 1:3 (m/m) e apenas 9, 8 e 6% na mistura 1:1 (m/m). Observa-se uma queda da retenção com o tempo para a condição de alimentação mais diluída em óleo, sugerindo que o fouling neste caso seja mais acentuado que nas outras condições estudadas. Membranas com retenção nominal menores devem ser utilizadas para obter eficiências maiores de retenção de óleo assim como a necessidade de unidades em série ou múltiplos estágios se fazem necessárias para incrementar a retenção de óleo (WU e LEE, 1999).

4.2.3 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ISOPROPANOL

A Figura 29 apresenta os dados de fluxo permeado para as mistura óleo/isopropanol. Nos ensaios com a membrana de 20 kDa percebeu-se um comportamento diferenciado do sistema que utiliza isopropanol como solvente. O incremento da concentração de óleo na mistura não levou a uma mudança no fluxo permeado, ou seja, a membrana apresenta valores muito próximos de fluxo mássico permeado mesmo em quantidades diferentes de óleo na mistura.



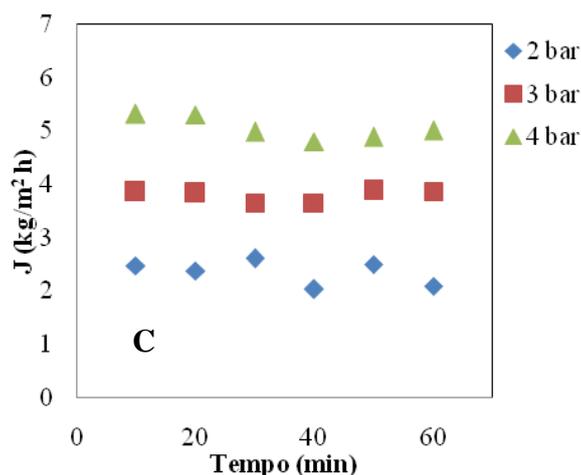


Figura 29: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

A Figura 30 apresenta as retenções de óleo nas diferentes pressões e concentrações de óleo na mistura óleo de soja/isopropanol. Novamente se observa um comportamento distinto das demais condições apresentadas até o momento. Nas frações mássicas 1:4 e 1:3 com o decorrer do experimento a retenção tende a decair de maneira expressiva. Já para a fração mássica 1:1 na condição de maior pressão, 4 bar, a membrana apresentou retenção negativa, desta forma, a membrana foi seletiva para o óleo e restringiu a passagem de solvente.

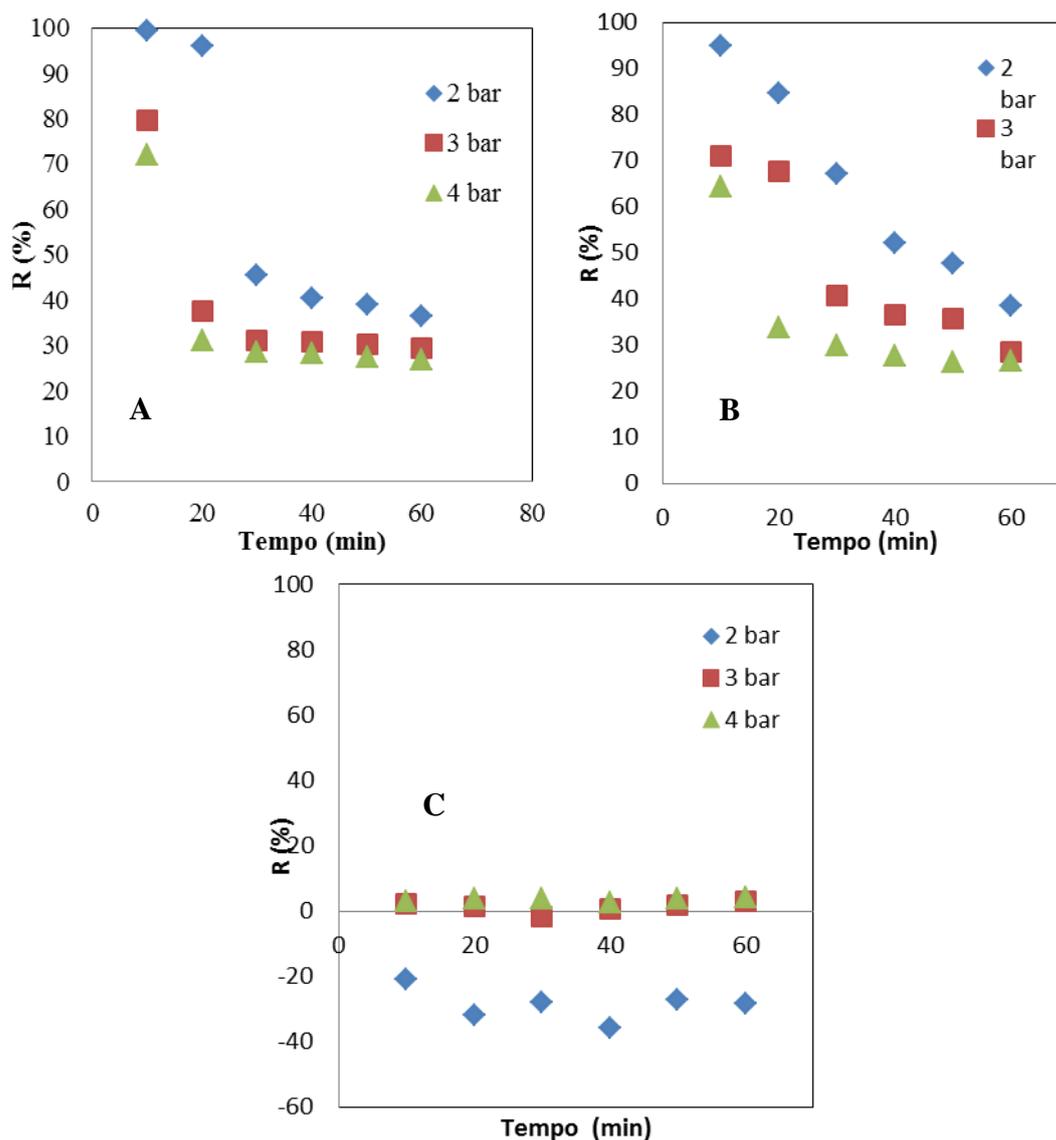


Figura 300: Retenção de óleo na mistura óleo de soja/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

Dafinonet al. (2002) em seu estudo sobre a adsorção e quimiossorção de álcoois por membranas de alfa alumina comprovaram que estas podem adsorver não apenas fisicamente mas também quimicamente álcoois formando alcóxidos. Esta adsorção é muito mais forte para o álcool propílico, quando comparado ao etanol, explicando a diferença de seletividade dos dois álcoois, devido à modificação que cada solvente pode causar na membrana.

Apesar de a membrana de 10 e 5 kDa não possuírem em sua constituição alfa-alumina e serem fabricadas basicamente a partir de zircônia, a membrana de 10 kDa apresentou um padrão de fluxo semelhante ao observado na membrana de 20 kDa. Mesmo em frações mássicas diferentes os fluxos permeados foram muito semelhantes,

similar ao ocorrido para a membrana de 20 kDa. Supondo-se que, assim como a alfa-alumina, a zircônia, devido toda a sua semelhança, pode apresentar padrões de adsorção e quimiossorção semelhantes, alterando totalmente as características da membrana. Assim, esta pode ser uma explicação para se obter uma linha distinta de resultados quando se utiliza em membranas cerâmicas misturas contendo óleo de soja/isopropanol.

Zhang (2009) fez um estudo sobre a propriedade eletrocinética da membrana de microfiltração fabricadas com zircônia, e um dos resultados do autor foi a possibilidade da superfície da membrana gerar reações de adsorção de solventes aquosos, podendo mostrar propriedade anfotéricas, dependendo das cargas presentes na solução. Geralmente as propriedades anfotéricas de óxidos minerais são devido à protonação e desprotonação de grupos hidroxilas sobre a superfície da membrana.

A descrição de retenções negativas são fatos atípicos na tecnologia de membranas, podendo-se dizer situações fora dos padrões. Contudo, se pesquisado na literatura diversos autores relatam a ocorrência da retenção negativa. Garcia et al. (2006) na degomagem de óleo de girassol e n-hexano por membranas de poliétersulfona obtiveram para a membrana ES404 em sua condição de maior pressão queda da retenção chegando até retenções negativas de pigmentos e ácidos graxos livres, porém os autores não levantam nenhuma suposição para o fato, apenas o relatam .

Subramanian et al. (1999 e 2001) também descreveram que com o incremento na pressão obtiveram retenções decrescentes e até negativas para ácidos graxos livre em misturas de óleo de amendoim e girassol. Esta tendência está vinculada à concentração destes compostos, que formam mistelas reversas, conduzindo a maior afinidade pela membrana que pela solução de mistura.

Mesmo havendo relatos de retenções negativas, os acontecimentos destes fatos não possuem uma tendência definida. Moura et al. (2005) em um trabalho muito semelhante aos dois anteriormente citados, utilizando também membranas de poliétersulfona para degomagem de óleos, obtiveram valores de retenções positivas para pigmentos e ácidos graxos livres, demonstrando controvérsia assim como a significância do melhor entendimento da retenção negativa e os fatores que a afetam.

Tres et al. (2012) também encontraram retenções negativas para óleo de soja em mistura óleo de soja refinado/n-hexano na membrana polimérica Sepa GE (MWCO 1 kDa). Ressalta-se que o autor em uma mesma condição de mistura óleo/solvente, observou o incremento da retenção negativa com o aumento da pressão.

Todos os trabalhos relatados até agora referem-se a retenções negativas para membranas poliméricas, sendo esse fato explicado por muitos autores como um efeito devido ao inchamento da membrana, aumentando o tamanhos de seus poros, alterando totalmente suas características. Porém o inchamento é devido ao solvente utilizado no processo e a relação observada de que a retenção negativa aumenta com o aumento da pressão não se atribui então ao solvente (TRES et al., 2012).

Qayoom e Shukla (2010) estudaram a retenção negativa de sais por membranas planas formadas por pó de zeólitas octohidratadas com diâmetro de poro próximo a 1nm. Os autores observaram que o incremento da pressão até determinado valor aumentava a retenção negativa e posterior a isto, aumentos na pressão diminuiriam a retenção negativa. O autor relata uma relação principal entre a camada polarizada e a retenção negativa, mas também em alguns casos relaciona-se com características intrínsecas da membrana.

A relação entre a retenção negativa estar associada a pontos experimentais onde se aplicou maiores pressões assim como em maiores concentrações de soluto, é um fator importante com a camada polarizada. Maiores concentrações de óleo geram uma maior camada polarizada.

Li et al. (2006) estudaram o pó de zircônia assim como uma membrana cerâmica deste material analisando a performance da membrana em situações de adsorção e alterações de pH. Assim como variações de pH da solução exercem influência na permeação e retenção da membrana a adsorção de solventes alteram o ponto isoelétrico da membrana e desta forma suas cargas eletrostáticas utilizadas como fator seletivo. Apesar de Li et al. (2006) ter usado soluções aquosas o princípio pode ser aplicável a soluções orgânicas. Estes autores observaram que em determinadas condições com o incremento do pH, tornando a solução mais básica a membrana perderia o potencial de retenção. Quando utilizado álcoois estes podem desassociar de suas hidroxilas alterando o pH da solução.

O óleo possui pH mais básico, chegando a 8,5, uma adição cada vez maior de óleo favoreceria também a queda da retenção da membrana. Na retenção negativa, a queda dos níveis de retenção ao longo do tempo seriam o resultado de um possível sinergismo entre o condicionamento da membrana cerâmica em isopropanol somado a camada polarizada em condições de maiores pressões seriam fatores potencializantes da retenção negativa.

4.2.4 MISTURA DE ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N-HEXANO/ÁLCOO ISOPROPÍLICO

A Figura 31 apresenta os dados experimentais do fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol. Da mesma forma que antes a pressão exerceu efeito positivo sobre o fluxo, porém devido aos efeitos de polarização esta interferência foi bem baixa que em outros experimentos. Como nos casos anteriores, o aumento da razão óleo/solvente levou à diminuição do fluxo, provavelmente pelos motivos já apontados anteriormente. A diminuição do tamanho de poros levou à redução do fluxo. Na membrana de 20 kDa se obteve fluxos de 27 e 60 $\text{kg/m}^2 \text{ h}$, enquanto que na membrana de 10 kDa os valores ficaram entre 17 e 40 $\text{kg/m}^2 \text{ h}$.

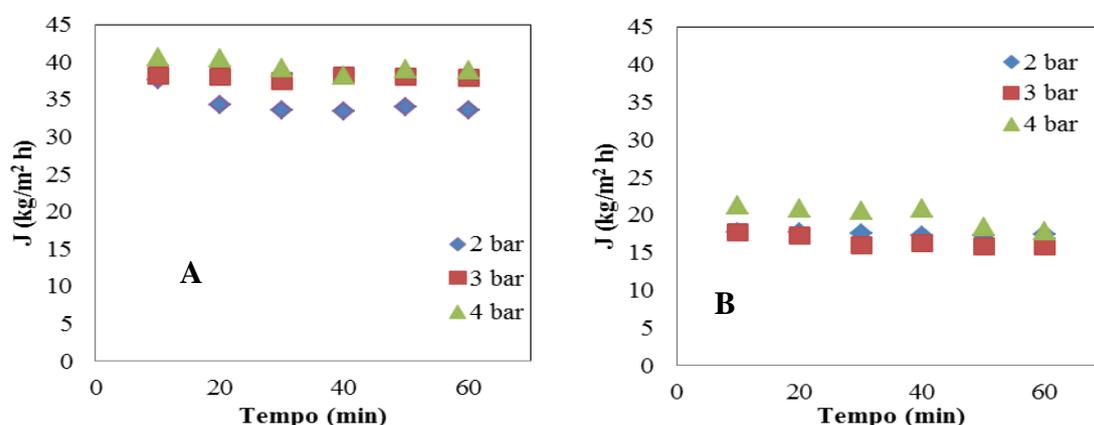


Figura 311: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

A Figura 32 apresenta os valores do nível de retenção e óleo na mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol. A retenção apresentou níveis baixos, entre 2 e 5%, para a menor concentração de óleo na solução, aumentando para valores máximos próximos a 23% para a mistura mais concentrada (1:1). Comparando-se com os dados da membrana de 20 kDa os níveis de retenção (entre 9 e 12%) foram maiores para a menor concentração de óleo (1:3), porém na maior concentração de óleo a membrana de 10 kDa apresentou retenções maiores. Tendencialmente com a diminuição do poro aumenta-se a seletividade da membrana.

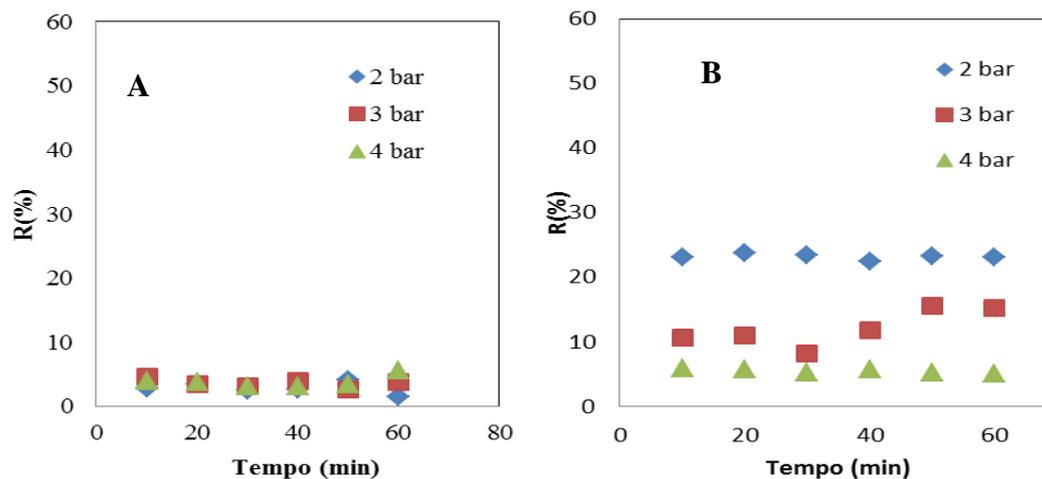


Figura 322: Retenção de óleo para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 10 kDa.

Botino et al. (2004) efetuaram um *screening* de diversas membranas tanto poliméricas planas como cerâmicas para degomagem de óleo de oliva. Dentro dos resultados obtidos com as membranas cerâmicas de um mesmo fabricante (TAMI), três diferentes massas moleculares de corte foram testadas, 50, 150 e 300 kDa. Os fluxos obtidos foram próximos a 25, 7 e 5 kg/m² h para as respectivas membranas a 4 bar e velocidade tangencial de 2 m/s. Os autores também observaram que maiores pressões geram inicialmente maiores fluxos permeados, porém aceleram o processo de incrustação da membrana diminuindo mais rapidamente o fluxo permeado com o tempo.

4.3 MEMBRANA CERÂMICA DE 5 kDa

4.3.1 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ETANOL

A Figura 33 apresenta os dados de fluxo permeado para mistura óleo de soja/etanol para membrana cerâmica de 5 kDa.

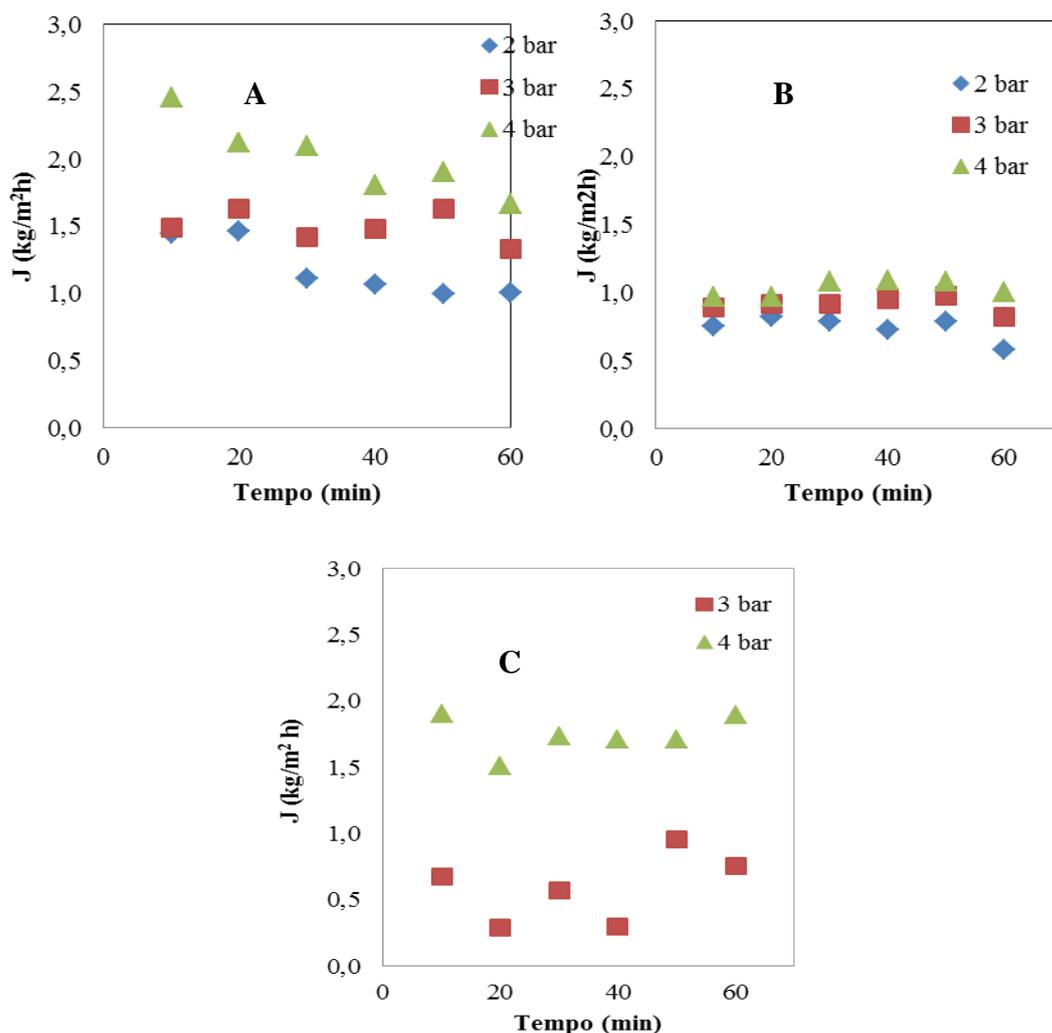


Figura 333: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.

Para a membrana de 5 kDa, ocorreu uma queda acentuada de fluxo não ultrapassando em nenhuma condição de trabalho o valor de 2,5 kg/m² h. Na fração mássica 1:1 a 2 bar não foi possível obter fluxo de permeado mensurável. Estes efeitos podem ser relacionados a alta resistência da membrana de 5 kDa. Ao se compararem os resultados obtidos com as membranas de 20 kDa e de 10 kDa, observa-se uma grande queda no fluxo permeado.

Maiores concentrações de óleo diminuíram o fluxo permeado, tanto por seus efeitos na camada polarizada como também pelo aumento da viscosidade da solução.

A Figura 34 apresenta os as retenções de óleo para a membrana de 5 kDa para as misturas óleo de soja/etanol como alimentação. Observa-se que as retenções foram

bastante elevadas, similar a membrana de 10 kDa. Dentre os solventes testados, utilizando o etanol junto da membrana de 10 kDa obteve-se os maiores níveis de retenção dentre todos os experimentos, muito como já explicado devido sua maior polaridade e menor solubilidade no óleo.

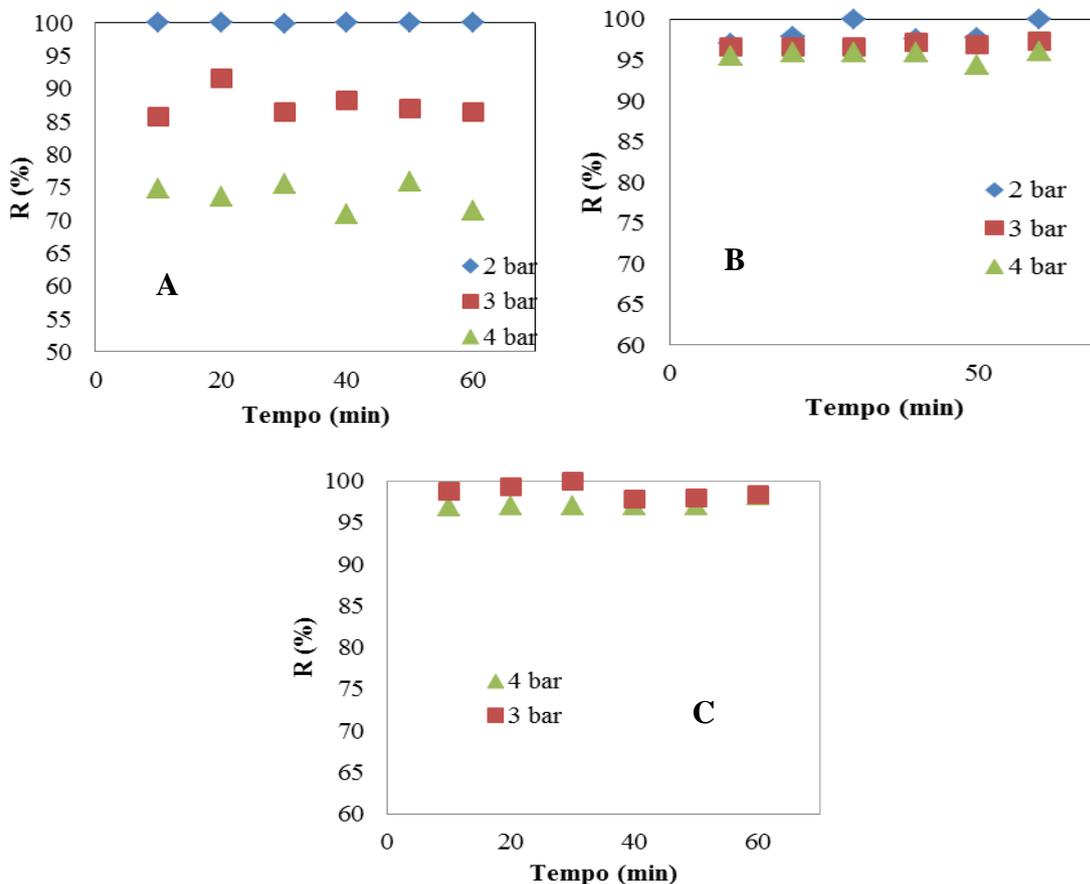


Figura 344: Retenção de óleo para a mistura óleo de soja/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.

Maiores pressões causam maiores compactações do material retido na superfície da membrana, aumentando a retenção, assim como o aumento na concentração de óleo aumenta a viscosidade da solução diminuindo o fluxo permeado e incrementando a retenção na membrana (SOUZA et al., 2008).

4.3.2 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N-HEXANO/ETANOL

Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os resultados de fluxo permeado e retenções de óleo, respectivamente, para os ensaios de separação da mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol com a membrana de 5 kDa. Novamente houve

redução no fluxo permeado para a fração mássica 1:1. A retenção de óleo aumentou com o aumento da fração de óleo para a pressão de 3 bar. Maiores pressões transmembrana causaram um aumento do fluxo, conforme o esperado e relatado por outros autores (PIOCH et al., 1998; ABADI et al., 2010).

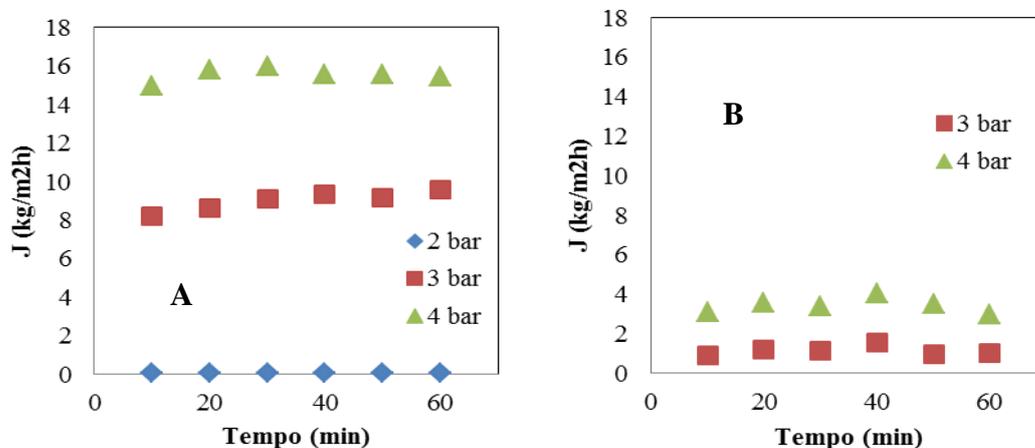


Figura 355: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.

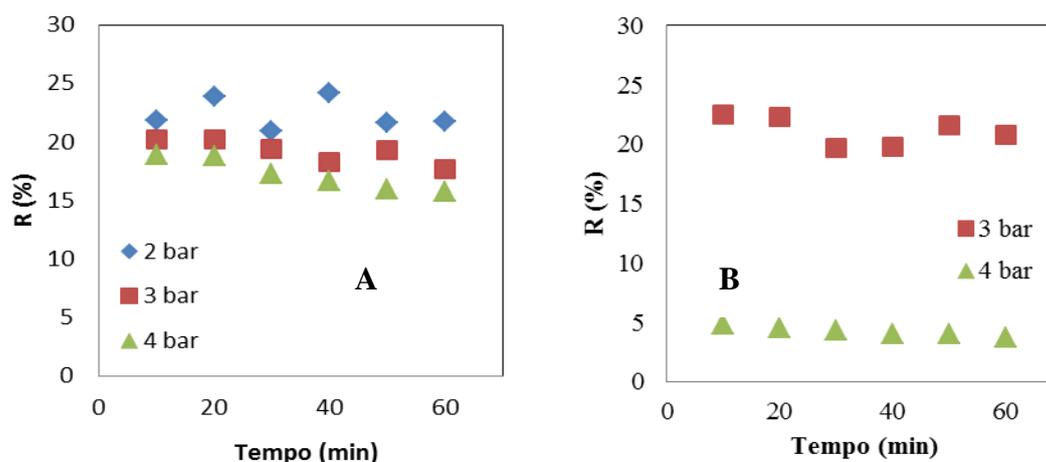


Figura 366: Retenção de óleo para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/etanol nas diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.

Saravanet al. (2006) usando um sistema *dead-end* com membranas hidrofílicas de osmose inversa realizaram a separação de misturas de óleos de arroz e de soja em n-hexano. Na intenção de aumentar o fluxo permeado os autores incrementaram a percentagem de n-hexano na mistura. O aumento no fluxo permeado não foi proporcional, mas o fluxo permeado aumentou relativo ao aumento de n-hexano na mistura. O incremento de fluxo foi atribuído à solubilidade dos triglicérides em n-hexano.

Em menores concentrações de óleo a permeabilidade aumenta significativamente com o aumento da pressão, contudo em maiores concentrações de óleo o incremento da pressão geram menores incrementos na permeabilidade do sistema (STAFIE et al., 2004). Novamente na condição de maior concentração de óleo, fração mássica 1:1, e na menor pressão aplicada, 2 bar, não houve fluxo permeado.

4.3.3 MISTURA ÓLEO DE SOJA/ISOPROPANOL

Nas Figura 37 são apresentados os resultados de fluxo permeado para os ensaios de separação da mistura óleo de soja/isopropanol com a membrana de 5 kDa.

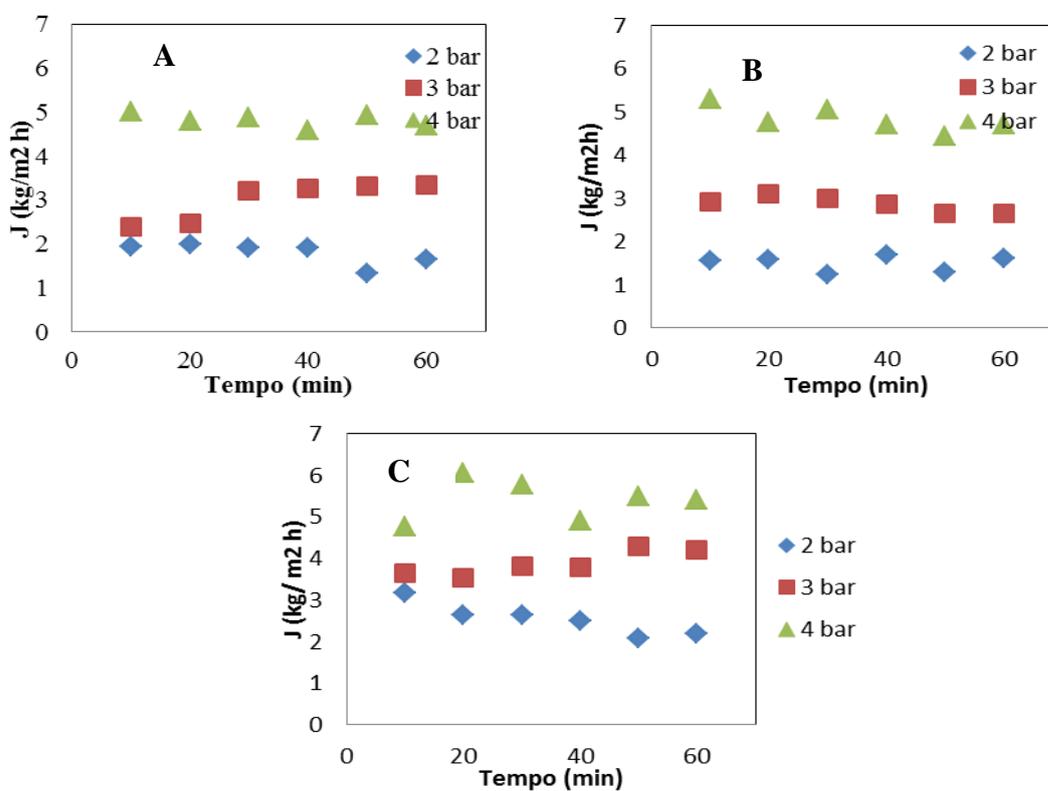


Figura 377: Fluxo mássico permeado para a mistura óleo de soja/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.

A figura 38 apresenta os níveis de retenção de óleo para a mistura óleo/isopropílico na membrana de 5 kDa.

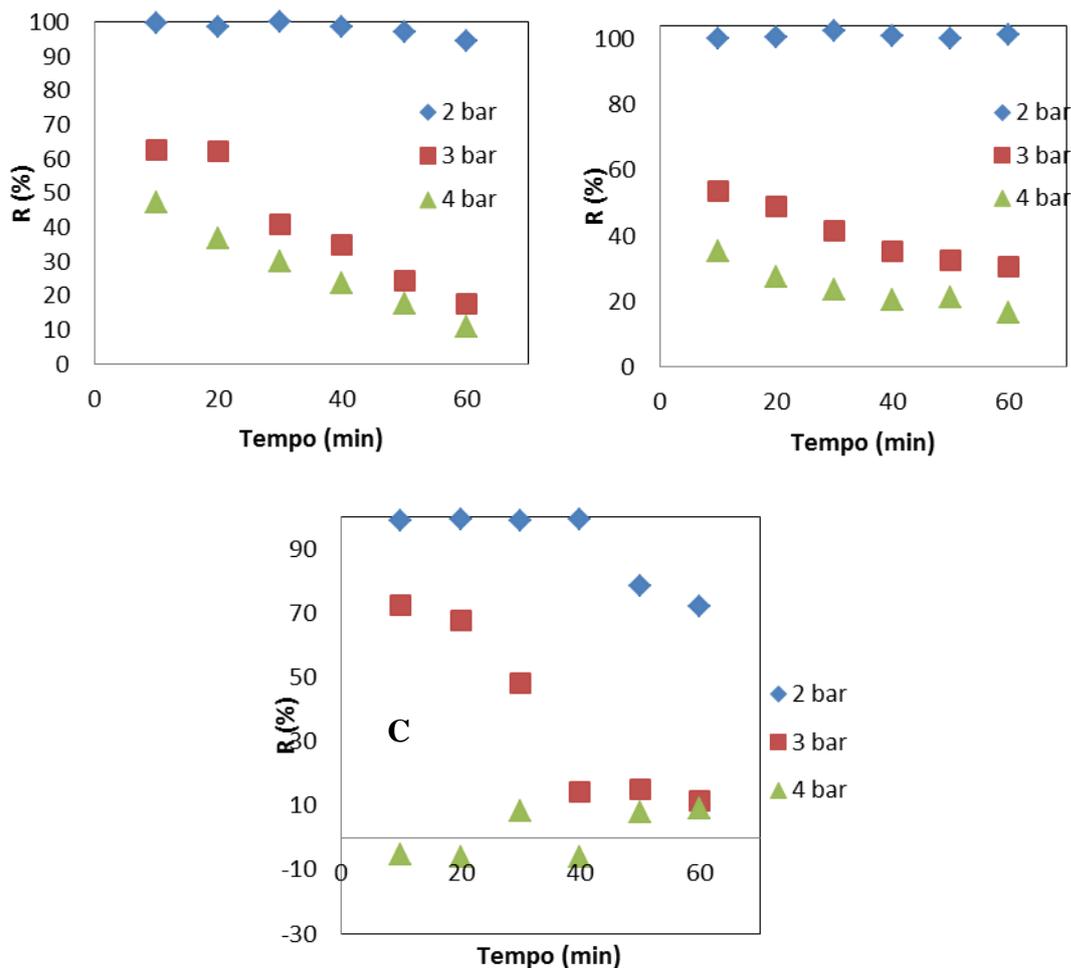


Figura 388: Retenção de óleo para a mistura óleo de soja/isopropanol nas diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:4, (B) 1:3 e (C) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.

Como ocorrido com as demais membranas, os resultados de permeação das misturas em isopropanol apresentaram-se bem diferenciados dos demais solventes. O fluxo mássico permeado foi independente da concentração de óleo na mistura. A variação do fluxo com a pressão seguiu o comportamento esperado, de aumento com o aumento da pressão.

Os níveis de retenção novamente apresentaram comportamentos diferenciados. Nas pressões de 3 e 4 bar houve uma queda no nível de retenção ao longo do tempo, sendo que novamente na condição mássica 1:1 utilizado a maior pressão, 4 bar, obteve-se retenção negativa. Assim como já relatado em trabalhos anteriores (GARCIA et al., 2006; TRES et al., 2012b; QAYON e SHUKLA, 2010) a retenção negativa e sua associação a condições de maiores pressões aplicadas muitas vezes apenas foram relatadas sem elucidado do fato. O atual trabalho supõe que a pressão não é uma

condição única para o acontecimento do evento, mas sim a retenção negativa acontece possivelmente pela conjuntura de diversos fatores como pressão, camada polarizada e interação solvente membrana.

4.3.4 MISTURA ÓLEO DE SOJA/AZEÓTROPO DE N-HEXANO/ISOPROPANOL

Quando comparado com os outros solventes utilizados o azeótropo de n-hexano/isopropanol, manteve fluxos mássicos permeados comparativamente altos com a redução do tamanho dos poros das membranas de 20 (J entre 28 e 60 kg/m²h) para 10 (J entre 40 e 20 kg/m²h) e desta para 5 kDa (J entre 25 e 10 kg/m²h). Houve uma redução no fluxo, mas se comparado com o etanol na membrana de 20 kDa este obteve fluxos mássicos de até 83 kg/m²h, 58 kg/m²h na membrana de 10 kDa e apenas 2,5 kg/m²h para membrana de 5 kDa.

Assim para membrana 5 kDa, apesar de ser a com menor diâmetro e poro, houve uma minimização deste fator sobre o fluxo quando utilizado azeótropo de n-hexano/isopropanol, conforme pode ser verificado na Figura 39, que apresenta os fluxos obtidos pela mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol para membrana de 5 kDa.

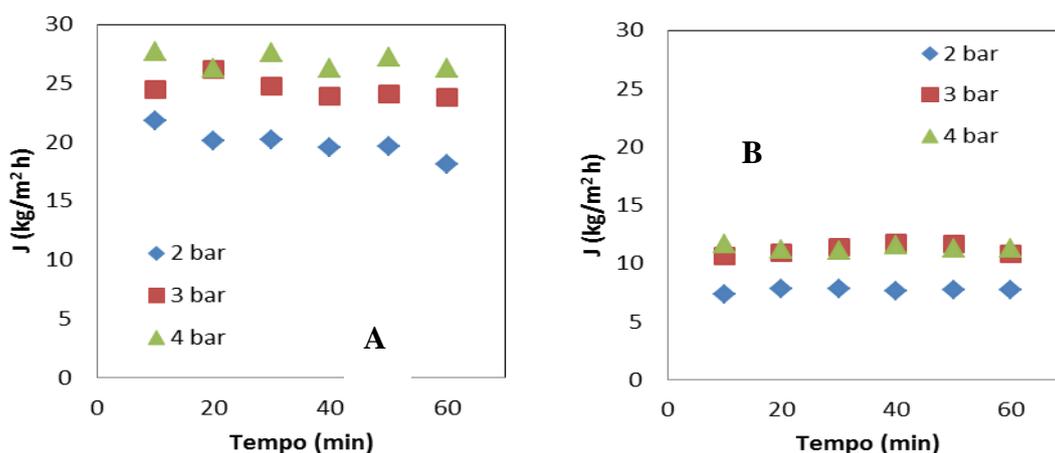


Figura 399: Fluxo mássico permeado para mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.

Carvalho et al. (2006) utilizando membranas cerâmicas com diâmetros de poro de 0,05 e 0,01 µm para degomagem de uma solução com 32% de óleo de soja bruto,

verificaram que para a membrana de maior poro, mesmo com uma pressão menor de 0,6 bar os autores chegaram a obter fluxos permeados próximos a $180 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ e para a membrana de menor tamanho de poro, mesmo aplicando pressões de 2,1 bar, obtiveram apenas $40 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$, demonstrando o efeito da diminuição do poro sobre o fluxo permeado. O nível de retenção observado pelo autor para os fosfolipídios ficou entre 70 e 95% para ambas as membranas.

A retenção manteve o perfil de incremento proporcional com a quantidade de óleo da solução e inversamente proporcional à pressão aplicada, como pode ser verificado na Figura 40(B). Porém na concentração de 1:1 (m/m) óleo/solvente, a retenção apresentou declínio ao longo do tempo, semelhante ao ocorrido quando utilizado apenas isopropanol como solvente, diferentemente das outras membranas, utilizando a mesma alimentação onde este fato não ocorreu. A Figura 40 apresenta a retenção de óleo observada.

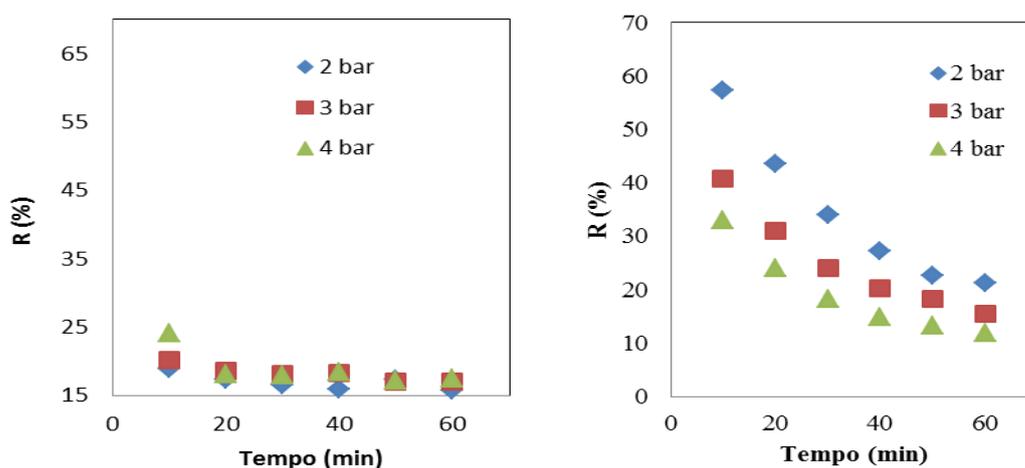


Figura 40: Retenção de óleo para a mistura óleo de soja/azeótropo de n-hexano/isopropanol em diferentes pressões, nas frações mássicas (A) 1:3 e (B) 1:1 (m/m) para membrana cerâmica de 5 kDa.

4.4 EFICIÊNCIA DE LIMPEZA DAS MEMBRANAS

A primeira membrana para a qual foi desenvolvido os procedimentos de limpeza foi a membrana de 10 kDa. Após seu primeiro experimento, foi efetuado o procedimento de enxágue no próprio solvente visando a limpeza da membrana. Feito o enxágue, foi medido o fluxo permeado de n-hexano para comparação com o fluxo inicial. Conforme mencionado anteriormente, não se procedeu os experimentos sem que

a membrana apresentasse um fluxo mínimo de 80% do fluxo inicial do solvente. No entanto, apenas com a lavagem com hexano chegou-se a uma recuperação do fluxo de apenas 61 e 68% do fluxo inicial de solvente.

Desta forma teve-se que optar pela limpeza química. A possibilidade de realizar a limpeza da membrana apenas com o próprio solvente, além de diminuir custos visando uma escala industrial, torna o processo mais prático. Ribeiro et al. (2008) realizando a ultrafiltração de óleo bruto de soja e n-hexano em membrana cerâmica (diâmetro de poro de 0,01 μm) conseguiram efetuar a limpeza apenas fazendo lavagens com n-hexano. Os autores também afirmam a possibilidade de conseguir efetuar a limpeza no próprio solvente, sem adição de demais agentes, além de eficiente e economicamente melhor para a indústria.

Assim, utilizou-se o procedimento de limpeza indicado pelo fabricante. Este procedimento compreendia primeiramente lavagens básicas e posteriormente uma lavagem ácida. Os parâmetros operacionais não descreviam pressões ou vazões a serem utilizadas, somente a temperatura possuía uma faixa operacional de 50 a 80°C. Optou-se então por não utilizar pressões além da própria perda de carga na unidade, e vazão de 1 L/min e temperatura de 50 °C.

Após uma lavagem com as soluções de limpeza, o fluxo de solvente (etanol) foi novamente mensurado, sendo que a membrana ainda não atingia os 80% mínimos requeridos. A lavagem foi então repetida, alcançando-se então 86% do fluxo base. Após uma nova sequência de experimentos, foi realizado um enxágue e verificou-se que o fluxo de etanol estava abaixo dos 80% do fluxo inicial, sendo necessárias novas lavagens químicas. O fluxo somente foi recuperado após três sequências de lavagens químicas. Como medida de teste, decidiu-se operar o processo de limpeza utilizando 3 bar, fato que não trouxe resultados positivos, pois ainda necessitava-se repetir no mínimo duas vezes a sequência de lavagens da membrana.

Sumihar et al. (2009) testaram estratégias de limpezas para membranas cerâmicas sujas por soluções formadas por óleo, sal e surfactante misturados em um agitador. A solução era filtrada por duas horas pela membrana. O fluxo era baseado na permeação de água destilada pós a limpeza da membrana. Dentre as variáveis investigadas utilizaram diversas sequências de limpezas, agentes comerciais de limpeza e temperaturas do processo. Dentre as conclusões os autores atribuíram que maiores concentrações dos agentes de limpeza foram mais eficientes, sendo que a melhor sequência seria primeiramente uma solução alcalina e posteriormente utilizar soluções

ácidas. Altas temperaturas das soluções de limpeza resultam na maior recuperação de fluxo. Ainda, reduzindo-se a diferença de pressão, houve uma maior recuperação do fluxo em membranas de maiores poros.

Basso et al. (2006) investigaram processos de limpeza para membranas cerâmicas utilizadas em ultrafiltração de óleo de soja. As soluções incrustantes eram compostas por 32% de óleo de soja não degomado e o restante de n-hexano. Os autores utilizaram apenas n-hexano variando condições de pressão de 0,45, 1 e 2,5 bar e velocidades tangenciais de 1, 3,4 e 5 m/s. Como resultados obtiveram que maiores velocidades tangenciais e baixas pressões transmembrana eram recomendadas para recuperação do fluxo.

Assim utilizando-se estes dados dentro das possibilidades operacionais da bomba de engrenagem e do procedimento indicado pelo fabricante, definiu-se os parâmetros do procedimento de limpeza. Utilizou-se a menor diferença de pressão do procedimento de trabalho, ou seja, 2 bar para as membranas de 10 e 5 kDa e 0,5 bar para a membrana de 20 kDa. A vazão foi elevada para 1,5 L/min e a temperatura para 80°C. Com esse novo procedimento de limpeza, apenas uma lavagem era necessária para recuperar 100% do fluxo.

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A membrana de 20 kDa apresentou fluxos de permeado elevados, tornando possível uma aplicação industrial. Porém devido à baixa retenção de óleo oferecida pela membrana, seria necessário a utilização de sistemas em série para atingir maiores fatores de concentração.

O etanol mostrou-se um solvente com características muito favoráveis, apresentando elevados fluxos de permeado, tanto para a membrana de 20 kDa (83 kg/m²h), como para a membrana de 10 kDa (57 kg/m²h), aliados a maiores retenções. Porém, os resultados favoráveis ao etanol estão relacionados à sua baixa solubilidade em óleo, e na verdade o mecanismo de dessolventização por membrana neste caso, seria o de separação das micelas de óleo do solvente.

Um ponto favorável há um possível transição de hexano para etanol usando a tecnologia de membranas para separação de suas misturas em óleo é a possibilidade de uso do próprio azeótropo de etanol. Sendo um solvente distinto que carrega consigo resultados intermediários de seus solventes paternos na forma pura.

O isopropanol assim como seu azeótropo não ofereceu um desempenho favorável, sendo necessária maior avaliação de todas as interações deste solvente com as membranas cerâmicas.

Dentre as membranas estudadas, as membranas de 20 e 10 kDa foram as que apresentaram resultados mais favoráveis a uma aplicação industrial. A membrana de 5 kDa, apesar de possuir altos níveis de retenção para grande parte dos solventes, apresentou baixos fluxos permeados, o que a torna ineficiente em largas escalas.

As membranas cerâmicas apresentam um ponto desfavorável que é a sua necessidade de limpeza química, não sendo suficiente apenas o uso de enxágues com o solvente para recuperação do fluxo inicial. No entanto, estas membranas apresentam uma elevada vida útil, compensando assim parte destes gastos.

5. 1 CONCLUSÕES

Os resultados do pré-condicionamento da membrana de 20 kDa indicaram que o n-butanol, devido à sua polaridade mais próxima do n-hexano, foi o solvente que possibilitou a obtenção de maior fluxo permeado de n-hexano, chegando-se a valores de até 314 L/m² h a 1 bar.

As separações das misturas sofrem diversas influências tanto oriundas de características da membrana como dos solventes. A polaridade dos solventes parece ser um dos principais fatores que influenciaram o fluxo permeado.

O fluxo de permeado foi diretamente proporcional, e a retenção inversamente proporcional, ao corte das membranas. O aumento da concentração de óleo refinado diminui o fluxo permeado, devido ao aumento da polarização de concentração e da incrustação, que atua por sua vez aumentando as retenções do óleo.

O aumento da pressão em geral leva a um aumento do fluxo permeado, porém pode também reduzir a retenção de óleo de soja refinado. Dependendo do solvente, a incrustação da membrana é maior e o fluxo é independente da diferença de pressão.

Quando se utilizou o óleo bruto na alimentação, o incremento da pressão gerou um maior retenção de óleo (de 9% a 12%), devido à presença de gomas e fosfolipídios.

Interações entre o solvente e a membrana afetam diretamente as características do processo. Especificamente com o isopropanol, se observou resultados diferentes do observado para os demais solventes do estudo, imaginando-se que este possa sofrer quimiossorções junto à membrana, que poderia interferir no fluxo permeado e retenção de óleo.

Como método de limpeza se verificou que maior temperatura e maior vazão de alimentação auxiliam no processo de remoção de óleo depositado na superfície da membrana.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dos resultados obtidos e das dúvidas geradas no que se refere à intenção de utilização da tecnologia de membranas no processo de recuperação de solvente na indústria de óleos vegetais pode-se sugerir para trabalhos futuros:

- Avaliar a eficiência de retrolavagens com o próprio solvente para que desta forma se recupere o fluxo permeado;
- Estudar a utilização de unidades em série visando aumentar a retenção de óleo;
- Investigar a alimentação de misturas de óleo de soja bruto com os demais solventes, buscando avaliar outros fatores que possam interferir no processo;
- Realização da modelagem matemática dos dados experimentais como forma de auxílio na explicação e previsão do comportamento do sistema;
- Estudar a utilização da tecnologia de membranas para diferentes óleos .

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADI, SAREH HOSEIN; SEBZARI, MOHAMMAD REZA; HEMATI, MAHMOOD; REKABDAR, FATEMEH; MOHAMMADI, TORAJ. Ceramicmembranepformance in microfiltrationof oilywasterwater. **Deslination**. 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS/SUPERINTENDÊNCIA DE REFINO E PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL SRP. **Boletim mensal de biodiesel-Setembro de 2012**. Disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em 02/11/2012.

ALICIEO, T. V. R.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; MOTTA LIMA, O. C. Membraneultrafiltrationnofcrudesoybeanoil. **Desalination**. Vol 148. 2002.

ASPO-ASSOCIATION FOR THE STUDY OF PEAK OILEGAS. International energy agency accepts Peak Oil: an analysis of chapter 3 of the world energy outlook 2004. 2004.

[BARBOSA, M.Z.](#); [NOGUEIRA JUNIOR, S.](#)(As) simetrias entre as agroindústrias da soja no Brasil e na Argentina. [Revista de Economia Agrícola](#). V54. 2007. p 87-107.

BASSO, RODRIGO CORREA; GONÇALVES, LIRENY APARECIDA GUARALDO; GRIMARDI, RENATO; VIOTTO, LUIZ ANTONIO. Degumming and production of soy lecithin, and the cleaning of a ceramic membrane used in the ultrafiltration and diafiltration of crude soybean oil.**JournalofMembrane Science**. Vol.330. 2009.

BASSO, RODRIGO CORREA; VIOTTO, LUIZ ANTONIO; GONÇALVES, LIRENY APARECIDA GUARALDO. Cleaning process in ceramic membrane used for the ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**. Vol. 200. 2006.

BERA, D.; LAHIRI, D.; DE LEONARDIS, A.; NAG, A.A. novel azeotropicmixturasolvente for solvente extraction of edible oils.**Agricultural Engineering International: the CIRG Ejournal**. Vol3. 2006.

BOTHUN, GEOFFREY D.; NI, QIAN; ILIAS, SHAMSUDDIN.Solvent-dependent permeability in asymmetric ceramic membranes with tortuous or non-tortuous mesopores.**Journal of Membrane Science**.Vol.325. 2008.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A.; FERRARI, F.; MAROTTA, F.; MATTEI, A.; TURCHINI, A. Application of membrane process for the filtration of extra virgin olive oil. **JournalOfFoodEngineering**. Vol 65. 2004.

CARVALHO, CÉLIO CORDEIRO CARVALHO; SOUZA, MÁRCIA PEREIRA; SILVA, TIAGO DAMÁSIO; GONÇALVES, LIRENY APARECIDA GUARALDO; VIOTTO, LUIZ ANTONIO. Soybenas crude oil miscella degumming utilizing ceramic membranes: transmembrane pressure and velocity effects. **Desalination**. Vol.200. 2006.

CERUTTI, MYRIAN LORENA MALGAREJO NAVARRO; SOUZA, ANTÔNIO AUGUSTO ULSON; SOUZA, SELENE MARIA DE ARRUDA GUELLI ULSON. Solvente extraction of vegetable oils: numerical and experimental study. **Food AndBioproducts Processing**. 2011.

CHERYAN, MUNIR. Membrane technology in the vegetable oil industry.**Membrane Technology**. 2005.

CHIEN, J. T.; HOFF, J. E.; CHEN, L. F. Simultaneous dehydration of 95% ethanol and extraction of crude oil from dried ground corn. **American Association of Cereal Chemist**.Vol65. 1988.

CHRISTENSEN, P. L. Solvent Extraction: recent developments. **JAOCS**. Vol. 60. 1983. Pg 214-215.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Série histórica de Área Plantada/Companhia Nacional de Abastecimento**. – Brasília : Conab, 2009.

COUTINHO, CESAR DE MORAIS; CHIU, MING CHIH; BASSO, RODRIGO CORREA; RIBEIRO, ANA PAULA BADAN; GONÇALVES, LIRENY APARECIDA GUARALDO; VIOTTO, LUIZ ANTONIO. state of art of the application of membrane technology to vegetable oils: a review. **Food Research International**. v 42. Pg 536-550. 2009.

CUSTÓDIO, ALINE FERRÃO; FILHO, RUBENS MACIEL; REZENDE, DAITON DE FREITAS. **Modelagem e simulação do processo de separação de óleo de soja-hexano por evaporação**. Dissertação (Mestrado em engenharia dos Alimentos). UNICAMP-Campinas, SP. 2003.

DAFINOV, ANTON; GARCIA-VALLS, RICARD; FONT, JOSEP. Modification of ceramic membranes by alcohol adsorption. **Journal of Membrane Science**. Vol. 196. 2002.

DOSSA, DERLI; BASTOS, ELIANA TELES; GASQUES, JOSÉ GARCIA; SANTANA, CARLOS A. MATTOS; GOMES, ELIANE GONÇALVES; ALVES, ELISEU ROBERTO; SOUZA, GERALDO SILVA. Brasil Projeções do agronegócio 2010/2011 a 2020/2021. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – Assessoria de Gestão Estratégica. Brasília**. 2011.

EBRAHIMI, A.; SHAMS ASHAGHI, K.; ENGEL, L.; WILLERSHAUSEN, D.; MUND, P.; BOULDUAN, P.; CZERMAK, P. characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. **Desalination**. Vol 245. 2009.

FAO. The state of food insecurity in the world. 2012.

FAO: BRASIL SERÁ O MAIOR PRODUTOR DE SOJA EM DEZ ANOS: Notícia - Portal do Agronegócio. <http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=7050>. Acessado dia 16/01/2012.

GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; JHA KRISHNA; PARILHAR, V. S.; SRIVASTAV, D. C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N. STUDIES ON ALTERNATIVE SOLVENTS FOR THE EXTRACTION OF OIL-L SOYBEAN. **International Journal of Food Science and Technology**. Vol 38. Pg 369-375. 2003.

GARCIA, ANA; ÁLVAREZ, SILVA; RIERA, FRANCISCO; ÁLVAREZ, RICARDO; COCA, JOSÉ. Water and hexane permeate flux through organic and ceramic membranes effect of pretreatment on hexane flux. **Journal of Membrane Science**. Vol. 253. 2005.

GARCIA, ANA; ÁLVAREZ, SILVIA; RIERA, FRANCISCO; ÁLVAREZ, RICARDO; COCA, JOSÉ. Sunflower oil miscela degumming with polyethersulfone membranes effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. **Journal of Food Engineering**. Vol 74. 2006.

GUIZAR, C.; AYRAL, A.; JULBE, A. Potential of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes. **Desalination**. Vol 147. 2002.

GUPTA, A.K.S. Purification process, **U.S. Patent 44093540**. (1978).

FRANCO, LUCIANA. Mistura de Biodiesel deve chegar a 7% em 2013. **Revista Globo Rural Editora Globo**. Vol 323. 2012.

HABERT, ALBERTO CLAUDIO; BORGES, CRISTIANO PIACSEK; NOBREGA, RONALDO. **PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS**. E-papers. Rio de Janeiro. 2006.

HAMMOND, EARL G.; JOHNSON, LAWRENCE A.; SU, CAIPING; WANG, TONG; WHITE, PAMELA J. **Industrial Oil And Fat Products - Soybean Oil**. Iowa State University. 6 ed. John Wiley E Sons. 2005.

HIRAKURI, MARCELO HIROHI; LAZZAROTTO, JOELSIO JOSÉ. Evolução e perspectiva de desempenho econômico associados com a produção de soja nos contextos mundial e brasileiro. Embrapasoja – Londrina Paraná. 2011.

HOWELL, JOHN A. **The membrane alternative – Energy implications for industry.**The watt committee on energy.Elsevier. New York.1990.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp?z=t&o=11&i=P>. Acessado em: 14 jul 2009.

JEGATHEESAN, V.; PHONG, D. D.; SHU, L.; BEN AIM, R. Performane of ceramic micro-and ultrafiltration membranes treating limed and partially clarified suar cane juice. **Journal Membrane Science** .vol 327. 2009.

JONGENELEN, H. P. J. Energy conservation n solvent extraction plant.**Journal of the American Oil Chemists’ society**.Vol.53. 1976.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction.**JAOCS**. Vol.60. 1983.

JUNIOR, CARLOS COUTINHO FERNANDES; MÓDENES, APARECIDO NIVALDO. **Integração energética da etapa de extração de óleo de soja utilizando a análise de pinch**. Dissertação(Mestrado em Engenharia Química). UNIOESTE. Toledo. 2009.

KEMPER, G. T. Innovations in MealDesolventizing. **American Oils Chemists Society**.Vol.91. 2000.

KESTING, R. **Synthetic Polymeric Membranes**.2ed. Wiley.New York-USA. 1985.

KIM, IN-CHUL; KIM, JONG-HO; LEE, KEW-HO; TAK, TAE-MOON. Phospholipids separations(degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal Of Membrane Science**. Vol.205. 2002.

KIMURA, EUGENE T.; ENERT, DONN M.; DODGE, PATRICK W. acute toxicology and limits of solvent residue for sixteen organic solvents. **Toxicology And Applied Pharmacology**. Vol 19. 1971. Pg 699-704.

KOIKE, S., SUBRAMANIAN, R., NABETANI, H., NAKAJIMA, M., “Separation of oil constituents in organic solvents using polymeric membranes”.**JAOCS**.vol79.2002.

KORIS, ANDRAS; MARKI, EDIT.Ceramis ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming(phospholipid removal). **Desalination**.Vol. 200. 2006.

KÖSEOGLU, S. S.; ENGELGAU, D. E. Membrane aplications and research in the edible oil industry: an assessment. **JAOCS**.Vol67.1990.

KUK, M. S.; HRON, R. J. SR. Cottonseed extraction with a new solvent system: isohexane and alcohol mixtures. **JAOCS**. Vol75. 1998.

LADHE, ABHAY R.; KUMAR, N. S.KRISHNA.**Membrane Technology: A Practical Guide To Membrane Technology And Applications In Food And Bioprocessing**. Chapter 5- AplicationsOf Membrane Technology In Vegetable Oil Processing. Elsevier. 2010.

LENARDÃO, EDER JOÃO ; FREITAG, ROGÉRIO ANTÔNIO; DABDOUB , MIGUEL J.; BATISTA , ANTÔNIO C. FERREIRA; SILVEIRA, CLAUDIO DA CRUZ . “Green Chemistry” – os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**, v.26, n.1, 2003.

LI, WEIXING; XING, WEIHONG; JIN, WANQIN; XU, NANPING.Effect of pH on microfiltration of Chinese herb aqueous extract by zirconia membrane.**Separation And Purification Technology**. Vol.50.2006.

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

LIN, LAN; S. SEFA KOSEOGLU. **Membrane processing of oils and fats. Bailey's Industrial oil an fat products**. 6ed. John Wiley e sons inc. 2005.

LIU, H.X., ZHU, J.H., ZHAO, J.T., LI, D. Membrane applications in edible oil degumming and solvent recovery. **Cereals and Oils Processing**. Vol9.2006.

MACHADO, D. R.; HASSON, D.; SEMIAT, R. Effect of Solvent Properties on Permeate Flow through Nanofiltration Membranes. Part I: Investigation of Parameters Affecting Solvent Flux. **Journal of Membrane Science**. Vol. 163. p93-102. 1999.

MACHADO, DARIO R.;HASSON, DAVID; SEMIAT, RAPHAEL. Effect of solvete properties on permeate flow through nanofiltration membranes. **Journal Of Membrane Science**. Vol.166. 2000.

MARENCHINO, R.; PAGLIERO, C.; MATTEA, M. Vegetable oil degumming using inorganic membranes. **Desalination**. Vol.200. 2006.

MARTINHO, ANA; MATOS, HENRIQUE A.; GANI, RAFIQL; SARUP, BENT; YOUNGREEN, WILLIAM. Modeling and simulation of vegetable oil processes. **Food AndBioproducts Processing**. 2008.87-95.

MATSUKATA, MASAHIKO; SAWAMURA, KEN-ICHI; SEKINA, YASUSHI; KIKUCHI, EIICHI. **Review on prospects for energy saving in distillation process with microporous membranes**. Capítulo 8. Elsevier. 2011.

MEDEIROS, JOSÉ. Brasil se veste de soja. **Revista Globo Rural Editora Globo**. Vol 325. 2012.

Ministério da agricultura e pecuária e abastecimento – Assessoria de gestão estratégica. **Brasil projeções do agronegócio 2010/2011 a 2020/2021**. Brasília. 2011.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SECRETARIA DE PRODUÇÃO E AGROENERGIA. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011/Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria e produção e Agroenergia**. 2. ed. Ver.- Brasília, DF. 110 p. 2006.

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**. Vol 70. 2005.

MULDER, MARCEL. **Basic Principles Of Membrane Tehnology**. Kluwer Academy Publishers. London. 2nd Ed. 2000.

MULLET, M.; FIEVET, P.; REGGIANI, J. C.; PAGETTI, J. Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta-potential and surface charged density. **Journal of Membrane Science**. Vol 123. 1997.

MULLET, M.; FIEVET, P.; SZYMCZYK, A.; FOISSY, A.; REGGIANI, J. C.; PAGETTI, J. A simple and accurate determination of the point of zero charge of ceramic membranes. **Desalination**. Vol. 121. 1999.

MUSTAKAS, G. C. Recovery of oil from soy bean- capítulo 4. **American Soybean Association and AOCS**. Champaign. 1980.

NETO, JOSÉ MAXIMIANO CANDIDO; CONCEIÇÃO, WAGNER ANDRE DOS SANTOS; PARAÍSO, PAULO ROBERTO; JORGE, LUIZ MARIO DE MATOS. Aplicação de um simulador industrial como ferramenta de gestão em uma refinaria de óleo de soja. VII-EPCC: **Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. Maringa** – Paraná. Brasil. 2011.

OJIMA, A.L.R.O. Análise da movimentação logística e competitividade da soja brasileira: uma aplicação de um modelo de equilíbrio espacial de programação quadrática. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado Automação) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 2004.

PAGLIERO, C.; OCHOA, N. A.; MARTINO, P.; MARCHESE, J. Separation of sunflower oil from hexane by use of composite polymeric membranes. **JAACS**.vol. 88. 2011.

PAGLIERO, C.; OCHOA, N.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes.**JAACS**. Vol.78.2001.

PAGLIERO, CECÍLIA; MATTEA, MIGUEL; OCHOA, NELIO; MARCHESE, JOSÉ. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil.**JournalofFoodEngineering**. Vol.78. 2007.

PARAÍZO, PAULO R.; ANDRADE, CID M. G.; ZEMP, ROGER J. destilação da miscela I: modelagem e simulação da evaporação do hexano. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**. Campinas. Vol 23. 2003.

PARAÍZO, PAULO ROBERTO .**Modelagem e análise do processo de obtenção do óleo de soja**. Doutorado (Engenharia Química).Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP- Campinas. São Paulo. 2001.

PERKINS, E. G. **Practical Handbook Of Soybean Processing And Utilization**. AOCS. United Soybean Board. 1995.

PINAZZA, L. A. **Cadeia Produtiva da Soja**. / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Política Agrícola, Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura ; Brasília : IICA : MAPA/SPA. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2007.

PIOCH, D.; LARGUÈSE, C.; GRAILLE, J.; AJANA, H.;ROUVIERE, J. Towardsanefficientmembranebasedvegetableoilsrefining. **Industrial Crops and Products**.Vol. 7. 1998.

QAYOOM, FASIL; SHUKLA, ANUMPAM. Negative rejection of NaCl in ultrafiltration of aqueous solution of NaCl and KCl sodalite octahydrate zeolite-clay charged ultrafiltration membrane. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol.49. 2010.

RIBEIRO, ANA PAULA BADAN; BEI, NEI; GONÇALVES, LIRENY GUARALDO GONÇALVES; PETRUS, JOSÉ CARLOS CUNHA; VIOTTO, LUIZ ANTONIO. The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering.** Vol.87. 2008.

RIBEIRO, ANA PAULA BADAN; MOURA, JULIANA M. L. N.; GONÇALVES, LIRENY A. G.; PETRUS, JOSÉ CARLOS CUNHA; VIOTTO, LUIZ ANTÔNIO. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes. **Journal Of Membrane Science.** Vol 282. 2006.

RUSSIN, TED A.; BOYE, JOYCE I.; ARCAND, YVES; RAJAMOHAMED, SAHUL H. alternative technique for defatting soy: a practical review. **Food Bioprocess Technol.** 2011.

SANTANA, A.A. **Investimentos em programas de diferenciação e diversificação da produção de oleaginosas no Brasil.** Proyecto de cooperación técnica FAO/TCP/2910 –Apoyo a la integración agropecuaria en el MERCOSUR ampliado, 2004.

SARAVANAN, M.; BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. Processing hexane-oil miscella using a nonporous polymeric composite membrane. **Journal of Food Engineering.** Vol.74. 2006.

SAXENA, DAVESH K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. Comparative extraction of cottonseed oil by n-hexane and ethanol. **ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences.** Vol 6.Nº1. Janeiro 2011.

SECEX/MDIC - SECRETARIA DE COMÉRCIO EXTERIOR/MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO. **Balança comercial brasileira.** Disponível em:

<http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=5&menu=1161>.
Acessado em: 07jul 2009.

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**. Vol.97. 2007.Pg209-217.

SHAHIDI, FERIDOON. **Industrial Oil And Fat Products**. 6 ed. John Wiley e sons, Inc. 2005

SHUKLA, RISHI; CHERYAN, MUNIR. Performance of ultrafiltration membranes emetanol-water solutions: effect of membrane conditioning. **Journal Of Membrane Science**. Vol 198. 2002.

SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal Of Food Engineering**. Vol 30. 1996.

SOUZA, MARCIA PEREIRA; PETRUS, JOSÉ CARLOS CUNHA; GONÇALVES, LIRENY A. GUARALDO; VIOTTO, LUIZ ANTONIO. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. **Journal Of Food Engineering**. Vol 86. 2008. Pg 557-564.

STAFIE, N.; STAMATIALIS, D. F.; WESSLING, M. Insight into the transport of hexane-solute systems through tailor-made composite membranes. **Journal of Membrane Science**. Vol. 228. 2004.

SUBRAMANIAN, R.; NABETANI, H.; NAKAJIMA, M.; ICHIKAWA, S.; KIMURA, T.; MAEKAWA, T. Rejection of carotenoids in oil systems by a nonporous polymeric composite membrane. **Journal Of American Oil Chemists Society**. Vol.78. 2001.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. **JAOC**. Vol.74. 1997.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; KIMURA, T.; MAEKAWA, T. Membrane process for premium quality expeller pressed vegetable oils. **Food Research International**. Vol31. 1999.

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** .vol 60. 2003.

SUGARMAN, NATHAN. Process for simultaneously extracting oil and protein from oleaginous materials. **U.S. Patent 2762820**. 1956.

SUMIHAR, H. D. SILALAH; LEIKNES, TOROVE. Cleaning strategies in ceramic microfiltration membranes fouled by oil and particulate matter in produced water. **Desalination**. Vol.236. 2009.

SUTHERLAND, KEN NORTHDOE. **Profile of the International Membrane industry - Market prospect to 2008**. Third edition. Elsevier. 2004.

TARLETON, E. S.; ROBINSON, J. P.; MILLINGTON, C. R.; NIJMEIJER, A.; TAYLOR, M. L. the influence of polarity on flux and rejection behavior in solvent resistant nanofiltration-Experimental observations. **Journal Of Membrane Science**. Vol 278. 2006.

THOMAS, G. C.; VELOSO, G. O.; KRIOUKOV, V. G. Counter-current crossed flows in an industrial extractor. **Food and Bioprocess Technology**. 2007.

TRES, MARCUS VINÍCIUS; DI LUCCIO, MARCO; OLIVEIRA, JOSÉ VLADIMIR. **Separação de misturas de óleo de soja/n-butano e óleo de soja/n-hexano utilizando membranas cerâmicas e poliméricas do tipo fibra oca**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade regional Integrada (URI) – Erechim – RS. 2012a.

TRES, MARCUS V.; RACOSKI, JÉSSICA C.; NOVELLO, ZULEICA; MELO, JONAS R.M.; FERRAZ, HELEN C.; DI LUCCIO, MARCO; OLIVEIRA, JOSÉ VLADIMIR. Separation of soybean oil/n-hexane miscellas using polymeric membranes. **Journal Of Food Science And Engineering**.2012b.

TRES, M. V.; NOBREGA, R; CARVALHO, R. B.; OLIVEIRA, J. V.; DI LUCCIO, M. Oil/n-hexane mixtures using hollow fiber membrane. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**.Vol.29. 2012c.

TRES, MARCUS VINÍCIUS; MOHR, STEFANY; CORAZZA, MARCOS L.; DI LUCCIO, MARCO; OLIVEIRA, JOSÉ VLADIMIR. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membranes processes. **Journal of Membrane Science**.Vol. 333. 2009.

TSUI, ELIZA M.; CHERYAN, MUNIR.Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous etanol.**Journal Of Membrane Science**. Vol 237. 2004.

VAN DER BRUGGEN, B.; GEENS, J.; VANDECASTEELE, C.Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water ethanol and n-haxane.**Chem. Engi. Sci.** v.57 . 2002.

VANKELECOM, I. F. J.; DE SMET, K.; GEVERS, L. E. M.; LIVINGSTON, A.; NAIR, D; AERTS, S.; KUYPERS, S.; JACOBS, P.A. Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solvent through dense silicone membranes. **Journal of Membrane Science**.Vol 231. 2004. P99-108.

WU, JEFFREY CHI-SHENG; LEE, EM-HSIEN. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal Of Membrane Science**. Vol 154. 1999.

ZEMAN, LEOS J.; ZYDNEY, ANDREW L. **Microfiltration And Ultrafiltration: Principles And Application**. Marcel Dekker, Inc.1996.

ZHANG, XIAOZHEN. Electrokinetic property of ZrO₂/cordierite composite MF membranes and its influence on the permeate flux. **Desalination**. Vol.249. 2009.