



**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS  
MISSÕES - URI - CAMPUS ERECHIM  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**NAIRA CARNIEL**

**SEPARAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha  
curcas*)/SOLVENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO MEMBRANAS**

**ERECHIM/RS - BRASIL  
MARÇO DE 2014**

**NAIRA CARNIEL**

**SEPARAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas*)/SOLVENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO MEMBRANAS**

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

Orientadores:

Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres

Prof. Dr. Marco Di Luccio

Prof. Dr. Marcelo Mignoni

**ERECHIM, RS - BRASIL**

**MARÇO DE 2014**

**SEPARAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas*)/SOLVENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO MEMBRANAS**

**Naira Carniel**

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.

Banca Examinadora:

---

Marcus Vinícius Tres, Dr.  
(Orientador)

---

Marco Di Luccio, Dr.  
(Orientador)

---

Marcelo Mignoni, Dr  
(Orientador)

---

Vandré Barbosa Brião, Dr.  
(Universidade de Passo Fundo - UPF)

---

Juliana Steffens, Dra.  
(URI Erechim)

Erechim/RS, Março de 2014.

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 ERECHIM.

*Aos meus pais Valdecir e Marisele agradeço  
pela dedicação, incentivo e principalmente pelo apoio constante para que eu  
pudesse chegar até aqui.  
O meu muito OBRIGADA!!*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus primeiramente, por ter me guiado e me ajudado a chegar até aqui;

Aos meus pais, Valdecir e Marisele, minha irmã Carla, por todo incentivo e apoio, principalmente nas horas mais difíceis;

Ao meu noivo Wagner, pelo amor, paciência e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus orientadores, pelo conhecimento prestado, compreensão e dedicação durante a orientação;

Aos membros da Banca Examinadora, Professores Vandrê Barbosa Brião e Juliana Steffens;

Aos bolsistas, Carol, Diane, Maiane e Marshall, pela ajuda na realização deste trabalho;

Aos meus colegas, Letícia, Ana, Junior, Rosi, Naiane, Marceli, Jonaína, Sandy e Simone pelos momentos ótimos, de colaboração, companheirismo e principalmente amizade;

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Pela credibilidade e apoio financeiro;

A Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI Erechim tanto pela estrutura física como profissional disponibilizada aos alunos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu MUITO OBRIGADA!!!

*“A persistência é o menor caminho do êxito”.*  
(Charles Chaplin)

## RESUMO

### SEPARAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas*)/SOLVENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO MEMBRANAS

Naira Carniel

Março/2014

Orientadores: Marcus Vinícius Tres

Marco Di Luccio

Marcelo Mignoni

O presente trabalho teve como objetivo investigar a separação de misturas de óleo de pinhão-manso em solventes orgânicos como n-hexano, etanol, isopropanol, azeótropo de etanol e isopropanol. Membranas comerciais poliméricas do tipo fibra oca e cerâmicas com massas molares de corte entre 5 e 50 kDa foram investigadas. Razões mássicas de 1:1 e 1:3 (m/m) nas misturas óleo/solvente foram utilizadas para nos ensaios. Para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, o melhor solvente condicionante foi o isopropanol, que elevou o fluxo mássico permeado de n-hexano até 240 kg/m<sup>2</sup> h (3 bar). Para a membrana polimérica do tipo fibra oca, o n-propanol apresentou resultados de até 60 kg/m<sup>2</sup>h de fluxo permeado de n-hexano, indicando ser o solvente mais adequado para o condicionamento. De uma forma geral, o incremento de óleo nas misturas, diminuiu a retenção e o fluxo mássico permeado. Porém, a membrana de 10 kDa, para a mistura de óleo de pinhão-manso/etanol apresentou resultados de 37,8% de retenção e 44,0 kg/m<sup>2</sup>h de fluxo mássico permeado. As membranas de 20 e 5 kDa, não mostraram-se efetivas para a separação de óleo/solvente para uma aplicação industrial. A incrustação na membrana também é uma questão importante em tais separações pois, é a principal causa de diminuição do fluxo mássico permeado. As membranas cerâmicas em comparação com a membrana tipo fibra oca, apresentaram-se mais estáveis para a utilização com solventes.

Palavas-chave: Membranas cerâmicas, membrana tipo fibra oca, ultrafiltração, óleo de pinhão-manso, separação, recuperação de solvente.

## ABSTRACT

### SEPARATION OF MIXTURES OF *Jatropha curcas* oil/ORGANIC SOLVENTS USING MEMBRANES

**Naira Carniel**

**March/2014**

Supervisors: Marcus Vinícius Tres

Marco Di Luccio

Marcelo Mignoni

The present study aimed to investigate the separation of mixtures of *Jatropha curcas* oil in the solvents n-hexane, ethanol, isopropanol, azeotrope of ethanol and isopropanol. Commercial polymeric hollow fiber and ceramic membranes with MWCO's between 5 and 50 kDa were investigated. Mass ratios for oil /solvent of 1:1 and 1:3 (w/w) were used for the tests. For the ceramic membranes, the best conditioning solvent was isopropanol, thereby increasing the permeate mass flux of n-hexane to 240 kg/m<sup>2</sup>h using 3 bar of transmembrane pressure. For polymeric hollow fiber membrane, the most suitable solvent for conditioning was n-propanol, which increased the n-hexane flux to 60 kg/m<sup>2</sup>h. In general, the increase of oil content in the mixture, decreased retention and permeate flux. However, the 10 kDa membrane showed retention of 37.8% and 44.0 kg/m<sup>2</sup>h of permeate flux, when a mixture of *Jatropha curcas* oil and ethanol was used in the feed. The membranes of 20 and 5 kDa were not effective for the separation of oil/solvent for an industrial application. The membrane fouling is also a major issue for such separations, decreasing permeate mass flux. Ceramic membranes compared to polymeric hollow fibers were more stable for use with organic solvents, since initial permeate flux was fully recovered.

Keywords: Ceramic membrane, hollow fiber polymeric membrane, ultrafiltration, *Jatropha curcas* oil, separation, solvent recovery.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 – OBJETIVOS .....	2
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>4</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1 - PINHÃO-MANSO ( <i>JATROPHA CURCAS L.</i> ) .....	4
2.1.1 - <i>DESCRIÇÃO BOTÂNICA</i> .....	5
2.1.2 - <i>PROPRIEDADES</i> .....	6
2.2 - TÉCNICAS UTILIZADAS PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO .....	7
2.2.1 - <i>PRENSAGEM</i> .....	8
2.2.2 - <i>EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ORGÂNICOS</i> .....	9
2.2.3 - <i>EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO</i> .....	11
2.3 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS.....	12
2.3.1 - <i>MEMBRANAS E SUAS APLICAÇÕES NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS</i> .....	16
2.4 - UTILIZAÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS ALTERNATIVOS .....	19
2.5 - CONDICIONAMENTO E LIMPEZA DAS MEMBRANAS .....	22
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>26</b>
<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
3.1 - ESPECIFICAÇÕES DOS MATERIAIS E REAGENTES .....	26
3.2 - PREPARO DAS MISTURAS.....	29
3.3 - CONDICIONAMENTO DA MEMBRANA .....	30
3.4 - MÉTODO DE SEPARAÇÃO .....	31
3.5 - PROCEDIMENTO DE LIMPEZA .....	32
3.6 – ANÁLISE DE FOSFOLIPÍDIOS.....	33
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>34</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
4.1 – CONDICIONAMENTO DAS MEMBRANAS.....	34
4.1.1- <i>MEMBRANA CERÂMICA</i> .....	34
4.1.2 - <i>MEMBRANA POLIMÉRICA TIPO FIBRA OCA</i> .....	37
4.2 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/N- HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS DE 5, 10 E 20 kDa E MEMBRANA FIBRA OCA DE 50 kDa.....	39
4.2.1- <i>Resumo desta etapa do trabalho</i> .....	45
4.3 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/ETANOL UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS DE 5, 10 E 20 kDa .....	46
4.3.1 - <i>Resumo desta etapa do trabalho</i> .....	50

4.4 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/AZEÓTROPO DE ETANOL/N-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS DE 5, 10 E 20 kDA.....	50
4.4.1- <i>Resumo desta etapa do trabalho</i> .....	54
4.5 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/ISOPROPRANOL UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS DE 5, 10 E 20 kDA.....	55
4.5.1 <i>Resumo desta etapa do trabalho</i> .....	59
4.6 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/AZEÓTROPO DE ISOPROPRANOL/N-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICA DE 5, 10 E 20 kDA .....	60
4.6.1 <i>Resumo desta etapa do trabalho</i> .....	64
4.7 – AVALIAÇÃO DA DEGOMAGEM DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO.....	65
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>66</b>
5.1 CONCLUSÕES.....	66
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>68</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Foto do fruto de <i>Jatropha curcas</i> , casca, semente e núcleo. ....	5
Figura 2.2- Fluxograma de extração mecânica do óleo de <i>Jatropha curcas</i> .....	9
Figura 2.3- Fluxograma da extração por solvente do óleo de <i>Jatropha curcas</i> . ....	10
Figura 2.4- Processo de separação com membrana. ....	13
Figura 3.1 - Diagrama esquemático unidade. A- alimentação; B- banho termostático; C-bomba de engrenagem; D- módulo membrana; E-manômetro; F-válvula; G-rotâmetro.....	28
Figura 3.2 - Vista geral da unidade experimental utilizada nos ensaios de separação óleo/solvente, membranas com massa molar de corte de 5, 10 e 20 kDa. ....	28
Figura 3.3 - Visão geral da unidade experimental desenvolvida para os ensaios utilizando a membrana fibra oca 50 kDa. ....	29
Figura 3.4- Fluxograma organizacional da presente dissertação.....	33
Figura 4.1 - Fluxos dos álcoois após o condicionamento da membrana cerâmica de 20 kDa em função da pressão. ....	35
Figura 4.2 - Fluxos de n-hexano após o condicionamento da membrana cerâmica de 20 kDa com os diferentes álcoois em função da pressão. ....	36
Figura 4.3 - Fluxos dos álcoois na etapa de condicionamento da membrana fibra oca de 50 kDa em função da pressão. ....	38
Figura 4.4 - Fluxos de n-hexano obtidos após o condicionamento da membrana fibra oca de 50 kDa com diferentes álcoois em função da pressão. ....	38
Figura 4.5. Retenção de óleo e fluxo mássico permeado (Jp total) para mistura de óleo de pinhão-manso/n-hexano na fração mássica de 1:3 (m/m) a 25°C: ♦ 1 bar; ■ 2 bar; ▲ 3 bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa; G e H) membrana fibra-oca de 50 kDa..	40
Figura 4.6 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado (Jp total) para mistura de óleo de pinhão-manso/n-hexano na fração mássica de 1:1 (m/m), 25°C e 3bar: ♦ membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa. ....	44
Figura 4.7 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado (Jp total) para mistura de óleo de pinhão-manso/etanol na fração mássica de 1:3 (m/m) a 50°C: ♦ 1 bar; ■ 2 bar; ▲ 3 bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa. ....	47
Figura 4.8 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado (Jp total) para mistura de óleo de pinhão-manso/etanol na fração mássica de 1:1 (m/m), 50°C e 3 bar: ♦ membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa. ....	48
Figura 4.9- Retenção de óleo e fluxo mássico permeado (Jp total) para mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo de etanol na fração mássica de 1:3 (m/m) a 50°C: ♦ 1bar; ■ 2 bar; ▲ 3bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa. ....	51
Figura 4.10 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado (Jp total) para mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo etanol na fração mássica de 1:1 (m/m), 50°C e 3bar: ♦ membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa.....	53
Figura 4.11- Retenção de óleo e fluxo mássico permeado (Jp total) para mistura de óleo de pinhão-manso/isopropanol na fração mássica de 1:3 (m/m) a 50°C: ♦ 1 bar; ■ 2 bar; ▲ 3 bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa. ....	55

Figura 4.12 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/isopropanol na fração mássica de 1:1 (m/m), 50°C e 3 bar: ◆ membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa..... 58

Figura 4.13- Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo de isopropanol na fração mássica de 1:3 (m/m) a 50°C: ◆ 1 bar; ■ 2 bar; ▲ 3 bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa. 61

Figura 4.14 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo isopropanol na fração mássica de 1:1 (m/m), 50°C e 3bar: ◆ membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa..... 63

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 - Composição e características do óleo de <i>Jatropha curcas</i> .....	6
Tabela 2.2- Composição e características do óleo de <i>Jatropha curcas</i> .....	7
Tabela 2.3- Extração de óleo de soja por diferentes solventes, em diferentes tempos. ....	20
Tabela 3.1 - Classificação e descrição das membranas utilizadas. ....	27
Tabela 3.2 - Solventes utilizados para o condicionamento e preparo das misturas.....	27
Tabela 3.3 - Condições experimentais investigadas para as membranas de 5, 10, 20 e 50 kDa. ....	30
Tabela 4.1- Resultados da permeabilidade de cada solvente .....	34
Tabela 4.2- Resultados da permeabilidade de cada solvente .....	37
Tabela 4.3- Resultados comparativos da retenção de óleo e fluxo mássico total permeado para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa e membrana polimérica do tipo fibra oca de 50 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m, em 60 min de permeação. ....	45
Tabela 4.4 - Resultados comparativos de retenção de óleo e fluxo mássico permeado para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m, em 60 min de permeação. ....	50
Tabela 4.5 - Resultados comparativos da retenção de óleo e fluxo mássico permeado para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m, em 60 min de permeação. ....	54
Tabela 4.6 - Resultados comparativos da retenção e fluxo mássico para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m em 60 min de permeação. ....	60
Tabela 4.7 - Resultados comparativos da retenção de óleo e fluxo mássico para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m em 60 min de permeação. ....	64
Tabela 4.8 - Resultados comparativos de fosfolípidios para óleo bruto e após sua permeação pelas membranas de 5, 10 e 20 kDa.....	65

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO**

A reserva limitada de combustíveis fósseis tem atraído a atenção de muitos pesquisadores a procurar combustíveis alternativos, que podem ser produzidos a partir de matéria-prima renovável (KOH e GHAZI, 2011).

Atualmente, os óleos vegetais refinados predominantes são as matérias-primas para a produção de biodiesel. No entanto, os custos relativamente elevados tornam os combustíveis resultantes incapazes de competir com o combustível derivado do petróleo (WANG et al., 2007). O óleo de pinhão-mansão tem se destacado como uma matéria-prima em potencial para produção de biodiesel entre os óleos não comestíveis. Tal óleo apresenta maior número de cetano fazendo com que seja uma alternativa para uso em motores convencionais (TAPANES et al., 2008)

O óleo a partir das sementes oleaginosas de pinhão-mansão tem propriedades valiosas, tais como uma baixa acidez, boa estabilidade (em comparação com o óleo de soja), baixa viscosidade (em comparação com óleo de mamona) e melhores propriedades a frio (em comparação ao óleo de palma) (KOH e GHAZI, 2011). Diversos solventes podem ser utilizados na extração variando apenas alguns parâmetros do processo.

O n-hexano é o solvente mais utilizado para a extração de óleos vegetais. No entanto preocupações sobre a sua disponibilidade, restrições de emissões e de segurança e por ser um poluente perigoso, estimularam o interesse na busca por solventes alternativos na extração de óleos vegetais (LUSAS et al., 1991).

Dentre outros solventes pode-se destacar o etanol, 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).

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 e na qualidade final do produto (MARTINHO et al, 2008).

O processo de separação por membranas têm sido cada vez mais aplicado na indústria de alimentos e um aumento do número de estudos sobre a aplicação de processos de membrana em processamento de óleos vegetais tem sido observado nos últimos anos (MULDER, 2000; LIN e KÖSEOĞLU, 2005). Essa tecnologia tem inúmeras vantagens quando comparado com as técnicas convencionais de separação. Uma delas é que a separação pode ser realizada à temperatura ambiente e, por conseguinte, é adequada para os produtos sensíveis ao calor, obtendo-se um produto de melhor qualidade. Além disso, os custos operacionais, de manutenção e de produção são mais baixos do que os dos processos térmicos. A sua utilização pode ser efetuada de forma contínua ou descontínua e permite combinação com outros processos (RIBEIRO et al., 2008).

Uma membrana ideal para a recuperação de solventes em uma indústria de extração e refino de óleos vegetais deveria combinar propriedades específicas como a alta retenção de óleo, um fluxo permeado que seja adequado à escala industrial, resistência térmica, mecânica e química, compatíveis com o processo.

Outrossim, constata-se que, estudos concernentes a aplicação desta tecnologia destinada à separação de óleo de pinhão-manso e solvente encontram-se limitados na literatura científica justificando desta forma a importância da presente investigação a qual poderá beneficiar diversos segmentos industriais.

## 1.1 – Objetivos

### ***Geral***

Investigar as separações de misturas de óleo de pinhão-manso bruto (*Jatropha curcas*)/solventes orgânicos utilizando membranas cerâmicas e polimérica do tipo fibra-oça visando à retenção do óleo e permeação dos solventes investigados.

### ***Específicos***

Em consonância com o objetivo geral fixado, o presente trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Separar as misturas de óleo de pinhão-manso/solventes orgânicos:

- ✓ n-hexano, etanol, azeótropo de etanol, isopropanol ou azeótropo isopropanol
- Investigar os percentuais de retenção de óleo e fluxos permeados nas membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa e na membrana de fibra oca de 50 kDa.
- Verificar o solvente mais adequado para o condicionamento da membrana, visando a obtenção de um maior fluxo de solvente permeado.

### *Estrutura da Dissertação*

Esta dissertação está organizada em Capítulos da seguinte forma: no Capítulo 2 é apresentada a Revisão Bibliográfica que aborda os conceitos, procedimentos e estudos relacionados ao tema em questão. No Capítulo 3, apresentam-se os materiais e metodologias utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Na sequência, o Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos bem como, as considerações e discussão acerca dos experimentos. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre os processamentos convencionais de extração de óleo de pinhão-manso, as suas características e a utilização do processo de separação com membranas empregando solventes alternativos.

#### 2.1 - PINHÃO-MANSO (*JATROPHA CURCAS L.*)

*Jatropha curcas L.* ou Pinhão-Manso é uma árvore pequena ou um grande arbusto, que pode atingir uma altura de até 5 metros e pertence à família *Euphorbiaceae*. O gênero *Jatropha* possui aproximadamente 170 espécies conhecidas (HELLER, 1996) e seu cultivo dá-se predominantemente na América do Sul e Central, Sudeste Asiático, Índia e África (SCHMOOK e SERRALTA-PERAZA, 1997; GUBITZ et al., 1999).

Sua resistência a condições impróprias para qualquer cultivo, como, por exemplo, sua adaptabilidade a terrenos salinos, desérticos, pobres ou marginais, de pH extremos, faz desta planta a ideal para obter o biodiesel em zonas improdutivas. Também sua presença em zonas de forte aridez protege o solo contra a erosão eólica e hídrica, atrai a presença das chuvas, e enfrenta com eficácia a desertificação (ABOISSA, 2010). Segundo Gubitiz et al. (1999) e Openshaw (2000) o tronco pode ser usado como proteção e cobertura vegetal. A casca é rica em taninos que podem render um corante azul escuro. As folhas são utilizadas para a criação de *silks* para tinturarias. O látex tem propriedades medicinais e pesticidas, além de ser usado para a cicatrização de feridas. As flores atraem abelhas, o que confere a planta um potencial para a produção de mel.

Os frutos de *J. curcas* são utilizados no tratamento de doenças como disenteria, hemorroidas, gonorreia, infertilidade, infecções na pele, etc. (AKINTAYO, 2004). Apresentam ainda uma grande importância econômica, sendo o óleo empregado como lubrificante, na fabricação de sabão, tintas e combustíveis para motores diesel (OPENSHAW, 2000). A Figura 2.1 a seguir apresenta o fruto de pinhão-manso.

Figura 2.1- Foto do fruto de *Jatropha curcas*, casca, semente e núcleo.

Fonte: SILITONGA et al. (2013).

### 2.1.1 - DESCRIÇÃO BOTÂNICA

As folhas do pinhão-mansão apresentam floração monóica (flores masculinas e femininas) na mesma planta mas com sexo separado. As flores masculinas presentes situam-se nas extremidades das ramificações e as flores femininas nas ramificações (ARRUDA et al., 2004).

Segundo Makkar et al. (1997) o fruto é capsular ovoide com diâmetro de 1,5 a 3,0 cm. É trilocular com uma semente em cada cavidade, formando um pericarpo ou casca dura ou lenhosa, inicialmente verde, passando para amarelo castanho e, por fim, preto, quando atinge o estágio de maturação.

A semente de pinhão-pinhão manso, que pesa de 0,551 a 0,797g, pode ter, dependendo da variedade e dos tratamentos culturais, de 33,7 a 45% de casca e de 55 a 66% de amêndoa, as amêndoas são consideradas a parte da planta com maior potencial de utilização, contendo óleo (MAKKAR et al., 1997), com composição em ácidos graxos semelhante à dos óleos usados para alimentação humana (GUBITZ et al., 1999). Nessas sementes segundo a literatura, são encontradas ainda, 7,2% de

água, 37,5% de óleo e 55% de açúcar, amido, albuminoides e minerais, sendo 4,8% de cinzas, e 4,2% de nitrogênio (ARRUDA et al., 2004). Segundo Arruda et al. (2004), as sementes do pinhão-mansão possuem de 25 a 40% de óleo inodoro e fácil de extrair por pressão.

### 2.1.2 - PROPRIEDADES

Sabe-se que as sementes de pinhão-mansão são altamente tóxicas, pois a ingestão e o uso do óleo como purgativo de gado pode causar graves irritações e envenenamentos. Por muito tempo, pensou-se que a atividade tóxica da planta era causada pela ação da lecitina e curcina, compostos abundante nas sementes. Entretanto, trabalhos têm demonstrado que a toxicidade se deve principalmente à presença de ésteres de forbol, compostos amplamente distribuídos nas espécies vegetais das famílias *Euphorbiaceae* e *Thymelaeaceae* (EVANS, 1986).

Os componentes tóxicos e antinutricionais da torta e da semente podem incluir fitatos, saponinas e um inibidor da tripsina (MAKKAR e BECKER, 1997).

A Tabela 2.1 apresenta a composição e as características do óleo de *Jatropha curcas*.

Tabela 2.1 - Composição e características do óleo de *Jatropha curcas*.

Características	Valor
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	0,860 - 0,933
Valor calorífico (MJ.kg <sup>-1</sup> )	37,83 - 42,05
Ponto de fluidez (°C)	-3
Ponto de nuvem (°C)	2
Ponto de inflamação (°C)	210 - 240
Valor de Cetano	38,0 - 51,0
Índice de saponificação (mg.g <sup>-1</sup> )	102,9 - 209,0
Viscosidade a 30°C (cSt)	37,0 - 54,8
Ácido graxo livre (kg.kg <sup>-1</sup> x100)	0,18 - 3,40
Número de iodo (mgl.g <sup>-1</sup> )	92,0 - 112,0
Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	0,92 - 6,16

Fonte: ACHTEN et al. (2008).

Como mencionado anteriormente, o óleo obtido a partir das sementes tem propriedades valiosas, tais como baixa acidez, boa estabilidade (em comparação com o óleo de soja), baixa viscosidade (em comparação com óleo de mamona) e melhores propriedades a frio (em comparação ao óleo de palma) (KOH et al., 2011). A Tabela 2.2 apresenta a composição média em ácidos graxos do óleo *Jatropha curcas*.

Tabela 2.2- Composição e características do óleo de *Jatropha curcas*.

Ácido graxo	%
Ácido palmítico (C16:0)	14,2
Ácido esteárico (C18:0)	7,0
Ácido oleico (C18:1)	44,7
Ácido linoleico (C18:2)	32,8
Ácido mirístico (C14:0)	0,1
Ácido palmitoleico (C16:1)	0,7
Ácido araquídico (C20:0)	0,2
Ácido linolênico (C18:3)	0,2

Fonte: AKBAR et al. (2009).

O óleo de pinhão-manso tem se destacado como uma matéria-prima em potencial para biodiesel entre os óleos não comestíveis, porque tem um maior número de cetano, em comparação com o diesel e isso faz com que seja uma boa alternativa para combustível podendo ser aplicada ao motor convencional (TAPANES et al., 2008).

## 2.2 - TÉCNICAS UTILIZADAS PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO

As tecnologias mais convencionais de extração utilizadas em sementes de *J. curcas*, incluem processos químicos (metanol, n-hexano, etc.), mecânico, enzimático e supercrítico (YAN et al., 2000; QIAN et al., 2010).

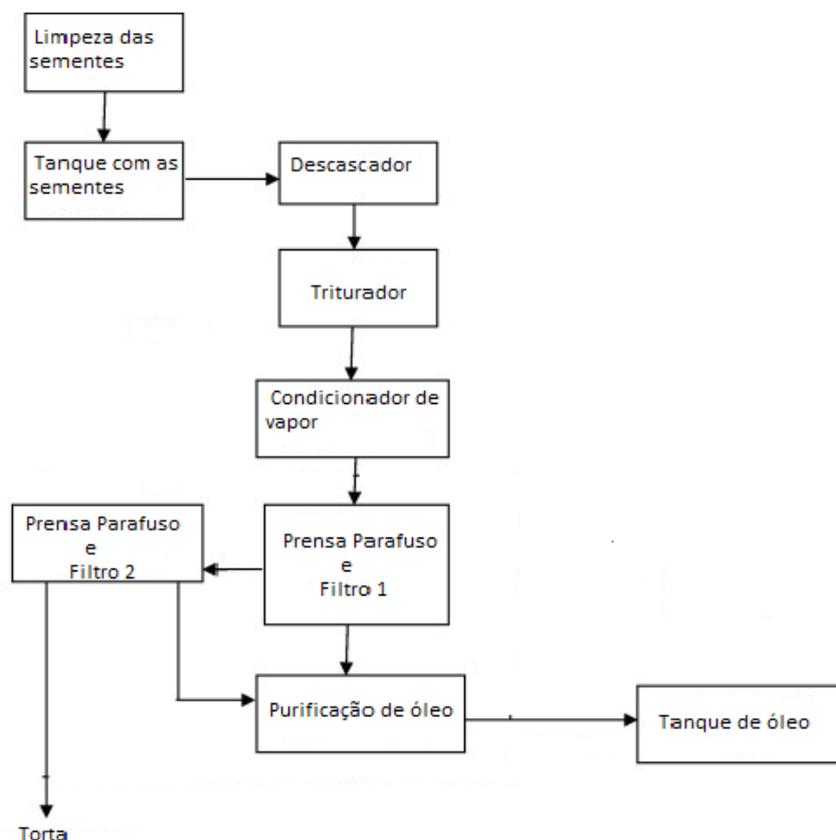
As características do óleo podem mudar conforme o método de extração empregado, as propriedades químicas poderão ser totalmente alteradas dependendo das condições às quais ele é submetido quando determinada técnica for empregada (SILVA, 2006).

### 2.2.1 - PRENSAGEM

A extração mecânica é o método mais antigo reportado na literatura. As prensas ou *expellers* são os equipamentos mais utilizados e atualmente são projetados para o processo de extração contínua. O menor custo de investimento e de curto tempo torna o processo de extração mecânica de óleos mais vantajoso do que o da extração com solvente. No entanto, a principal desvantagem é a geração de calor elevado, devido ao desgaste das peças das máquinas que aumentam os custos operacionais (EVON et al., 2009; OKOYE et al., 2008).

Em relação aos outros processos de extração o método de prensagem não oferece riscos, pois não utiliza produtos químicos para a extração. Além disso, pode ser instalado em pequenas propriedades rurais e permiti o uso do subproduto como a torta que é rica em proteína e pode ser usada como adubo e ração animal (SINGH e BARGALE, 2000)

Na maior parte do mundo, incluindo Índia, Gana, Tanzânia e Indonésia, o óleo de pinhão-manso é extraído geralmente por meios mecânicos, com tratamento térmico entre 60 e 70°C e rendimento de óleo de 47,2% (KARAJ e MULLER, 2011). A Figura 2.2 apresenta o fluxograma da extração de óleo de *Jatropha curcas* utilizando o método de prensagem.

Figura 2.2- Fluxograma de extração mecânica do óleo de *Jatropha curcas*.

Fonte: Adaptado de OFORI-BOATENG et al. (2012).

As sementes *J. curcas* são alimentadas na prensa parafuso, a qual consiste de uma rosca helicoidal sem-fim que gira no interior de um cilindro. O óleo escoar e como ele pode conter alguns detritos, estes são removidos com a ajuda de um decantador ou filtro. Na sequência, o óleo é então bombeado para um filtro prensa para remover os sólidos remanescentes. A torta é descarregada em uma prensa para a retirada do restante de óleo, pois este apresenta um rendimento elevado de óleo (ou seja, 85 a 90%) (OFORI-BOATENG et al., 2012).

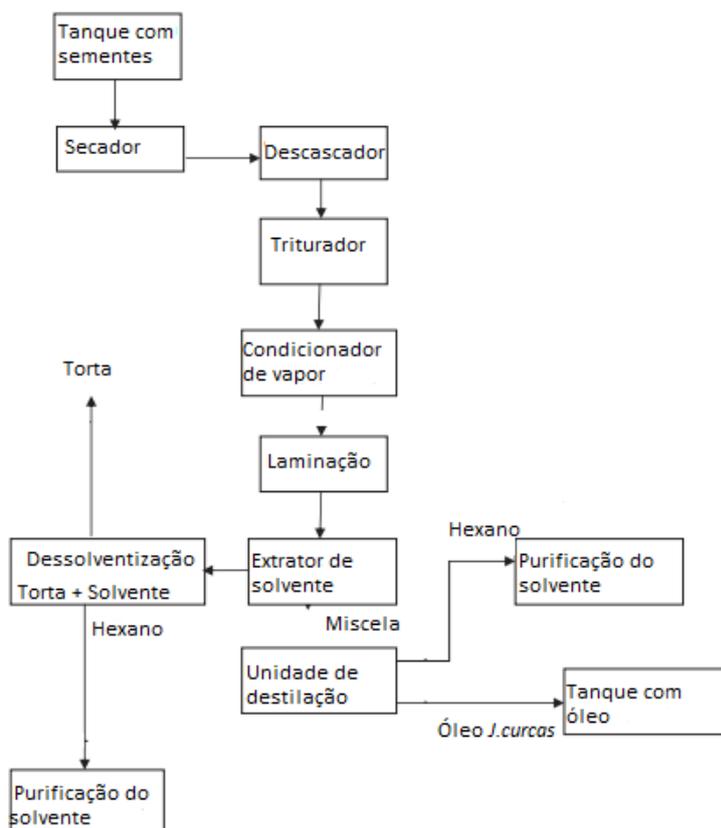
### 2.2.2 - EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ORGÂNICOS

O n-hexano, cujo ponto de ebulição está entre 65 a 70°C, é o solvente mais utilizado para a extração de óleos vegetais. Entretanto, preocupações acerca da sua disponibilidade, restrições de emissões e de segurança, potencial poluente,

estimularam o interesse em se investigar solventes alternativos para extração de oleaginosas (LUSAS et al., 1991).

A Figura 2.3 apresenta o fluxograma da extração com solvente do óleo de *Jatropha curcas*.

Figura 2.3- Fluxograma da extração por solvente do óleo de *Jatropha curcas*.



Fonte: Adaptado de OFORI-BOATENG et al. (2012).

A etapa de descascamento é realizada antes da extração com solvente para melhorar a extração de óleo. Um tamanho de partícula menor (*J. curcas*) apresenta uma melhor penetração do solvente e permite um elevado grau de permeabilidade para as células portadoras de óleo. Após o descascamento, a extração do óleo é feita com n-hexano. A torta é removida após a centrifugação e o solvente pode ser então recuperado após dessolventização da mistura por aquecimento a vapor direto ou indireto a uma temperatura acima do ponto de ebulição do n-hexano (68,7 °C a 1 atm), assegurando assim, que nenhum resíduo de solvente permaneça na fração oleosa. Em seguida, os vapores do solvente são condensados, purificados e a mistura que contém cerca de 40 a 60% de n-hexano é também destilada para separar o óleo

do solvente. A destilação é realizada em três estágios, sob vácuo para assegurar ausência de oxigênio (OFORI-BOATENG et al., 2012).

### 2.2.3 - EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

A temperatura crítica de um gás é aquela temperatura acima da qual ele não pode mais ser liquefeito, não importando o quanto se eleve a pressão aplicada. Por outro lado, sua pressão crítica é definida como a pressão acima da qual o gás não pode mais ser liquefeito, não importando a quanto se diminua a temperatura. É um estado intermediário da substância, isto é, entre o líquido e o gasoso, e nessas condições ela é relativamente densa se comparada a um gás convencional e suas forças de solubilização são mais intensas (LANÇAS et al., 2000).

Quando uma substância está sujeita a temperaturas e pressões acima do seu ponto crítico, um gás altamente comprimido, conhecido como fluido supercrítico se forma. Os tratamentos com fluidos supercríticos são muito rápidos pois, apresentam boa transferência de massa em função da baixa viscosidade e alta difusividade (TAYLOR, 1996).

A tecnologia de fluidos supercríticos tem sido considerada como um processo de separação verde nas áreas da química, alimentos e farmacêutica (ARMANDO et al., 2006). Para extrações supercríticas, o solvente mais utilizado é o dióxido de carbono, pois, não é tóxico (em baixas concentrações) e nem inflamável. Comparando-se com extrações com solvente orgânico convencional, as extrações com dióxido de carbono supercrítico são mais rápidas em virtude da sua baixa viscosidade e difusividade elevada, e ainda, pelo controle da pressão e da temperatura pode-se mudar a densidade do solvente, favorecendo a extração seletiva dos compostos de interesse. (LANG e CHIEN, 2001).

A extração com fluidos supercríticos apresenta vantagens sobre as tradicionais técnicas de extração: é um processo que permite a eliminação de poluentes orgânicos e solventes como por exemplo, hidrocarbonetos tais como pentano, hexano e butano, óxido nitroso, hexafluoreto de enxofre e hidrocarbonetos fluorados (SMITH, 1999).

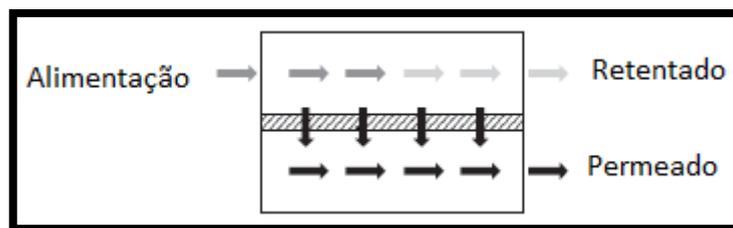
O processo de extração consiste no contato do fluido em estado supercrítico e o líquido e o sólido em condições pré-estabelecidas de temperatura e de pressão. Na extração supercrítica, o solvente é normalmente, fornecido ao sistema através de cilindros de solvente liquefeito. A pressão de operação, se superior à do cilindro, pode ser obtida por uma bomba e a temperatura de operação por um trocador de calor. Os componentes presentes na matriz do soluto são solubilizados pelo solvente no extrator e a mistura solvente-soluto é submetida a uma descompressão por uma válvula redutora de pressão. Em ambos os casos, a mistura passa a ser gás-soluto, onde o soluto é então recolhido no separador (PEREIRA, 2009).

### 2.3 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

O desenvolvimento do processo de separação com membranas e suas aplicações industriais são considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo investigados a mais de um século. As membranas rapidamente foram sendo utilizadas pois, apresentam inúmeras vantagens em relações aos processos convencionais de separação, entre elas: (i) economia de energia; (ii) seletividade; (iii) simplicidade de operação; (iv) alta qualidade do produto final (HABERT et al.; 2006).

Membranas podem ser definidas como barreiras semipermeáveis que separam duas fases e restringem o transporte de várias substâncias em uma forma determinada (STRATHMANN, 1990). A função primordial de uma membrana é atuar como uma barreira seletiva, que permite a passagem de certos componentes e a retenção de outros a partir de uma determinada mistura, o que implica a concentração de um ou mais componentes tanto no permeado e no retido. Sua seletividade está relacionada com as dimensões da molécula ou partícula de interesse para a separação e o tamanho do poro, assim como a difusividade do soluto na matriz e os encargos elétricos (CHERYAN, 1998). A Figura 2.4 apresenta o processo real de separação com membranas.

Figura 2.4- Processo de separação com membrana.



Fonte: Adaptado de CUI e MURALIDHARA (2010).

Segundo Snape e Nakajima (1996), uma membrana ideal para uso nos processos de separação com membranas (PSM) deve combinar as características de retenção com um alto fluxo de permeado possuindo uma longa estabilidade e durabilidade.

No processamento de sistemas livres de solvente o principal problema é que, geralmente, o fluxo permeado é muito baixo, devido à alta viscosidade dos óleos e gorduras. Aumentando-se a pressão de operação pode-se aumentar o fluxo, mas existem limites nas pressões de operação que as membranas podem tolerar, mantendo ainda suas características de retenção (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

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

Nos primeiros minutos de um processo de ultrafiltração há uma queda inicial, bastante acentuada na vazão de permeado, atribuído principalmente a polarização por concentração. Tal polarização, aumenta rapidamente até a consequente formação de uma camada de gel polarizado. A segunda fase, que ocorre mais lentamente, a vazão continua a diminuir devido ao efeito das interações entre o material da membrana e o soluto, num processo conhecido como incrustação. Na terceira fase, quando o processo atingiu um estado estacionário, uma fase ocorre quando a vazão diminui muito lentamente, mantendo-se praticamente constante, devido à deposição de partículas e a consolidação de incrustação (MARSHALL e DAUFIN, 1995).

Ainda, a polarização por concentração ocorre quando hidrocoloides, macromoléculas (proteínas), ou outras partículas com dimensões maiores em comparação com o diâmetro do poro da membrana, são rejeitadas e se acumulam na

superfície da membrana. Este acúmulo pode causar um aumento na resistência à passagem do solvente e conduzir a uma maior pressão osmótica. Se a pressão transmembrana e concentração de soluto na corrente de alimentação são suficientemente grandes, a concentração das partículas pode aumentar até o ponto de precipitação, a formação de uma camada de gel conhecida como uma camada de gel polarizado, que funciona como uma “segunda” membrana (CUI e MURALIDHARA, 2010).

Em termos de materiais, as membranas podem ser classificadas em membranas poliméricas ou orgânicas e membranas cerâmicas ou inorgânicas. Membranas orgânicas são geralmente compostas de vários polímeros, entre os quais os mais comuns são acetato celulose (CA), poliamida (PA), polisulfona (PS), polietersulfona (PES), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), o polipropileno (PP), entre outros. As membranas poliméricas são relativamente baratas e fáceis de fabricar, disponíveis em uma ampla gama de tamanhos de poros, e têm sido amplamente utilizadas em várias indústrias. No entanto, a maioria das membranas poliméricas têm limitações em uma ou mais condições de operação (ou o pH, ou a temperatura ou a pressão, ou a tolerância de cloro, etc.), que dificultam suas aplicações mais amplas (CUI e MURALIDHARA, 2010).

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

Em membranas de ultrafiltração, a configuração espacial das moléculas e suas cargas elétricas representam um papel secundário nos mecanismos de separação. Os efeitos osmóticos são pequenos e a pressão aplicada no processo de filtração, da ordem de 1 a 7 bar, serve, primariamente, para vencer a resistência causada pela viscosidade do fluido de alimentação através da rede porosa da membrana (COUTINHO, 2009).

Um dos grandes desafios das membranas de ultrafiltração é a dificuldade de comparar as membranas fornecidas por diferentes fabricantes e fabricadas por

diferentes materiais poliméricos ou cerâmicos. As membranas de ultrafiltração são normalmente classificadas pelo seu valor nominal da massa molecular de corte (MWCO), que é normalmente definida como a massa molecular de um soluto que tenha um coeficiente de rejeição de 90%. No entanto, não existe uma padronização neste valor de 90%, e a comparação com diferentes fabricantes, usando a rejeição de solutos com diferentes propriedades físicas e condições de operação diferentes. O resultado líquido é que duas membranas avaliadas como tendo o mesmo valor nominal da massa molecular de corte podem ter tamanho de poros e o desempenho muito diferentes. Além disso, a massa molecular de um soluto com 90% de rejeição não fornece nenhuma informação quantitativa sobre a massa molecular de corte necessária para alcançar retenção de 99,9%, (MEHTA et al., 2005).

Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar. Na MF o solvente e todo o material solúvel permeia a membrana. Apenas o material em suspensão é retido. Os maiores mercados para a MF são: esterilização de líquidos e gases, aplicações na medicina, aplicação na biotecnologia e na purificação de fluidos (HABERT et al.; 2006).

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

As membranas de nanofiltração têm aplicações em diversas áreas. Uma das principais aplicações tem sido no tratamento da água para produção de água potável, bem como o tratamento de águas residuárias (VAN DER BRUGGEN et al., 2008; WANG et al., 2007). As membranas de NF podem ser usadas para tratar todos os tipos de água, de superfície e de águas residuárias ou usadas como um pré-tratamento de dessalinização. Elas podem ser usadas no pré-tratamento para o processo de dessalinização de águas, por serem capazes de remover a turbidez, os micro-organismos e a dureza, bem como uma fração dos sais dissolvidos. Isso resulta em uma menor pressão de funcionamento do processo de osmose inversa e, portanto, proporciona uma maior eficiência energética (HILAL et al., 2004).

### 2.3.1 - MEMBRANAS E SUAS APLICAÇÕES NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

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

As vantagens da utilização de membranas no processamento de óleos vegetais são principalmente para reduzir o consumo de energia, reduzindo desse modo o custo associado a ele, melhorando a qualidade do produto, e aumentando o rendimento de óleo. Substituindo a desacidificação e passos do branqueamento convencional por membranas haverá cerca de 50 % de economia de energia (KÖSEOĞLU, 2002).

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.

Existem quatro características essenciais necessárias para o funcionamento eficiente de um processo de separação por membranas: seletividade que determina a pureza do produto, o fluxo que determina o rendimento, a taxa de separação que determina o tamanho do equipamento e durabilidade / facilidade de limpeza que determina o custo operacional (MURALIDHARA, 2009).

Os principais parâmetros físicos que afetam o fluxo de permeado são: a pressão, temperatura, viscosidade e densidade do fluido de alimentação, e a velocidade tangencial (SCOTT, 2003). O permeado é diretamente proporcional à pressão aplicada, e inversamente proporcional à viscosidade. A viscosidade pode ser controlada por dois fatores: a concentração de sólidos na alimentação e a temperatura (HWANG e KAMMERMEYER, 1998).

Um aumento na concentração da alimentação altera a viscosidade, densidade e difusividade da solução de alimentação, causando uma diminuição no fluxo de permeado (SATYANARAYANA et al., 2000). Um aumento da temperatura resulta numa diminuição da viscosidade do fluido e um aumento na mobilidade molecular, isto é, na difusividade. Por outro lado, o aumento da velocidade tangencial aumenta o fluxo permeado por provocar uma maior turbulência, que causa uma dispersão em que as moléculas de soluto concentrado na superfície da membrana, reduzindo a espessura da camada de gel. Este é um dos métodos mais simples e eficazes para controlar o efeito da polarização por concentração (CHENG e LIN, 2004; CHERYAN, 1998; STRATHMANN, 1990).

Segundo Snape e Nakajima (1996) 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.

Uma membrana ideal para a recuperação de solventes em uma indústria de extração e refino de óleos vegetais deveria combinar propriedades específicas como a alta retenção de óleo e fluxo permeado que seja adequado à escala industrial, também como a resistência térmica, mecânica e química, compatíveis com o processo (RIBEIRO et al., 2006).

Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos utilizando o processo de separação com membranas na separação óleo/solvente ou visando a degomagem do óleo vegetal. As membranas de ultrafiltração, nanofiltração e microfiltração com diferentes diâmetros de poros e massas moleculares de corte (MWCO's), são as mais testadas (TRES et al., 2009; TRES et al., 2012a; TRES et al., 2012b; TRES et al., 2012c; RIBEIRO et al., 2006)

As gomas são fosfolipídios que podem ser removidos por adição de água ao óleo bruto, de tal forma, que se tornam hidratados e podem ser removidos (HUI, 1996). Em contraste, a degomagem por membranas pode ser realizada diretamente na mistura óleo/solvente. Como os fosfolipídios são moléculas anfotéricas, eles formam micelas reversas no meio com uma massa molar acima de 20 kDa e tamanho molecular entre 2 e 20 nm (KÖSEOĞLU, 2002; RIBEIRO et al., 2008). A ultrafiltração

pode ser usada para separá-los a partir de misturas de óleo/hexano (PAGLIERO et al., 2007).

Além dos fosfolipídios, o processo de separação com membranas também elimina alguns pigmentos corantes, ácidos graxos livres (AGL), e outras impurezas que estão presos dentro dessas micelas. As micelas são retidas no lado do retido e o óleo degomado é recolhido no lado do permeado. (MANJULA e SUBRAMANIAN, 2006).

O trabalho pioneiro utilizando membranas no campo da degomagem empregando óleo/n-hexano foi realizado por Sen Gupta (1978, 1977 apud MURALIDHARA e CUI, 2010). Várias membranas poliméricas (PAN, PS, PA, PVDF, PI) foram estudadas para serem aplicadas na degomagem. Foi demonstrado que os níveis de fósforo do óleo podem ser reduzidos a 10 mg/kg, juntamente com a redução das concentrações de cobre, ferro, magnésio e de cálcio.

Iwama (1976) realizou vários estudos sobre degomagem utilizando a tecnologia de membranas. Uma membrana tubular PI (NTU 4200, Nitto Denko, MWCO = 20 kDa) foi relatada como estável em n-hexano. Ele também relatou uma fácil recuperação de lecitina como vantagem adicional da tecnologia de membrana. Köseoğlu et al. (1997) também relataram o uso de membranas de UF para degomagem de óleo de algodão e soja em n-hexano com mais de 95% de remoção de fosfolipídios.

Souza (2007) estudou a degomagem de óleo de milho/hexano, usando uma membrana cerâmica de alumina com diâmetro médio de poro 0,05 µm, com pressão transmembrana de 0,5 e 1,5 bar. Houve remoção de fosfolipídios entre 65% e 93,5%, resultando um teor mínimo em fósforo no permeado de 23 mg/kg e uma redução na cor e ceras, além da preservação dos tocoferóis e tocotrienóis.

Ochoa et al. (2001) estudaram várias membranas de UF (PVDF, PES, PS) para degomagem de óleo de soja/hexano (25% m/m). Além do tipo de polímero, a estabilidade da membrana também foi afetada pelo tamanho dos poros da membrana. A membrana de poli(fluoreto de vinilideno) foi a mais estável do que a de poli(sulfona) e em geral as membranas com tamanho de poros menores demonstraram uma maior estabilidade.

A tecnologia de separação por membranas é largamente utilizada no processamento da emulsão de óleo, no entanto, está sendo utilizada também para o processo de purificação de biodiesel. Após a transesterificação, a mistura final é constituída principalmente de alquil ésteres de ácidos graxos, bem como álcool,

glicerol residual, catalisador, e mono-, di- e triacilgliceróis. A presença destes e de outros contaminantes do biodiesel pode provocar problemas no funcionamento do motor e riscos ambientais e devem ser separados de modo a que os ésteres podem ser utilizados como combustível (MONTEIRO et al., 2008; VAN GERPEN et al., 2004).

Como uma alternativa para a lavagem com água, Saleh et al. (2010) utilizou a tecnologia de membranas para a produção de biodiesel. O melhor resultado obtido na ultrafiltração de ésteres etílicos, após a separação de fases por decantação foi a redução do teor de glicerol 0,040% a 0,013%, com a adição de 0,2% de água antes da separação. Wang et al. (2009) também estudaram a utilização de membranas na purificação de biodiesel, após a separação de fases por decantação. Os melhores resultados foram obtidos com uma membrana de cerâmica de 0,1 µm, que apresentou um permeado com um teor de glicerol de 0,0108% em massa.

Atadashi et al. (2011) verificaram que no refino do biodiesel utilizando membranas há menos consumo de energia. Os autores ainda afirmam que essa vantagem tornam a tecnologia de refino utilizando membranas pouco poluidoras ao meio ambiente, em relação à tecnologia que utiliza água para as lavagens. Efeitos significativos na remoção de triglicerídeos e glicerol residual colocam os PSM numa posição de vantagem em relação a outros processos de lavagem.

## 2.4 - UTILIZAÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS ALTERNATIVOS

O solvente ideal para extração de óleos 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 na mistura. Entretanto, o solvente mais utilizado para extração de sementes de soja e outras sementes oleaginosas é o n-hexano, um derivado do petróleo devido à sua baixa temperatura de vaporização, uma elevada estabilidade, baixa corrosividade, baixo efeito residual e proporciona melhor odor e sabor para os produtos de moagem (JOHNSON e LUSAS, 1983; BECKER, 1978).

O n-hexano é listado como um poluente do ar perigoso pelo EUA Clean Air Act e seu uso nas plantas de extração de oleaginosas pode afetar o sistema nervoso central do trabalhador (BECKER, 1978; JOHNSON e LUSAS, 1983; LUSAS et al.,

1991; GANDHI et al., 2003). Narain e Singh (1988) relataram que a utilização de n-hexano em instalações de pequena capacidade torna o processo caro, devido às perdas elevadas no funcionamento da planta industrial (tipicamente variação de 0,75 a 7,5 L/ton de sementes processadas). Além disso, n-hexano, sendo um produto derivado do petróleo, enfrenta escassez ocasional e flutuação no preço dependendo da oferta e da demanda de gasolina (JOHNSON e LUSAS, 1983).

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.

Em virtude de todos os problemas que a utilização do n-hexano nas plantas de extração de óleo pode ocasionar, foi necessária uma investigação para estudar a viabilidade do uso de outros solventes que são mais seguros para a extração de óleo e de monitorar seus efeitos sobre a qualidade do óleo e da farinha.

Neste sentido, diversos outros solventes podem ser utilizados variando apenas alguns parâmetros do processo. Dentre estes solventes pode-se destacar o isopropanol, etanol 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).

Gandhi et al. (2003) investigaram o uso de n-hexano, n-heptano, n-propanol, isopropanol e etanol e comprovaram 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 + n-hexano + isopropanol (78:22) que conseguiram em 8 horas de extração retirar 99,5% de todo o óleo da soja. A Tabela 2.3 apresenta os dados de extração de óleo de soja obtidos por Gandhi et al. (2003).

Tabela 2.3- Extração de óleo de soja por diferentes solventes, em diferentes tempos.

---

Extração de óleo (%)
----------------------

---

<b>Solventes</b>	<b>2h</b>	<b>4h</b>	<b>6h</b>	<b>8h</b>	<b>10h</b>
<b>Solventes puros</b>					
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
<b>Soluções aquosas</b>					
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
<b>Azeótropos</b>					
n-hexano + n-propanol (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

Fonte: Gandhi et al. (2003).

O óleo extraído a partir de solventes orgânicos diversos 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).

O álcool isopropílico (IPA) é uma alternativa eficiente para a extração de óleo em relação ao n-hexano (SULLIVAN et al., 1982; BAKER e SULLIVAN, 1983; LUSAS et al., 1991). A extração com IPA produz óleo de qualidade que requer menos refinação, produz farelo para alimentação de alta qualidade, que requer menos tostagem, usa menos energia e é mais seguro e menos tóxico (BAKER e SULLIVAN, 1983; GANDHI et al, 2003). Embora o IPA possua uma temperatura de vaporização

superior (ponto de ebulição 82°C) à do n-hexano, apenas uma pequena porção total do IPA no sistema requer a vaporização e isso acarreta uma redução na quantidade de energia utilizada (BAKER e SULLIVAN, 1983). Baker e Sullivan (1983) relataram que os valores de peróxido e qualidades sensoriais dos óleos que foram extraídos com IPA foram aceitáveis e não foram afetados significativamente pela concentração do IPA.

Johnson e Lusas (1983) investigaram solventes alternativos para a extração de óleo, incluindo o etanol, o qual, durante a extração a uma temperatura elevada e subsequente arrefecimento, formaram duas fases (óleo e álcool). O uso do etanol como solvente tem sido estudado desde o início do século 20. Vários estudos têm demonstrado que, em geral, o etanol propicia um produto final de maior qualidade e permite uma maior extração de açúcares, peróxidos, ácidos graxos livres, pigmentos e ceras em comparação com n-hexano.

Chien et al. (1998) em seu estudo sobre extração de óleo de milho via etanol demonstrou que a baixa solubilidade do 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.

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 (MELO, 2013).

## 2.5 - CONDICIONAMENTO E LIMPEZA DAS MEMBRANAS

A estabilidade da membrana em n-hexano é um fator importante em aplicações na indústria de óleo comestível. Até agora, muitas membranas foram testadas visando a estabilidade em solventes orgânicos, algumas mostraram resultados satisfatórios. (EBERT e CUPERUS, 1998; LIN et al, 1997). Membranas estáveis em n-hexano geraram grandes oportunidades para a aplicação dessa tecnologia no refino de óleo vegetal bruto.

Segundo alguns pesquisadores, o pré-tratamento (condicionamento) de membranas pode apresentar inúmeras vantagens em comparação às membranas sem nenhum tratamento. Entre os principais efeitos do pré-tratamento destacam-se, o efeito de agrupamento nos sítios hidrofílicos e hidrofóbicos na camada superficial da membrana (HILAL et al., 2004), remoção de conservantes e umectantes da superfície da membrana e dos poros (RIBEIRO et al., 2006; RAMAN et al., 1996) e melhora do fluxo permeado sem afetar significativamente a retenção (ARORA et al., 2006; MARENCHINO et al., 2006). Solventes orgânicos são usados para melhorar a polaridade da membrana (tornar a membrana mais polar ou apolar) (MARENCHINO et al., 2006) ou prevenir o fechamento dos poros que ocorre em algumas membranas quando são colocadas em contato com uma mistura de hidrocarbonetos (GARCÍA et al., 2006). As interações entre membrana e solvente podem ser esperadas com mudanças nas propriedades do solvente, como a constante dielétrica, tamanho molecular, momento de dipolo e parâmetro de solubilidade de Hildebrand (MACHADO et al., 1999).

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.

García et al. (2005) investigaram o condicionamento de duas membranas cerâmicas formadas por zircônia com massas molares de corte de 1 e 5 kDa 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% n-hexano para finalmente ser condicionada em 100% n-hexano. Este processo foi realizado tanto quando foi utilizado o n-hexano analítico nos experimentos com óleo de soja refinado como no experimento no qual se utilizou n-hexano industrial e óleo de soja não degomado. As membranas apresentaram baixo fluxo permeado e 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 estufa 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 e isto teria influência na redução do fluxo posterior de n-hexano, não sendo possível apenas com os enxáguas conseguir secar ou remover totalmente o solvente utilizado anteriormente.

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

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

Vários métodos de limpeza são utilizados para remover a camada de gel densificada de material retido na superfície da membrana. O mais fácil é fazer circular uma solução de limpeza adequada através dos módulos de membranas por 1 ou 2h. O mais comum na ultrafiltração camadas de incrustantes - coloides polímero orgânico e materiais gelatinosos - são melhores tratados com soluções alcalinas seguido por soluções quente de detergente. Detergentes enzimáticos são particularmente eficazes quando a camada de incrustação é um gel proteico. Cálcio, magnésio e sílica, muitas vezes são um problema para as membranas de osmose inversa, mas não o são para membranas de ultrafiltração, porque esses íons permeiam a membrana. Uma vez que as correntes de alimentação contêm pequenas quantidades de sais solúveis de íon

ferroso, o óxido de ferro hidratado formado é um problema. Esses depósitos geralmente são removidos com uma lavagem de ácido clorídrico ou ácido cítrico (BAKER, 2004).

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAL E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e a metodologia empregada nos ensaios de separação das misturas de óleo de pinhão-manso/solventes.

#### **3.1 - ESPECIFICAÇÕES DOS MATERIAIS E REAGENTES**

O óleo de pinhão-manso utilizado nos ensaios foi adquirido da empresa Bioauto Agroindustrial Ltda. (Mato Grosso, MT, Brasil). A membrana polimérica de ultrafiltração (UF) do tipo fibra oca foi gentilmente fornecida pela empresa PAM Membranas Seletivas Ltda. (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). Especificamente, o material desta membrana é uma mistura de poli(éter sulfona)/poli(vinil pirrolidona) (PES/PVP) com massa molar de corte nominal (MWCO) de 50 kDa. O módulo de membrana tipo fibra oca apresenta 0,26 m de comprimento e 1,8 cm de diâmetro contendo 75 fibras.

As membranas cerâmicas com massas molares de corte (MWCO) de 5, 10 e 20 kDa, com material de fabricação de dióxido de titânio foram adquiridas da empresa Atech Innovations GmbH (Alemanha) juntamente com seu módulo (carcaça) em aço inox.

Nas Tabelas 3.1 e 3.2 são apresentadas as especificações das membranas utilizadas neste trabalho e os solventes investigados no condicionamento e preparo das misturas.

Tabela 3.1 - Classificação e descrição das membranas utilizadas.

Classe <sup>a</sup>	Material/ modelo	Fabricante	MWCO <sup>b</sup>	Área de permeação	Faixa de pH e temperatura (°C)
UF	Cerâmica TiO <sub>2</sub> , tubular	Atech Innovations GmbH	5 kDa	0,055 m <sup>2</sup>	0 – 14 e 80 a 90
UF	Cerâmica TiO <sub>2</sub> , tubular	Atech Innovations GmbH	10 kDa	0,0055 m <sup>2</sup>	0 – 14 e 80 a 90
UF	Cerâmica TiO <sub>2</sub> , tubular	Atech Innovations GmbH	20 kDa	0,055 m <sup>2</sup>	0 – 14 e 80 a 90
UF	Fibra oca PES/PVP	PAM Membranas Seletivas LTDA	50 kDa	0,043 m <sup>2</sup>	2-13 e 55

<sup>a</sup> UF: ultrafiltração.

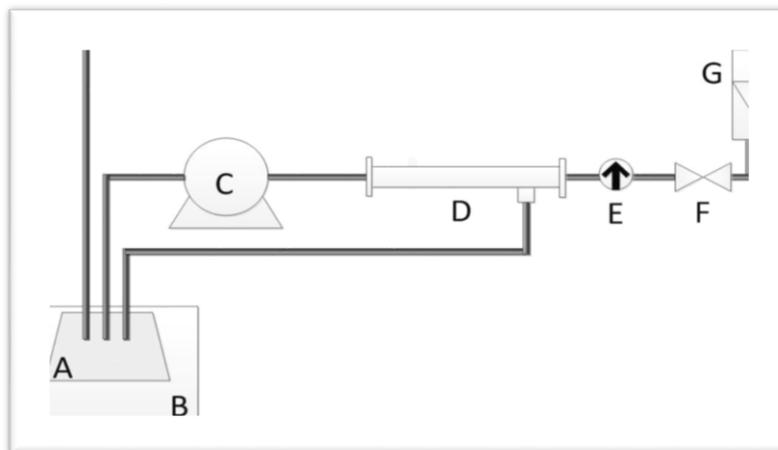
<sup>b</sup> *Molecular weight cut-off*: massa molar de corte.

Tabela 3.2 - Solventes utilizados para o condicionamento e preparo das misturas.

Solvente	Procedência	Pureza
n- hexano	Vetec	99,0%
Etanol	Vetec	99,8%
n-butanol	Vetec	99,4%
n-propanol	Vetec	99,5%
iso-propanol	Vetec	99,5%

As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam respectivamente, o diagrama esquemático do aparato experimental; uma visão geral da unidade experimental desenvolvida para os ensaios utilizando as membranas de 5, 10 e 20 kDa; e uma visão geral da unidade experimental desenvolvida para os ensaios utilizando a membrana fibra oca de 50 kDa.

Figura 3.1 - Diagrama esquemático unidade. A- alimentação; B- banho termostático; C-bomba de engrenagem; D-módulo membrana; E-manômetro; F-válvula; G- rotâmetro.



Fonte: (MELO, 2013).

Figura 3.2 - Vista geral da unidade experimental utilizada nos ensaios de separação óleo/solvente, membranas com massa molar de corte de 5, 10 e 20 kDa.



Figura 3.3 - Visão geral da unidade experimental desenvolvida para os ensaios utilizando a membrana fibra oca 50 kDa.



### 3.2 - PREPARO DAS MISTURAS

O volume mínimo da solução de alimentação para completar todo o sistema foi de 0,25 L, levando em conta também as alíquotas que seriam retiradas para amostragem ao longo dos ensaios (60 minutos).

O azeótropo de etanol e n-hexano consistiu de uma mistura de 21% de etanol e 79% de n-hexano em massa. O azeótropo de isopropanol e n-hexano foi composto de uma mistura de 22% de isopropanol e 78% de n-hexano em massa, as misturas foram realizadas seguindo a Tabela 2.3. O preparo das misturas foi realizado em massa, obedecendo à fração mássica do estudo, que foi de 1:3 e 1:1 (óleo/solvente) para todas as misturas. A Tabela 3.3 apresenta o conjunto de experimentos delineado para este trabalho.

Tabela 3.3 - Condições experimentais investigadas para as membranas de 5, 10, 20 e 50 kDa.

Solvente	Fração mássica óleo/solvente	Pressão (bar)	Vazão (L/min)	Temperatura °C
n-hexano	1:3	1, 2 e 3	1	25
	1:1	3	1	25
Álcool etílico	1:3	1, 2 e 3	1	50
	1:1	3	1	50
Azeótropo etanol (21%etanol + 79% n-hexano)	1:3	1, 2 e 3	1	50
	1:1	3	1	50
Isopropanol	1:3	1, 2 e 3	1	50
	1:1	3	1	50
Azeótropo isopropanol (22% isopropanol + 78% n- hexano)	1:3	1, 2 e 3	1	50
	1:1	3	1	50

### 3.3 - CONDICIONAMENTO DA MEMBRANA

Ensaio preliminares demonstraram ser necessária uma etapa de condicionamento das membranas cerâmicas e da membrana polimérica fibra oca antes de sua utilização, uma vez que não foram obtidos expressivos valores de fluxo permeado utilizando n-hexano. Este comportamento é atribuído ao caráter hidrofílico das membranas. Desta forma, foram investigados pré-tratamentos para o condicionamento das membranas antes dos ensaios de permeação das misturas óleo/solvente.

O procedimento experimental para o condicionamento era iniciado pela permeação de uma série homóloga de álcoois com diferentes comprimentos de cadeia (etanol, n-propanol, n-butanol e isopropanol). O condicionamento procedia-se deixando o sistema em contato com o respectivo álcool por 24 horas e após media-se o fluxo do álcool nas pressões de 1 a 3 bar. Trocava-se o álcool por n-hexano e novamente deixava-se o sistema em contato com o solvente por 24 horas e media-se o fluxo de n-hexano. Todas os ensaios de mensuração de fluxo foram realizados a 25 °C.

### 3.4 - MÉTODO DE SEPARAÇÃO

Neste trabalho, as correntes de retido e o permeado retornavam ao tanque com a solução de alimentação. Desta forma, se mantinha constante a concentração de óleo e solvente na alimentação, a qual mantinha-se uma vazão de 1 L/min medida por rotâmetro (CONAUT, modelo 440) calibrado para cada mistura utilizada, utilizando uma bomba de engrenagem (Micropump, Idex Co., 75211-15). As pressões empregadas na pressurização do sistema foram de 1, 2 e 3 bar.

Para as misturas de óleo/etanol, azeótropo de etanol, isopropanol e azeótropo de isopropanol a temperatura foi mantida a 50°C para garantir a solubilidade dos componentes da mistura. Para as misturas de óleo/n-hexano foi utilizada a temperatura de 25°C. Para o controle da temperatura de todo sistema utilizou-se um banho termostatizado (MARCONI, MA 083).

Após a estabilização da temperatura, pressão e vazão de trabalho, foram aguardados 30 minutos para a estabilização do fluxo permeado na membrana. As amostras de permeado eram coletadas periodicamente em tubos de ensaio, com duração total do experimento de 1 h. Após a coleta as amostras, os tubos foram colocados em uma estufa a vácuo (Quimis, Q819v2) aquecida a 65°C durante 24h. As amostras eram pesadas periodicamente em uma balança analítica (Shimadzu, AY220) até atingirem massa constante.

O fluxo permeado foi calculado dividindo-se a massa de permeado (M) pelo tempo de coleta das amostras (t) e pela área da membrana (A), de acordo com a Equação 1:

$$J = \frac{V}{A.t} \quad (1)$$

O coeficiente de retenção foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

onde:  $c_p$  é a concentração de óleo na corrente de permeado e  $c_f$  é a concentração de óleo na corrente de alimentação.

### 3.5 - PROCEDIMENTO DE LIMPEZA

Para as membranas de 10 e 20 kDa, após ocorrer o experimento com a mistura óleo solvente se procediam enxágues sequenciais, primeiramente no solvente em que ocorreu o experimento para a remoção do óleo residual. Posterior aos enxágues em álcool eram feitos três enxágues com água Milli-Q. Este enxágue era realizado para retirada do solvente residual. Os enxágues em si eram feitos a temperatura ambiente, não sendo feito controle sobre a temperatura.

Após efetuado o enxágue com água, se utilizava uma solução a 1% de hipoclorito de sódio (NaOCl, Indústrias Anhembi, 2,5% p/p), juntamente com 1% de hidróxido de sódio (NaOH, Cromato Produtos Químico, PM 40), na temperatura de 80°C durante 15 minutos. Novamente foram realizados três enxágues com água Milli-Q. Em seguida, utilizava-se uma solução com 2% de NaOH por 30 minutos a 80°C, seguida de mais três enxágues com água Milli-Q.

Como última solução de limpeza era utilizado ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, Quimex, 65% PA) a 1% em massa. Após realizada a última lavagem com ácido nítrico era feito mais três enxágues com água Milli-Q para remoção total de algum resíduo das soluções que poderiam ter ficado na unidade e em seguida mais três enxágues com álcool e por fim mais três enxágues com o solvente para o próximo experimento.

Para a membrana de 5 kDa, devido a ter a menor MWCO, somente a limpeza descrita acima não foi suficiente para recuperar o fluxo inicial, então após as três primeiras lavagens com água, a membrana era deixada por 2 horas em uma solução desincrustante comercial de percarbonato de sódio (concentração <55%), carbonato de sódio (concentração <45%), álcool etoxilado (concentração <3%), alquil sulfonato de sódio (concentração <3%), tetracetil etileno diamina com carboxietil celulose de sódio (concentração <0,6%), xileno sulfonato de sódio (concentração 0,5%), dodecil benzeno sulfonato de sódio linear 80% (concentração <3%), enzima alfa-amilase (concentração <0,2%), enzima protease (concentração <0,3%), ingredientes inertes (concentração qsp 100%). Foi utilizada a quantidade de 8,2 g desta solução comercial diluídos em um litro de água Milli-Q. Após 2 horas em repouso na solução comercial era efetuada a limpeza química descrita acima.

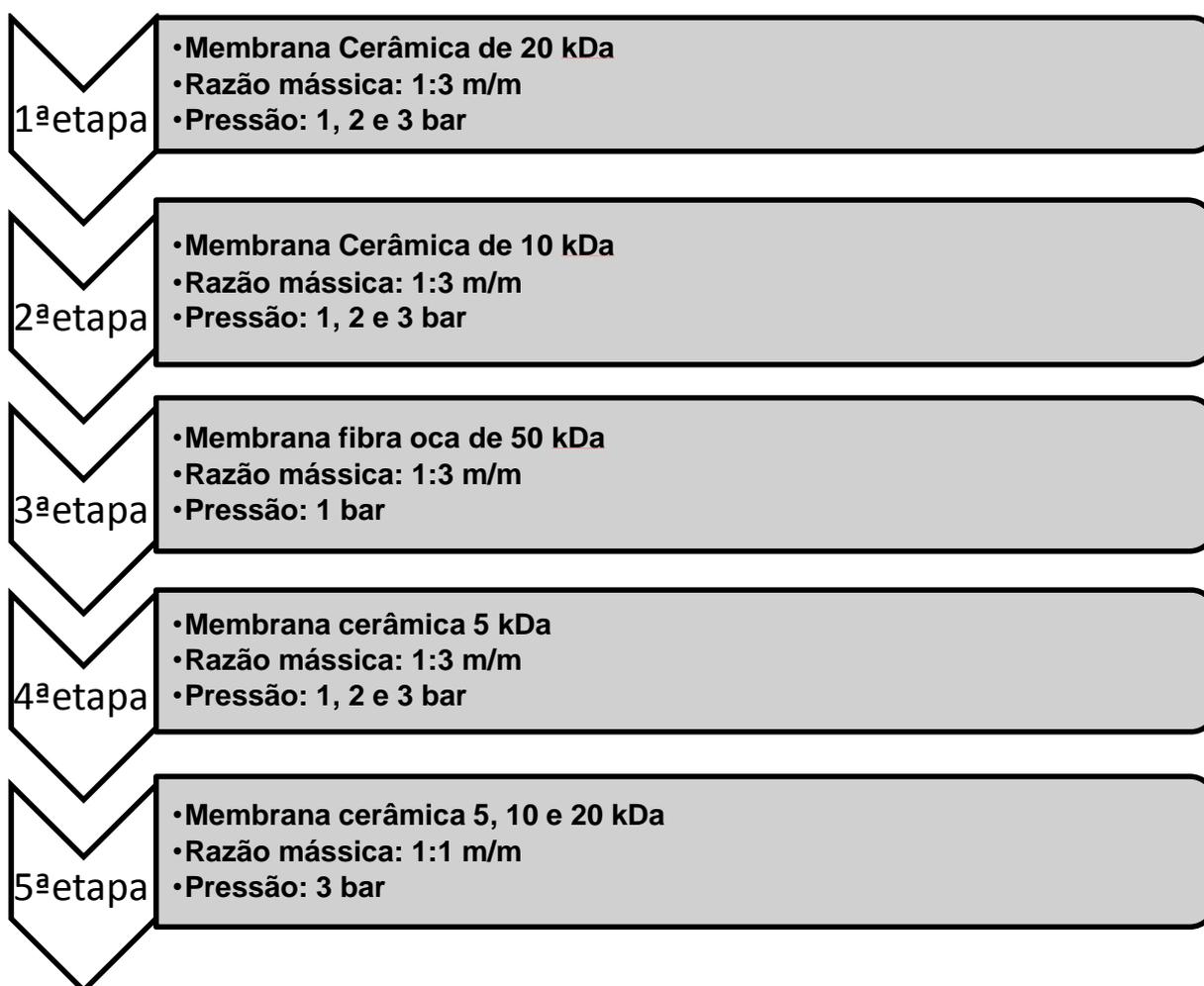
Para a membrana polimérica tipo fibra oca o procedimento de limpeza utilizado encontra-se apresentado no Anexo A.

### 3.6 – ANÁLISE DE FOSFOLIPÍDIOS

As análises de fosfolipídios foram realizadas gentilmente pela empresa Olfar (Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA.) segundo método EN14107. As amostras foram quantificadas por espectrometria de emissão óptica, análise por chama, utilizando o equipamento ICP Optima (Perkin Elmer, modelo 7000DV)

A Figura 3.4 apresenta um fluxograma organizacional do presente trabalho a título de melhor entendimento das etapas realizadas na consecução do mesmo.

Figura 3.4- Fluxograma organizacional da presente dissertação.



## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

No presente Capítulo serão apresentados os resultados obtidos, bem como as considerações e discussão acerca dos experimentos realizados.

#### 4.1 – CONDICIONAMENTO DAS MEMBRANAS

A menor polaridade do n-hexano em relação à membrana e a todos os solventes utilizados propõe que quando utilizado solventes orgânicos alternativos (álcoois) como pré-tratamento, um aumento no fluxo permeado de n-hexano foi obtido. Isto fez-se necessário devido ao alto grau de polaridade da membrana em consequência dos materiais utilizados para sua fabricação. Caso não houvesse esse pré-tratamento, o fluxo de n-hexano seria muito baixo, o que seria um entrave para a aplicação industrial.

##### 4.1.1- MEMBRANA CERÂMICA

As membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa tiveram primeiramente os fluxos permeado de todos os solventes mensurados, para então serem efetuados os experimentos com as misturas. Inicialmente foi utilizada água Milli-Q como solvente antes de qualquer solvente orgânico, sendo então as membranas condicionadas em água ultrapura por 24 h, antes de cada ensaio de permeação.

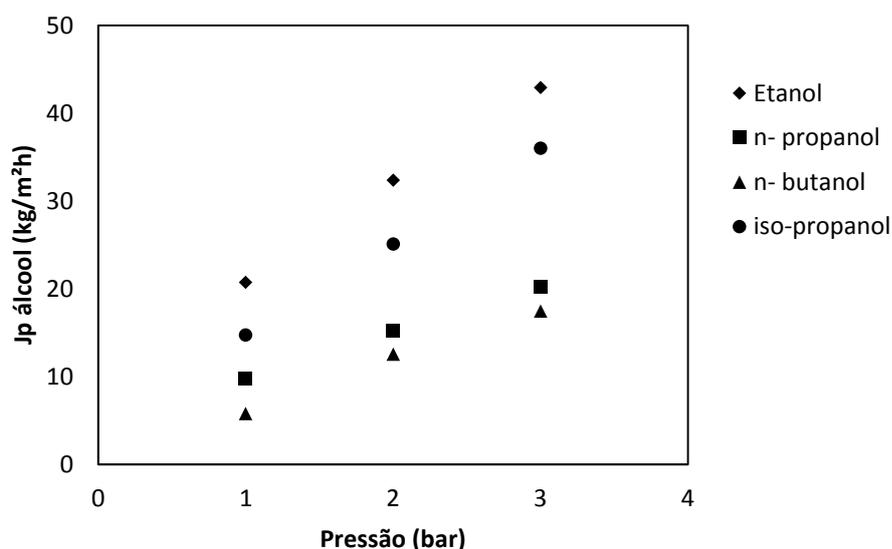
Também foram realizados os cálculos para obter a permeabilidade de cada solvente estudado antes do condicionamento, que será apresentada na Tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1- Resultados da permeabilidade de cada solvente.

<b>Solvente</b>	<b>Permeabilidade (kg/m<sup>2</sup>h.bar)</b>
Etanol	11,0
Isopropanol	10,6
n- propanol	5,83
n-butanol	5,18

A Figura 4.1 apresenta os fluxos observados para membrana cerâmica de 20 kDa nas pressões de 1, 2 e 3 bar, para os álcoois utilizados no condicionamento das membranas cerâmicas.

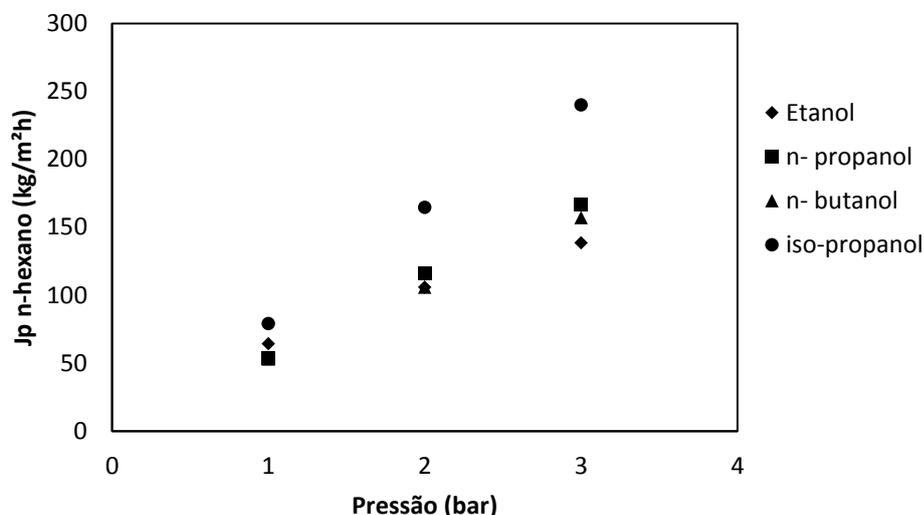
Figura 4.1 - Fluxos dos álcoois após o condicionamento da membrana cerâmica de 20 kDa em função da pressão.



De acordo com a Figura 4.1, constata-se que os fluxos de etanol oscilaram entre 20,7 e 42,9 kg/m<sup>2</sup>h; quanto ao n-propanol, estes valores variaram entre 9,8 e 20,2 kg/m<sup>2</sup>h; já para o n-butanol os valores variaram de 5,8 a 17,4 kg/m<sup>2</sup>h e para o isopropanol os valores encontrados variaram de 14,7 a 36,0 kg/m<sup>2</sup>h. Este elevado fluxo permeado de etanol ocorre devido ao condicionamento gradual da polaridade da membrana. Em termos práticos, o etanol é o solvente de polaridade mais distante da apresentada pelo n-hexano dentre os solventes investigados e, além de possuir a cadeia carbônica mais curta de todos os compostos, possui uma hidroxila, sendo o solvente mais próximo da água utilizada no experimento (MELO, 2013).

Os fluxos de n-hexano obtidos após o condicionamento da membrana de 20 kDa com álcoois com diferentes comprimentos de cadeia são apresentados na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Fluxos de n-hexano após o condicionamento da membrana cerâmica de 20 kDa com os diferentes álcoois em função da pressão.



Após o condicionamento com os diferentes tipos de álcoois, fica visível que houve um aumento no fluxo de n-hexano utilizando os diferentes tipos de álcoois. Porém, quando empregado o isopropanol, houve um aumento considerável no fluxo de n-hexano, entre 79,1 e 240 kg/m<sup>2</sup>h, a 1 e 3 bar, respectivamente. Como este álcool possui uma condição de polaridade, mais próxima ao n-hexano, a transição no condicionamento de um solvente para o outro se torna mais gradual (SHUKLA e CHERYAN, 2002), gerando assim um sinergismo e conseqüentemente, aumentando o fluxo de n-hexano.

Os resultados apresentados até o momento podem ser comparados com outros encontrados na literatura científica. Por exemplo, Melo (2013) utilizou uma membrana cerâmica constituída de zircônia com diâmetro de poro 20 kDa e obteve os maiores fluxos de n-hexano, 161,7 a 366,4 kg/m<sup>2</sup>h, utilizando 0,5 e 1,5 bar, após utilizar n-butanol como álcool condicionante. Tal comparação demonstra a complexidade dos fenômenos interfaciais envolvidos no processo com membranas.

Machado et al. (2000) relataram que o fluxo está relacionado a hidrofiliicidade 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.

Para as membranas cerâmicas de 5 e 10 kDa, o mesmo comportamento foi observado (dados não apresentados). De uma forma geral, 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 - MEMBRANA POLIMÉRICA TIPO FIBRA OCA

Testes preliminares de permeação do solvente também indicaram ser necessário um condicionamento (pré-tratamento) da membrana tipo fibra oca, pois o fluxo de solvente permeado obtido foi muito inferior ao fluxo nominal de água do módulo. Este comportamento foi atribuído ao caráter hidrofílico da membrana, dado pela presença de PVP poli(vinil pirrolidona) em sua superfície (SIMONE et al., 2010). Assim, pré-tratamentos foram investigados para o condicionamento da membrana antes dos ensaios de permeação da mistura óleo/solvente. Os solventes investigados no condicionamento da membrana foram os mesmos utilizados para as membranas cerâmicas, etanol, n-propanol, n-butanol e isopropanol.

Também foram realizados os cálculos para obter a permeabilidade de cada solvente estudado antes do condicionamento, que será apresentada na Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2- Resultados da permeabilidade de cada solvente

Solvente	Permeabilidade (kg/m <sup>2</sup> h.bar)
Etanol	26,5
Isopropanol	5,16
n- propanol	0,60
n-butanol	0,60

Inicialmente, foram mensurados os fluxos de todos os solventes na membrana fibra oca de 50 kDa, para então serem efetuados os experimentos com as misturas. Inicialmente foi utilizada 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. Os fluxos dos álcoois e n-hexano obtidos durante e após o condicionamento da membrana fibra oca de 50 kDa são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4.

Figura 4.3 - Fluxos dos álcoois na etapa de condicionamento da membrana fibra oca de 50 kDa em função da pressão.

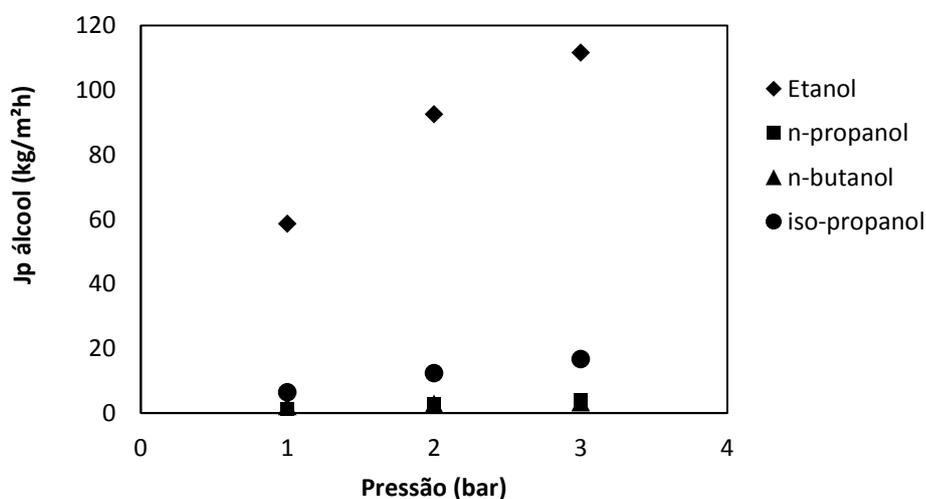
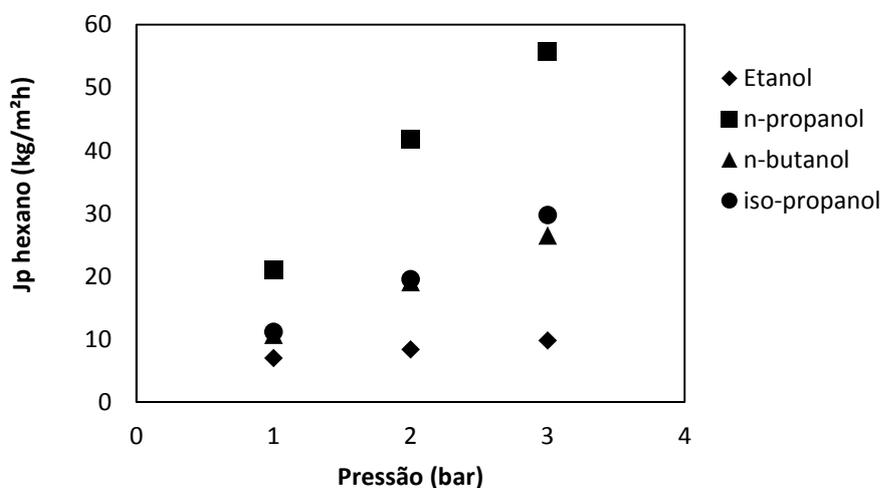


Figura 4.4 - Fluxos de n-hexano obtidos após o condicionamento da membrana fibra oca de 50 kDa com diferentes álcoois em função da pressão.



Um fator muito importante que afeta a permeação do solvente através de membranas é a polaridade dos solventes, o que diminui com o comprimento da cadeia do álcool, diminuindo assim o fluxo permeado, quando a membrana com características predominantemente hidrofílicas é considerada (BHANUSHALI et al. 2001). Embora o etanol apresente a permeabilidade mais elevada do que os outros álcoois, os fluxos de n-hexano foram maiores quando a membrana foi pré-tratada com o álcool n-propílico.

Os polímeros-base comerciais para a confecção de membranas poliméricas são normalmente as poliamidas aromáticas, polissulfonas e acetato de celulose, entre outros. Estes polímeros têm tanto sítios hidrofílicos quanto hidrofóbicos em suas estruturas, o que aumenta a complexidade do comportamento da membrana quando submetida a solventes orgânicos. Alguma modificação na polaridade da superfície da membrana causada pela permeação do álcool pode explicar os efeitos observados neste estudo. O n-propanol é ligeiramente menos polar que o etanol (constantes dielétricas: álcool etílico 24,3, álcool n-propílico 21,8; álcool n-butílico 17,8 (LIDE, 1999)), e a imersão de membranas em solventes menos polares podem causar a aglomeração dos sítios hidrofóbicos e hidrofílicos na superfície da membrana (VAN DER BRUGGEN et al., 2002).

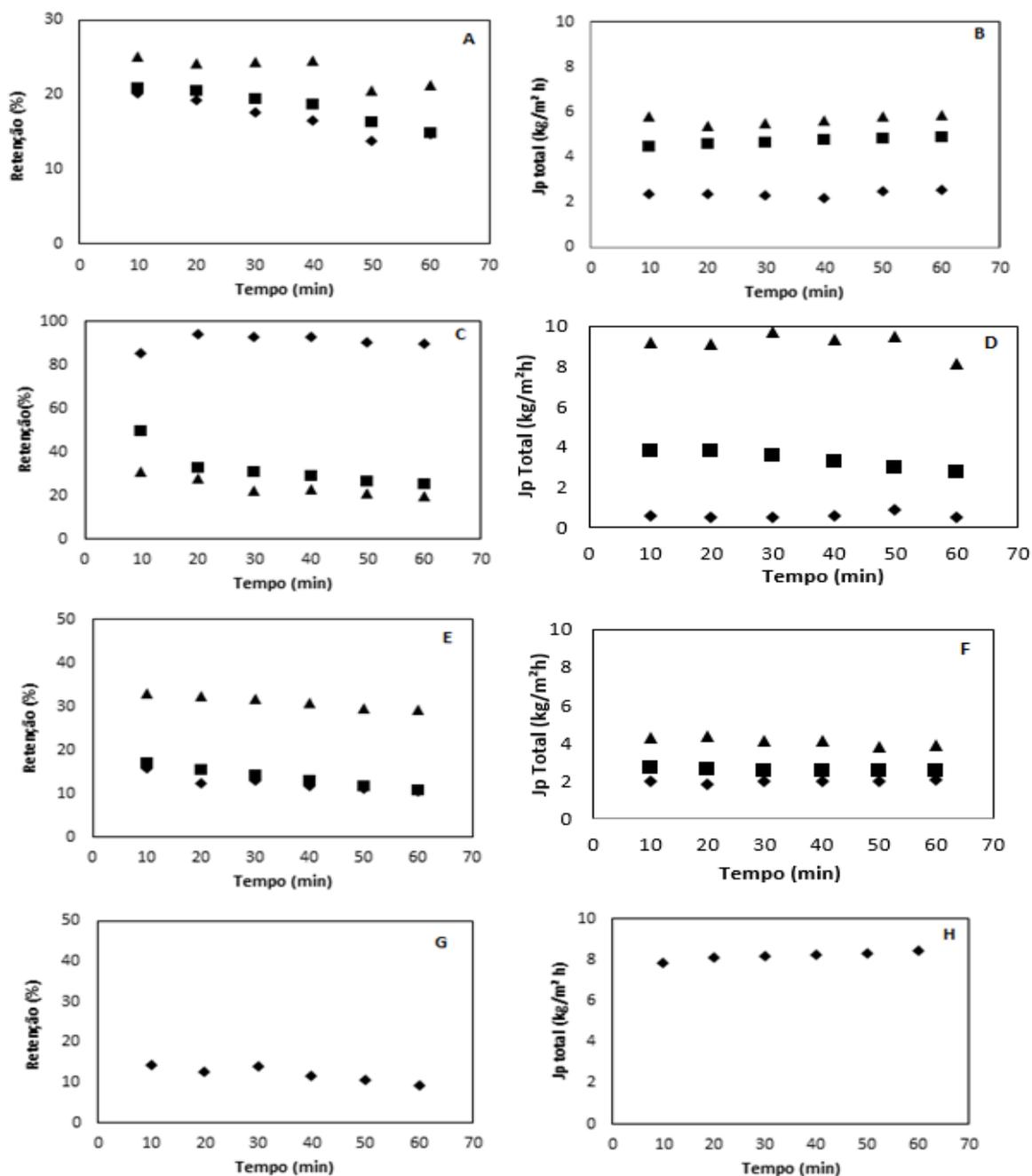
Tres et al. (2012a) investigaram o melhor solvente para o condicionamento como forma de aumentar o fluxo de n-hexano em uma membrana polimérica tipo fibra oca com diâmetro de poro de 50 kDa, semelhante a utilizada neste trabalho. Os autores investigaram uma série homóloga de álcoois (etanol, n-propanol e n-butanol). O álcool que gerou o maior fluxo de n-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 hidrofilicidade da membrana. Mesmo sendo o n-butanol de característica mais apolar, este não levou à obtenção de maiores fluxos de n-hexano.

#### 4.2 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/n-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS DE 5, 10 e 20 kDa E MEMBRANA FIBRA OCA DE 50 kDa

Nesta etapa foi realizada a separação das misturas de óleo de pinhão-manso/n-hexano utilizando membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa e uma membrana fibra oca de 50 kDa. Ainda, investigou-se a razão mássica de óleo/n-hexano (1:3 m/m) nas pressões de 1 a 3 bar e na razão mássica de óleo/n-hexano (1:1 m/m) a pressão de 3 bar. Em todos os experimentos a temperatura do sistema foi mantida em 25 °C.

Na Figura 4.5 são apresentados os valores das retenções de óleo e os fluxos de permeado para cada membrana testada para a mistura (óleo + n-hexano) na razão mássica de 1:3 (m/m).

Figura 4.5. Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-mansão/n-hexano na fração mássica de 1:3 (m/m) a 25°C:  $\blacklozenge$  1 bar;  $\blacksquare$  2 bar;  $\blacktriangle$  3 bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa; G e H) membrana fibra-oca de 50 kDa.



As retenções de óleo para a membrana de 20 kDa oscilaram entre 14,8 e 21,3% em 60 minutos, nas pressões entre 1 e 3 bar. Houve um aumento na retenção com o aumento da pressão de operação. Os fluxos permeados para a concentração de 1:3 m/m variaram de 2,52 a 5,87 kg/m²h. Um aumento da pressão acarretou um aumento

do fluxo permeado, esse comportamento não é linear, possivelmente devido à deposição de óleo e gomas na superfície e nos poros da membrana.

Para a membrana cerâmica de 10 kDa constata-se que as retenções variam entre 19,2 a 89,7%, nas pressões entre 3 e 1 bar, aos 60 minutos de permeação. Entretanto, houve um comportamento contrário ao encontrado para a membrana de 20 kDa, ou seja, o aumento da pressão levou a uma redução da retenção. Ainda, os valores de retenção foram superiores aos encontrados para a membrana de 20 kDa, devido ao menor tamanho médio de poros. Observou-se também o aumento do fluxo permeado com a pressão. Estes variaram de 0,51 a 8,15 kg/m<sup>2</sup> aos 60 minutos de permeação.

No caso da membrana cerâmica de 5 kDa, as retenções variaram entre 10,2% e 29,0%, aumentando com o aumento da pressão. Isso pode ser devido à presença de fosfolipídios que atuam como tensoativos, aumentando a permeabilidade do óleo através da membrana hidrofílica (TRESa, 2012). Pressões mais elevadas podem causar maior deposição do material, como gomas na superfície da membrana, levando à formação de uma membrana dinâmica, que causa o aumento da retenção. Observou-se que houve um aumento no fluxo total permeado conforme a pressão foi aumentada, obtendo-se de 2,03 a 3,92 kg/m<sup>2</sup>h, aos 60 minutos de permeação, nas pressões 1 e 3 bar, respectivamente. Em contrapartida, com o tempo o fluxo apresentou uma pequena redução no seu valor. Como esperado, o fluxo permeado total para a membrana de 5 kDa foi inferior aos obtidos com a membrana de 20 kDa, devido ao menor tamanho de poro. Para membrana fibra oca, somente o experimento utilizando 1 bar de pressão foi investigado, pois houve uma incrustação irreversível na membrana impedindo a realização dos demais experimentos com as diferentes pressões. Observa-se que o comportamento do fluxo e retenção estão condizentes com os obtidos com as demais membranas, pois foram obtidos uma retenção menor e fluxo maior do que os obtidos com a membrana cerâmica de 20 kDa. Neste caso, ocorreu uma pequena queda na retenção, que está ligada ao possível inchamento da matriz da membrana devido ao contato com o óleo e solvente, conforme já reportado por outros autores (TRESa, 2012). A lavagem das membranas com incrustação irreversível requer altas temperaturas, limpeza química mais rigorosa e/ou tratamentos térmicos. No entanto, muitas vezes a permeabilidade inicial das membranas não podem ser recuperados, mesmo com métodos de limpeza agressivos (FAIBISH e COHEN, 2001).

Os resultados aqui apresentados podem ser comparados com alguns sistemas investigados na literatura científica. Melo (2013) investigou uma membrana cerâmica de 20 kDa constituída de zircônia para a separação da mistura de óleo de soja/n-hexano e obteve valores de retenção de 6% para a concentração de 1:3 m/m, com 1 bar de pressão. Para o autor, os resultados observados mostram que o diâmetro médio dos poros desta membrana não é suficiente para se obter uma retenção satisfatória da mistura de óleo de soja. Os resultados observados pelo autor foram inferiores aos observados nesse trabalho, possivelmente pelo óleo de pinhão-manso utilizado, não ser degomado e com isso, o material insolúvel incrustou a membrana, resultando em uma maior retenção. Além disso, outro fator pode ter influenciado nesse resultado, é o fato de se tratar de membranas de fabricantes diferentes, que podem ter usado diferentes solutos para caracterizar a massa molar de corte.

Comportamentos semelhantes também foram encontrados por Basso et al. (2009), que relataram um aumento do fluxo permeado com o tempo, utilizando uma membrana cerâmica comercial de alumina com tamanho de poros de 0,01  $\mu\text{m}$  (Selb, área de permeação 0,2  $\text{m}^2$  e 19 canais) na degomagem de misturas óleo de soja/n-hexano. Os autores atribuíram este efeito à interação eletrostática entre os triacilgliceróis, fosfolipídios e os componentes secundários do óleo (mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres e outros) com a superfície da membrana. As interações eletrostáticas tendem a causar uma deposição destas moléculas nas paredes da membrana no início do processo. Após esta adsorção inicial na superfície da membrana, esta foi coberta com uma camada destes componentes, provavelmente diminuindo as interações polares com os mesmos componentes na corrente de alimentação, resultando em elevação do fluxo permeado.

Saravanan, Bhosle e Subramanian (2006) realizaram ensaios com óleo de arroz/n-hexano (1:3 m/m), utilizando 3 MPa e uma membrana polimérica plana e obtiveram fluxo permeado de 3,52  $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ .

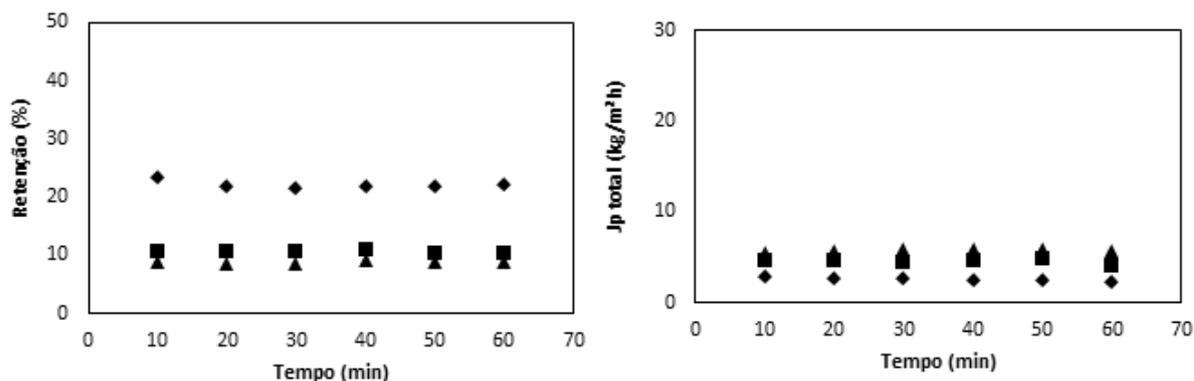
Geng et al. (2002) investigaram a separação do solvente na mistura de óleo de soja bruto/hexano (30% v/v) empregando membranas cerâmicas com diferentes massas molares de corte (1, 3 e 5 kDa) e uma pressão máxima de 6 bar. Os resultados indicaram que a membrana com massa molar de corte de 1 kDa proporcionou os melhores resultados com a retenção de 70% de óleo e tais autores concluem que menores diâmetro de poros resultam em maiores valores de retenção. Tres (2012a) investigou a separação de óleo de soja/n-hexano na concentração de 1:3 m/m

utilizando uma membrana cerâmica de zircônia de 10 kDa. As retenções de óleo variaram entre 23,6 e 32,6%, e os fluxos variaram entre 5,4 a 8,1 kg/m<sup>2</sup>h, nas pressões de 3 e 5 bar, respectivamente.

O mesmo autor utilizou uma membrana de 5 kDa para a separação óleo de soja/n-hexano (1:3 m/m) e encontrou retenções de óleo variando entre 26,8 e 40,0 % (1:3 m/m), 3 e 5 bar. Firman et al. (2013) utilizaram uma membrana de nanofiltração de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), de 1 kDa, para separação de óleo de soja/n-hexano e obtiveram um fluxo permeado de 20,3 L/m<sup>2</sup>h em 20 bar e temperatura de 30°C aos 60 minutos de separação, com 80 % de retenção. Ribeiro et al. (2006) utilizando membranas poliméricas Sepa GH, com MWCO de 1 kDa, obtiveram fluxos permeados para misturas de óleo de soja/n-hexano (1:3 m/m) de até 30 L/m<sup>2</sup> h quando aplicado uma pressão de 25 bar a 45 °C. Tres (2012a) encontrou fluxos totais permeados de 4,3 a 4,6 kg/m<sup>2</sup>h (1:3 m/m) para pressões de 3 e 5 bar, utilizando uma membrana cerâmica de 5 kDa, para mistura de óleo de soja/n-hexano. Araki et al. (2010) apresentaram em seu trabalho que membranas comerciais de poli (éter sulfona) incham-se quando em contato com n-hexano.

Na Figura 4.6 são apresentados os resultados da retenção e fluxo mássico permeado para cada membrana testada utilizando a mistura de óleo de pinhão-manso/n-hexano na razão mássica de 1:1 (m/m) e pressão de 3 bar.

Figura 4.6 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/n-hexano na fração mássica de 1:1 (m/m), 25°C e 3bar: ♦ membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa.



Os valores de retenção para as membranas de 10 e de 20 kDa diminuíram com o incremento da concentração de óleo na mistura para 3 bar de pressão, sendo que a membrana de 20 kDa apresentou os valores de retenção mais baixos. Paralelamente, a membrana de 5 kDa apresentou os melhores valores de retenção quando comparado com as demais, 21,9%, como esperado. Observou-se também que não houve diferença nos valores de retenção quando se compara os resultados da membrana de 5 kDa nas concentrações de 1:1 e 1:3 m/m. Os resultados encontrados foram semelhantes aos obtidos por Tres (2012a), que utilizando uma membrana cerâmica de 5 kDa, com uma mistura de óleo de soja/n-hexano 1:1 m/m, encontrou valores de retenção de 22,5%, utilizando uma pressão de 3 bar.

Ao comparar com a alimentação mais diluída (1:3 m/m), observaram-se valores de fluxos menores. Ainda, o aumento da concentração de alimentação para as condições experimentais investigadas diminuiu o fluxo total permeado. Com o aumento da concentração de óleo na mistura, o fluxo diminuiu devido ao aumento da viscosidade e polarização por concentração (KIM et al., 2002)

Fluxos mais elevados foram encontrados com a membrana de 20 kDa, devido ao maior tamanho de poro da membrana. Tres (2012a), utilizando membranas cerâmicas de 5 e 10 kDa, encontrou valores de fluxos de 0,7 e 1,4 kg/m<sup>2</sup> h (1:1 m/m),

respectivamente. Com o aumento da concentração de óleo na mistura, os autores também observaram uma queda no fluxo.

#### 4.2.1- Resumo desta etapa do trabalho

A mistura óleo de pinhão-manso/n-hexano em diferentes concentrações foram separadas utilizando membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração com 5, 10 e 20 kDa e uma membrana polimérica tipo fibra oca de 50 kDa. Um resumo dos valores de retenção e fluxo mássico total permeado para cada membrana é apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Resultados comparativos da retenção de óleo e fluxo mássico total permeado para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa e membrana polimérica do tipo fibra oca de 50 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m, em 60 min de permeação.

Membrana	Fração mássica (m/m)	Jp total (kg/m <sup>2</sup> h)			Retenção (%)		
		1 bar	2 bar	3 bar	1 bar	2 bar	3 bar
Cerâmica 20 kDa	1:3	2,52	4,86	5,87	14,62	14,83	21,29
	1:1	---	---	5,66	---	---	8,70
Cerâmica 10 kDa	1:3	0,51	2,75	8,15	89,68	24,96	19,25
	1:1	---	---	4,05	---	---	10,15
Cerâmica 5 kDa	1:3	2,03	2,52	3,92	10,21	10,55	29,04
	1:1	---	---	2,27	---	---	21,89
Fibra oca 50 kDa	1:3	7,80	---	---	9,14	---	---

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.1 observa-se que com o incremento da concentração de óleo na mistura leva a um decaimento da retenção e do fluxo mássico permeado. O aumento da pressão acarreta em um aumento do fluxo mássico permeado para todas as membranas.

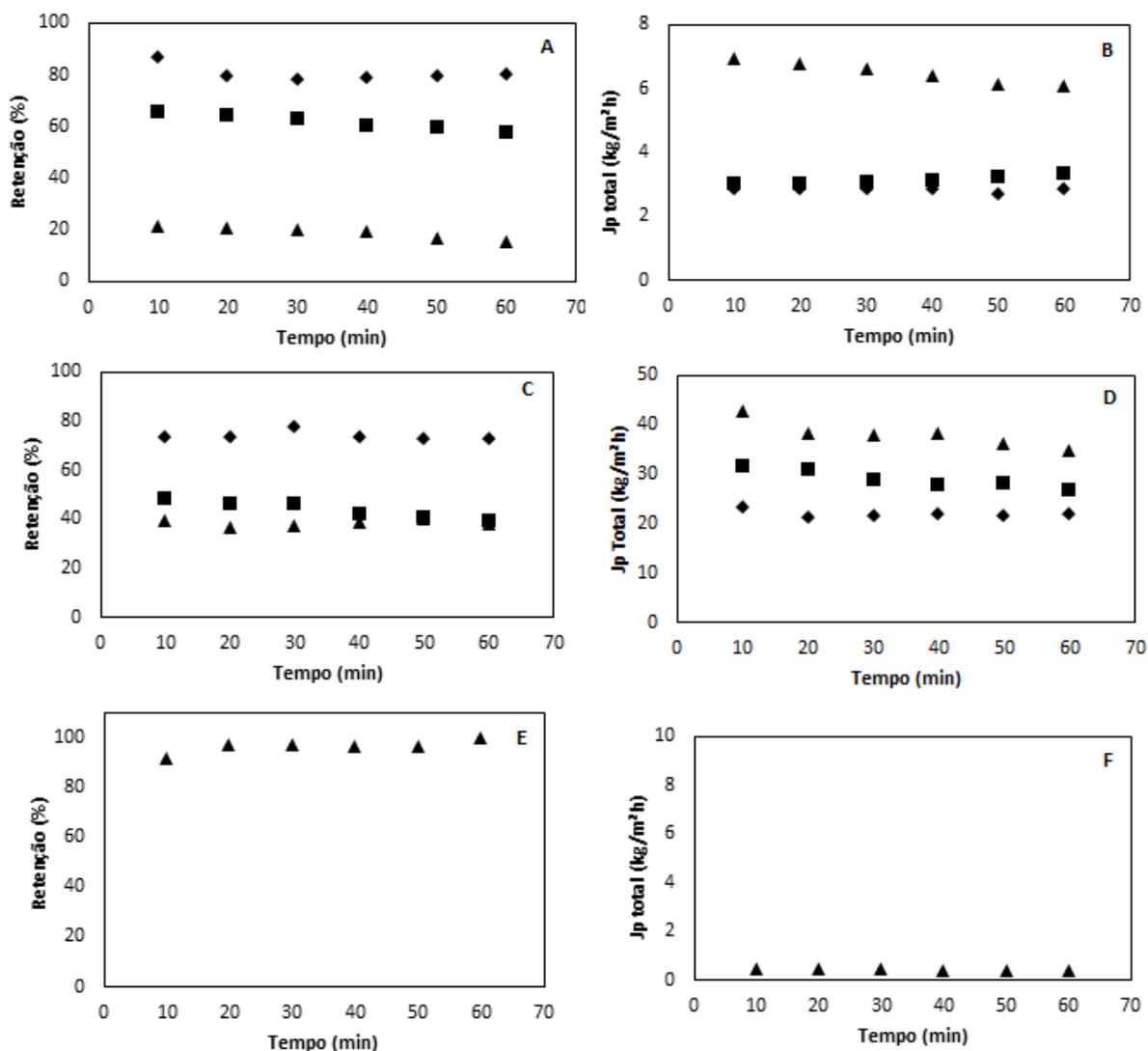
### 4.3 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/ETANOL UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS DE 5, 10 e 20 kDa

Nesta etapa, foi realizada a separação da mistura de óleo de pinhão-manso/etanol utilizando membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, na temperatura de 50 °C. A razão mássica de óleo/etanol utilizada foi de 1:3 m/m, variando a pressão de alimentação de 1 a 3 bar e para a razão 1:1 m/m utilizou-se 3 bar de pressão. Na Figura 4.7 são apresentados os valores de retenção de óleo e os fluxos totais permeados para cada membrana testada utilizando a mistura (óleo + etanol) na alimentação, nas razões mássicas de 1:3 m/m.

Observa-se inicialmente que, para a membrana cerâmica de 20 kDa, os valores de retenção variaram de 15,2 a 61,3%, nas pressões de 3 e 1 bar, aos 60 minutos de separação. Foi obtido um aumento da retenção com a diminuição da pressão. Os níveis de retenção foram superiores quando utilizado 1 bar de pressão, sugerindo uma possível incrustação da membrana com o tempo dos experimentos. Com relação aos valores do fluxo de permeado constata-se que estes variaram de 2,84 a 6,07 kg/m<sup>2</sup> h a 1 e 3 bar, respectivamente.

Para a membrana cerâmica de 10 kDa a retenção variou de 37,8 a 72,4%, aos 60 minutos, sendo estes valores superiores aos encontrados com a membrana de 20 kDa, uma vez que menores diâmetros de poro levam ao aumento da seletividade da membrana e conseqüentemente a maiores valores de retenção. Pôde-se também verificar que ocorreu uma diminuição da retenção de óleo com o aumento da pressão aplicada. Em consonância, o fluxo apresentou uma variação de 21,8 a 34,7 kg/m<sup>2</sup>h também superiores aos encontrado com a membrana de 20 kDa. Outro fator importante é o efeito da temperatura em relação ao fluxo. De fato, as temperaturas mais elevadas reduzem a viscosidade da alimentação e com isso ocorre um aumento no fluxo de permeado (KIM et al., 2002).

Figura 4.7 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/etanol na fração mássica de 1:3 (m/m) a 50°C:  $\blacklozenge$  1 bar;  $\blacksquare$  2 bar;  $\blacktriangle$  3 bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa.



No estudo do processo de separação de óleo de pinhão-manso/etanol utilizando membrana cerâmica de 5 kDa, constatou-se que o valor da retenção para a concentração de 1:3 m/m foi de 99,5%, observando-se um aumento na retenção com o tempo. O fluxo total permeado obtido com 3 bar de pressão foi de 0,34 kg/m<sup>2</sup>h. Neste conjunto de experimentos ocorreu uma queda acentuada de fluxo, quando comparado com os resultados obtidos com as membranas de 10 e 20 kDa. Na fração mássica 1:3 a 1 e 2 bar, não foi possível obter fluxo de permeado mensurável. Estes efeitos podem

ser relacionados à alta resistência da membrana de 5 kDa e à deposição de material na superfície. A maior retenção encontrada pode estar relacionada à ocorrência de separação de fases na superfície ou interior da membrana, devido ao resfriamento da mistura, fazendo com que o sistema atinja a região de imiscibilidade.

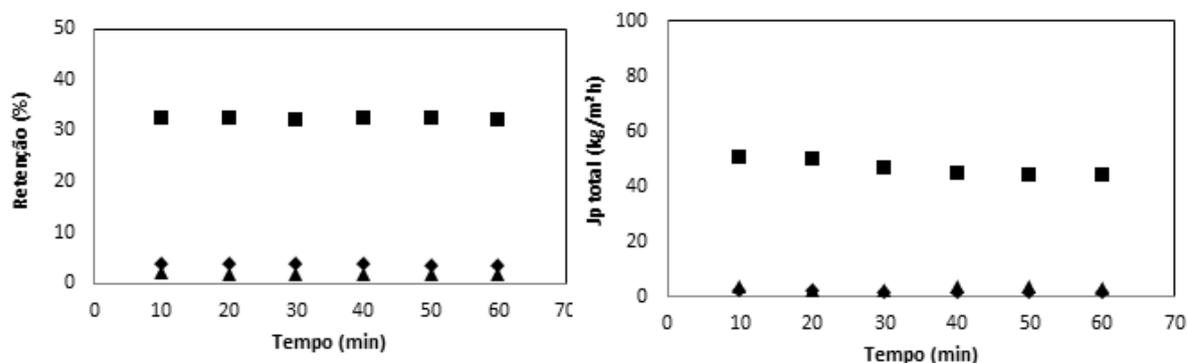
Melo (2013) encontrou fluxo total permeado de 35 kg/m<sup>2</sup>h utilizando uma membrana cerâmica composta por zircônia de 20 kDa, para mistura de óleo de soja refinado/etanol (1:3 m/m). Esta diferença dos valores encontrados por Melo (2013) e neste trabalho podem ser explicadas pela diferença das matérias-primas, uma vez que no presente caso, o óleo de pinhão-manso foi investigado sem nenhum tratamento prévio e desta forma contém gomas e outros compostos de maior massa molecular, o que pode justificar a diminuição no fluxo, ocasionado pela incrustação da membrana. Cabe salientar que nos experimentos utilizando etanol como solvente, a temperatura do banho foi estabilizada a 50°C, permitindo assim, uma maior miscibilidade do óleo no solvente, uma vez que o óleo apresenta baixa solubilidade em etanol (GANDHI et al., 2003). Com acréscimo da temperatura houve uma diminuição na viscosidade da mistura, podendo ter acarretado um aumento do fluxo permeado (MARENCHINO et al., 2006).

Comparativamente, Melo (2013) encontrou fluxo permeado de 15 kg/m<sup>2</sup>h da mistura de óleo de soja/etanol, utilizando uma membrana cerâmica de zircônia com 10 kDa de diâmetro de poro. Por fim, ao utilizar uma membrana cerâmica de 5 kDa, para a mistura de óleo de soja/etanol, Melo (2013) também observou aumento na retenção, alcançando 95% utilizando 3 bar de pressão.

Na Figura 4.8 são apresentados os resultados da retenção e fluxo mássico permeado de óleo de pinhão-manso/n-hexano referentes à concentração de 1:1 (m/m) para as diferentes membranas testadas a 50°C e 3 bar.

Figura 4.8 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/etanol na fração mássica de 1:1 (m/m), 50°C e 3 bar: ♦

membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa.



Utilizando a membrana de 10 kDa, obtiveram-se valores de retenção na ordem de 32,0%, sendo os níveis de retenção superiores às demais membranas. Este valor é similar ao encontrado com a alimentação mais diluída (1:3 m/m), o qual foi de 37,8%. Observou-se também que as retenções para as membranas de 5 e 20 kDa diminuíram com o incremento de óleo na mistura quando comparadas com a concentração mais diluída (1:3 m/m).

Os valores de fluxo total permeado para a membrana de 10 kDa foram superiores às demais membranas, (44,0 kg/m<sup>2</sup>h em 60 minutos para membrana de 10 kDa). Na concentração mais diluída (1:3 m/m) os valores de fluxo para a membrana de 10 kDa foram inferiores aos encontrados com a concentração menos diluída (1:1 m/m). Já para a membrana de 20 kDa um comportamento oposto foi observado, ou seja, houve uma diminuição no fluxo permeado com o incremento de óleo na alimentação. Para a membrana de 5 kDa houve um pequeno aumento no fluxo permeado utilizando a concentração de (1:1 m/m) em comparação com a concentração de (1:3 m/m).

Saravanan et. al (2006) relatam que o incremento de óleo também gerou um aumento no fluxo permeado. 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 77 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.

## 4.3.1 - Resumo desta etapa do trabalho

A mistura óleo de pinhão-manso/etanol em diferentes concentrações foram separadas utilizando membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração com 5, 10 e 20 kDa. Os valores de retenção e fluxo mássico total para cada membrana são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Resultados comparativos de retenção de óleo e fluxo mássico permeado para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m, em 60 min de permeação.

Membrana	Fração mássica (m/m)	Jp total (kg/m <sup>2</sup> h)			Retenção (%)		
		1 bar	2 bar	3 bar	1 bar	2 bar	3 bar
Cerâmica 20 kDa	1:3	2,84	3,30	6,07	80,20	57,69	15,26
	1:1	---	---	2,89	---	---	1,73
Cerâmica 10 kDa	1:3	21,77	26,86	34,68	72,40	39,52	37,84
	1:1	---	---	44,01	---	---	32,03
Cerâmica 5 kDa	1:3	---	---	0,34	---	---	99,49
	1:1	---	---	1,59	---	---	3,42

De acordo com a Tabela 4.4 é possível visualizar que mesmo com o aumento da concentração de óleo na mistura os resultados para o fluxo mássico para a membrana de 10 kDa não apresentaram redução, com exceção da membrana de 5 e 20 kDa. A membrana de 20 kDa apresentou para 1 bar de pressão alta retenção de óleo, porém o fluxo obtido foi muito abaixo do esperado. Para a membrana de 10 kDa os valores obtidos foram elevados para a retenção de óleo e fluxo mássico permeado em comparação com as demais membranas.

#### 4.4 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/AZEÓTROPO DE ETANOL/n-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS DE 5, 10 e 20 kDa

Nesta etapa do trabalho realizou-se a separação da mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo de etanol, que consistiu em uma mistura contendo 21% de etanol + 79% de n-hexano, utilizando membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa na temperatura

de 50°C. A razão mássica de óleo/azeótropo de etanol foi de 1:3 m/m, variando a pressão de 1 a 3 bar e (1:1 m/m) utilizando 3 bar de pressão. A seguir serão apresentadas as retenções de óleo e os fluxos totais permeados para a mistura (óleo + azeótropo etanol) utilizando as membranas cerâmicas de 20, 10 e 5 kDa nas razões mássicas de 1:3 e 1:1 (m/m) investigadas nesta etapa do trabalho.

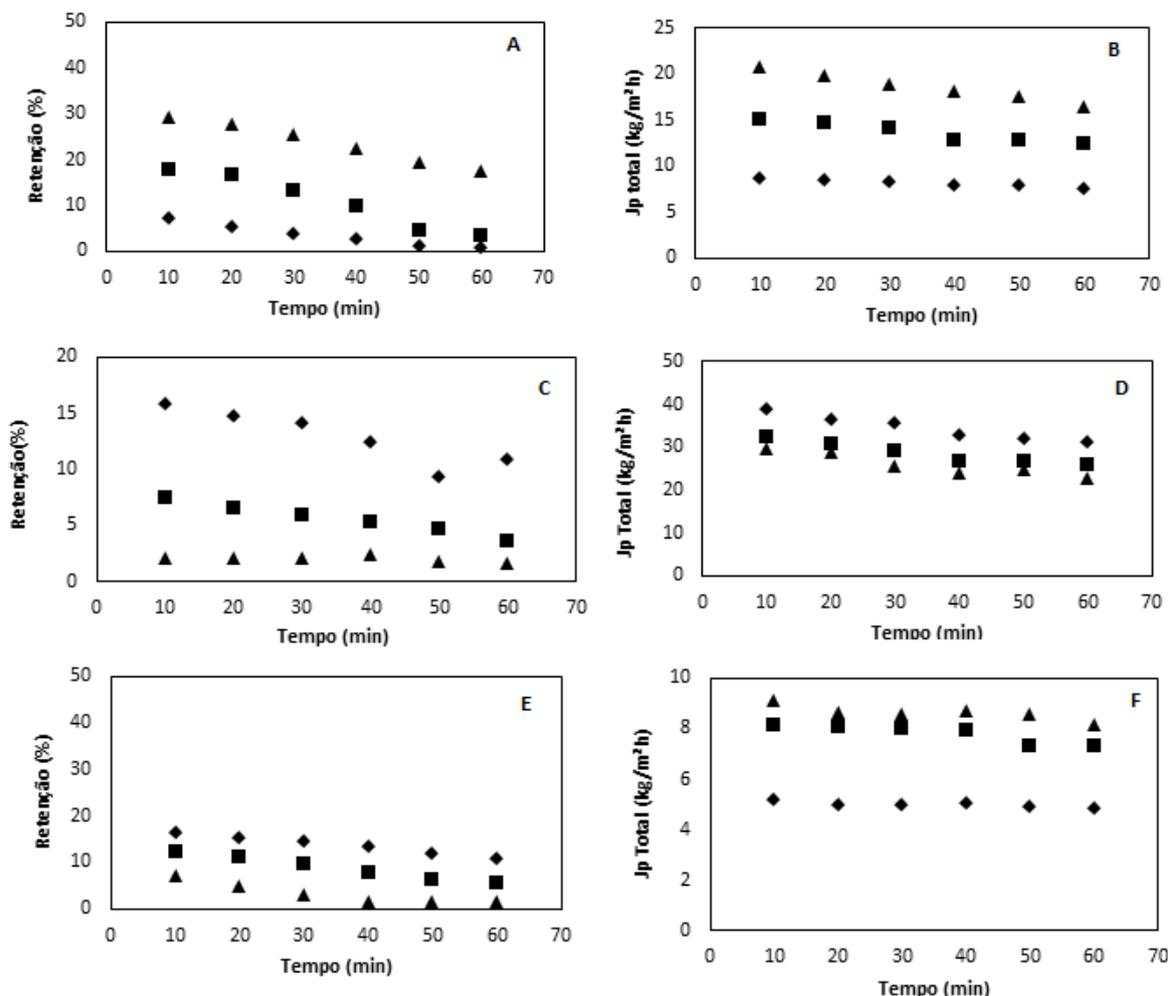
Na Figura 4.9 são apresentados os valores das retenções de óleo e os fluxos totais permeados para a mistura (óleo + azeótropo de etanol) utilizando as membranas cerâmicas de 20, 10 e 5 kDa, na razão mássica de 1:3 (m/m).

Para a membrana cerâmica de 20 kDa, foram obtidos valores de retenção de óleo variando de 0,51 a 17,2%, aos 60 minutos, a 1 e 3 bar de pressão, na concentração de 1:3 m/m. Adicionalmente, observaram-se fluxos com variação de 7,6 a 16,4 kg/m<sup>2</sup>h, nas pressões de 1 e 3 bar. Ainda, o aumento da pressão levou a um aumento do fluxo total permeado e na retenção.

As retenções observadas para a membrana de 10 kDa foram semelhantes às encontradas com a membrana de 20 kDa, mostrando que o diâmetro de poro não interferiu na separação da mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo de etanol. Os valores encontrados variaram de 1,5 a 10,8% ao término do experimento (60 minutos) e houve um aumento na retenção com a diminuição da pressão. Os resultados de fluxo total permeado para a mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo de etanol para a membrana de 10 kDa variaram de 22,6 a 31,1 kg/m<sup>2</sup>h, nas pressões 3 e 1, respectivamente, para a razão mássica de 1:3 m/m. Os fluxos encontrados foram superiores aos encontrados com a membrana de 20 kDa e houve um declínio do fluxo com o tempo, comportamento característico de incrustação.

Figura 4.9- Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo de etanol na fração mássica de 1:3 (m/m) a 50°C: ♦ 1bar;

■ 2 bar; ▲ 3bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa.

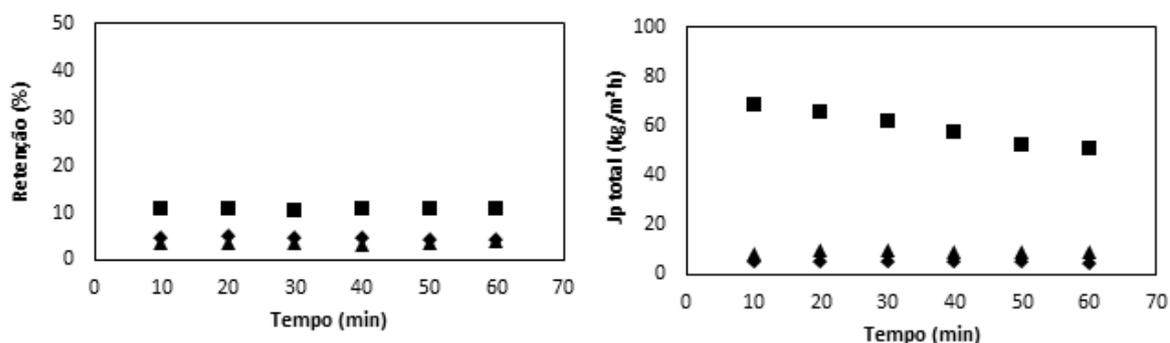


Ao utilizar a membrana de 5 kDa percebeu-se que a retenção aumentou com a diminuição da pressão para a concentração de 1:3 m/m e os valores obtidos variaram de 1,28 a 10,58%, nas pressões de 3 e 1 bar, respectivamente. De uma forma geral, as retenções para a mistura de óleo de pinhão-mansão/azeótropo etanol, para todas as membranas foram inferiores aos encontrados com as demais misturas. Ainda, foram encontrados valores de fluxo total permeado variando de 4,84 a 8,13 kg/m<sup>2</sup>h, para 1 e 3 bar, respectivamente. Ainda, maiores pressões causaram um aumento do fluxo, conforme o esperado e relatado por outros autores (PIOCH et al., 1998; ABADI et al., 2010). Melo (2013) encontrou fluxo total permeado de 1 kg/m<sup>2</sup>h para 1 bar na mistura de óleo de soja/azeótropo etanol, utilizando uma membrana cerâmica de 5 kDa.

Akdemir e Ozer (2009) utilizando membranas de UF no tratamento de águas residuais de óleo de oliva observaram o mesmo comportamento e atribuíram a turbulência devido ao aumento da velocidade de fluxo cruzado ou vazão de alimentação. O aumento de turbulência reduz o entupimento da membrana. A baixa incrustação aumenta o fluxo permeado através da membrana e diminui os coeficientes de retenção. Melo (2013) utilizando uma membrana cerâmica de 10 kDa constituída de zircônia, para a mistura de óleo de soja/azeótropo de etanol obteve fluxo de 32 kg/m<sup>2</sup>h a 2 bar na fração mássica 1:3 m/m. Os fluxos mensurados com a membrana de 5 kDa foram inferiores aos encontrados com as membranas de 20 e 10 kDa, justificando que é necessário a utilização de maiores pressões para obter maiores fluxos, com membranas de diâmetro de menor poro.

Na Figura 4.10 são apresentados os resultados da retenção e fluxo mássico permeado de óleo de pinhão-manso/azeótropo de etanol referentes a concentração de 1:1 (m/m) utilizando membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa a 50°C e 3 bar.

Figura 4.10 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo etanol na fração mássica de 1:1 (m/m), 50°C e 3bar: ♦ membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa.



Para as membranas de 5 e 20 kDa o aumento da concentração de óleo na alimentação levou à queda na retenção a 3 bar. A membrana que apresentou os maior retenção foi a de 10 kDa. O mesmo comportamento foi observado por Melo (2013), ao utilizar uma mistura de óleo de soja/azeótropo de etanol, utilizando uma membrana cerâmica de 10 kDa, nas concentrações de 1:1 e 1:3 m/m. Os valores de fluxo mássico obtidos com a membrana de 10 kDa foram superiores aos encontrados com as demais

membranas. Para a concentração de 1:3 m/m o resultado de fluxo mássico encontrado com a membrana de 10 kDa foi de 22,6 kg/m<sup>2</sup>h e quando houve o incremento na quantidade de óleo na mistura o valor do fluxo mássico aumentou para 50,5 kg/m<sup>2</sup>h.

Para as membranas de 5 e 20 kDa, utilizando (1:3 m/m) de óleo e 3 bar, os fluxos foram de 8,13 e 16,39 kg/m<sup>2</sup>h, respectivamente. Quando se diminui a concentração de óleo na mistura ocorreu diminuição da viscosidade, gerando assim um incremento da difusividade e aumento do fluxo permeado.

Tais valores são superiores aos encontrados com a maior concentração de óleo na mistura (1:1 m/m).

#### 4.4.1- Resumo desta etapa do trabalho

A mistura óleo de pinhão-mansão/azeótropo de etanol e n-hexano em diferentes concentrações foram separadas utilizando membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração com 5, 10 e 20 kDa. Os valores de retenção e fluxo mássico total para cada membrana é apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados comparativos da retenção de óleo e fluxo mássico permeado para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m, em 60 min de permeação.

Membrana	Fração mássica (m/m)	Jp total (kg/m <sup>2</sup> h)			Retenção (%)		
		1 bar	2 bar	3 bar	1 bar	2 bar	3 bar
Cerâmica 20 kDa	1:3	7,56	12,32	16,39	0,51	3,24	17,25
	1:1	---	---	8,19	---	---	3,92
Cerâmica 10 kDa	1:3	31,11	25,89	22,58	10,78	3,65	1,52
	1:1	---	---	50,52	---	---	10,58
Cerâmica 5 kDa	1:3	4,84	7,33	8,13	10,58	5,47	1,28
	1:1	---	---	4,34	---	---	4,10

Percebe-se que os fluxos mássicos obtidos com a membrana de 10 kDa foram superiores aos encontrados com as demais membranas. Entretanto, os valores de retenção apresentaram-se abaixo do esperado. Já para as membranas de 5 e 20 kDa, analisando os resultados para a concentração mais diluída, o aumento da pressão

acarretou em um acréscimo do fluxo mássico e o aumento da concentração de óleo na mistura acarretou uma redução no fluxo.

#### 4.5 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/ISOPROPANOL UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS DE 5, 10 e 20 kDa

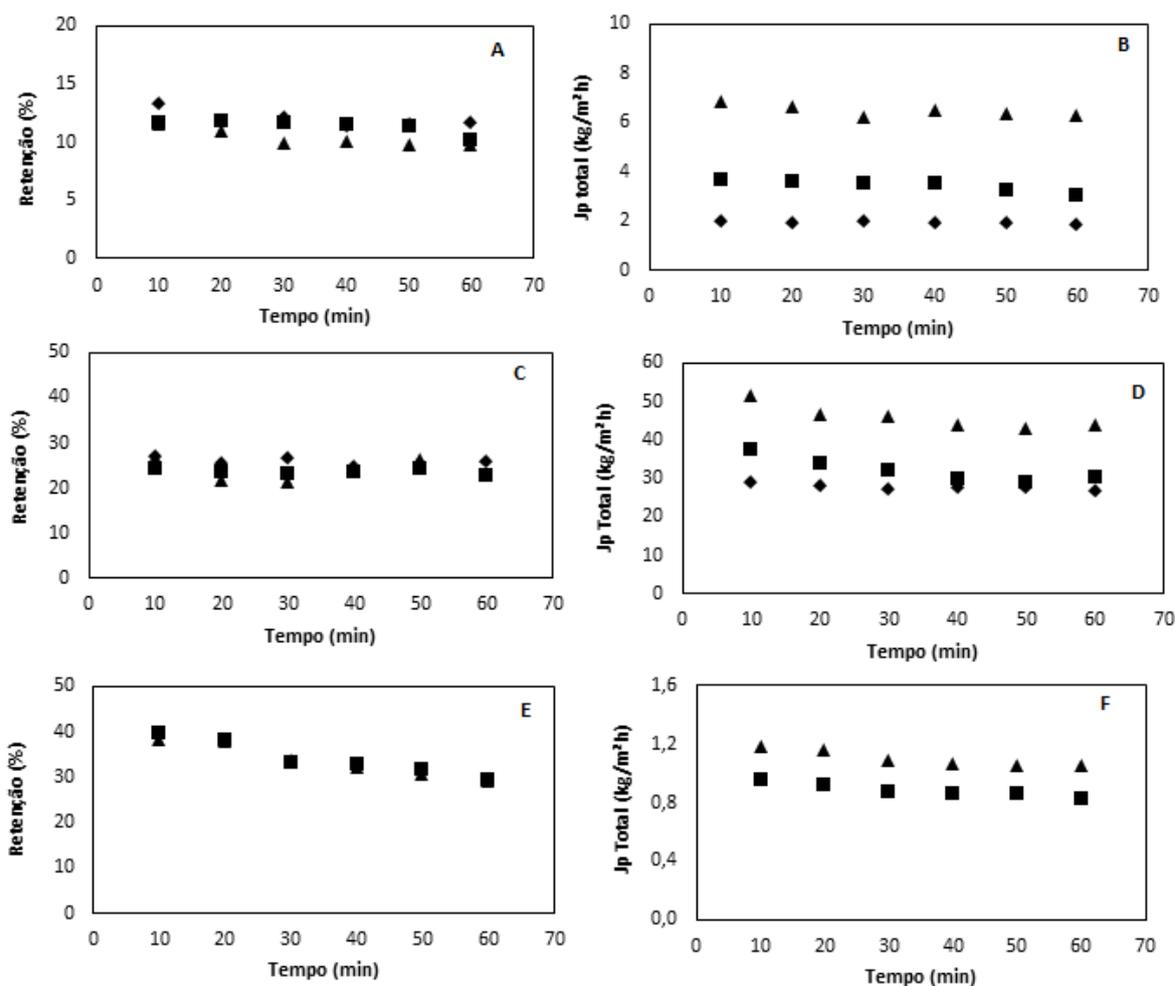
Nesta seção são apresentados os resultados acerca da separação da mistura de óleo de pinhão-manso/isopropanol utilizando membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa a 50°C. Foram investigadas as razões mássicas de óleo/isopropanol de 1:3 m/m, variando a pressão de 1 a 3 bar e 1:1 m/m utilizando 3 bar de pressão.

Na Figura 4.11 são apresentados os valores das retenções de óleo e os fluxos totais permeados para a mistura (óleo + isopropanol) utilizando a membrana cerâmica de 20, 10 e 5kDa, na razão mássica de 1:3 (m/m).

Para a membrana cerâmica de 20 kDa o aumento da pressão levou a uma diminuição na retenção, sendo que esta variou de 9,7 a 11,7% (a 3 e 1 bar, respectivamente). Subramanian et al. (2001) descreveram que com o incremento na pressão obtiveram retenções decrescentes e até negativas em misturas de óleo de amendoim e girassol. Melo (2013) utilizando uma membrana cerâmica de 20 kDa, constituída de zircônia, para a mistura de óleo de soja/isopropanol, obteve resultados que não apresentaram uma tendência definida, ao contrário do que se observou com a mistura de óleo de pinhão-manso/isopropanol deste trabalho.

Figura 4.11- Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/isopropanol na fração mássica de 1:3 (m/m) a 50°C: ♦ 1 bar; ■

2 bar; ▲ 3 bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa.



Este sistema apresentou valores de fluxo total permeado variando de 1,88 e 6,24 kg/m<sup>2</sup> h. Dafinov et. al (2002) investigaram a adsorção e quimissorção de álcoois pela alfa-alumina. A força da interação era medida pela temperatura necessária a ser utilizada para evaporar o solvente da 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.

Ao utilizar a membrana de 10 kDa encontraram-se valores de retenção entre 25,9 a 22,6%, a 1 e 3 bar, respectivamente. Com esta membrana ocorreu o mesmo comportamento observado com a membrana de 20 kDa e não houve diferença expressiva na retenção com a mudança de pressão. Melo (2013), utilizando a mistura de óleo de soja/isopropanol (1:3 m/m) em uma membrana cerâmica de zircônia de 10 kDa, obteve valores distintos da retenção com o aumento da pressão, variando de 2 a 5%, a 2 e 4 bar, respectivamente. Para esta membrana os resultados de fluxo permeado encontrados foram de 26,5 a 43,8 kg/m<sup>2</sup>h, utilizando 1 e 3 bar, respectivamente. Bottino 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 5, 7 e 25 kg/m<sup>2</sup> 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.

Para a membrana de 5 kDa utilizada no processo de separação de óleo de pinhão-manso/isopropanol o comportamento observado foi semelhante às demais membranas estudadas e não houve diferença nos valores de retenção mesmo alterando a pressão. A retenção variou de 29,5 a 29,0%, nas pressões 2 e 3 bar, respectivamente. Estes foram superiores aos encontrados com as membranas de 20 e 10 kDa, ao contrário dos valores obtidos por Melo (2013), que observou nas pressões de 3 e 4 bar uma queda de retenção ao longo do tempo, sendo que na condição mássica 1:1 utilizando a maior pressão, 4 bar, obteve-se retenção negativa.

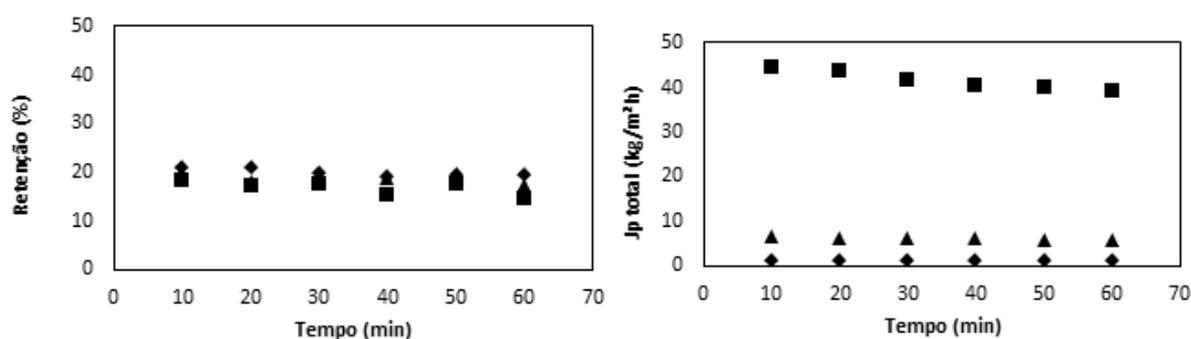
Assim como já relatado em trabalhos anteriores (GARCIA et al., 2006; TRES et al., 2012b; QAYOOM e SHUKLA, 2010), a retenção negativa e sua associação a condições de maiores pressões aplicadas muitas vezes apenas foram relatadas sem elucidar o fato. O atual trabalho supõe que a pressão não é uma condição 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

Graficamente percebe-se que os fluxos permeados variaram de 0,82 a 1,05 kg/m<sup>2</sup>h, na pressão de 2 e 3 bar, para a concentração de 1:3 m/m, utilizando a membrana de 5 kDa. Ressalta-se que na pressão de 1 bar não foi possível obter fluxo de permeado mensurável. 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 kg/m<sup>2</sup> h e para a membrana de menor tamanho de poro, mesmo aplicando pressões de 2,1 bar, obtiveram apenas 40 kg/m<sup>2</sup> h, demonstrando o efeito da diminuição do poro sobre o fluxo permeado.

Na Figura 4.12 são apresentados os resultados da retenção e fluxo mássico permeado de óleo de pinhão-manso/isopropanol em membranas cerâmicas à concentração óleo de 1:1 (m/m), 50°C, e 3 bar.

Figura 4.12 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/isopropanol na fração mássica de 1:1 (m/m), 50°C e 3 bar: ◆ membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa.



De acordo com a Figura acima, pode-se observar que não houve diferença na retenção, mesmo alterando o diâmetro de poro das membranas, como aconteceu com a alimentação de (1:3 m/m), sendo que as retenções obtidas foram inferiores aos encontrados com a mistura mais diluída.

O fluxo mássico total para a membrana de 10 kDa foi superior ao encontrado com as membranas de 20 e 5 kDa.

Nota-se também que o aumento na fração de óleo na mistura gerou uma redução no fluxo permeado, em comparação com a concentração de (1:3m/m) 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 causou um aumento na viscosidade da solução, e como a permeabilidade é proporcional a viscosidade, maiores viscosidades geram menores fluxos; o segundo refere-se à camada polarizada gerada, ou seja, quanto maior a fração de solutos na mistura maior será a camada polarizada, gerando uma maior resistência à permeação do solvente (ZEMAN e ZYDNEY, 1996). Machado et al. (1999) estudaram a relação entre viscosidade e fluxo pelo incremento na temperatura, onde gera-se maior fluxo devido uma redução na viscosidade e incremento no coeficiente de difusão.

#### 4.5.1 Resumo desta etapa do trabalho

A mistura de óleo de pinhão-manso/isopropanol em diferentes concentrações foram separadas utilizando membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração com 5, 10 e 20 kDa. Os valores de retenção e fluxo mássico total para cada membrana será apresentada a seguir na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Resultados comparativos da retenção e fluxo mássico para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m em 60 min de permeação.

Membrana	Fração mássica (m/m)	Jp total (kg/m <sup>2</sup> h)			Retenção (%)		
		1 bar	2 bar	3 bar	1 bar	2 bar	3 bar
Cerâmica 20 kDa	1:3	1,88	3,03	6,24	11,66	10,18	9,74
	1:1	---	---	5,79	---	---	17,19
Cerâmica 10 kDa	1:3	26,49	30,20	43,75	25,95	22,76	22,59
	1:1	---	---	39,10	---	---	14,40
Cerâmica 5 kDa	1:3	---	0,82	1,05	---	29,49	28,98
	1:1	---	---	1,00	---	---	19,52

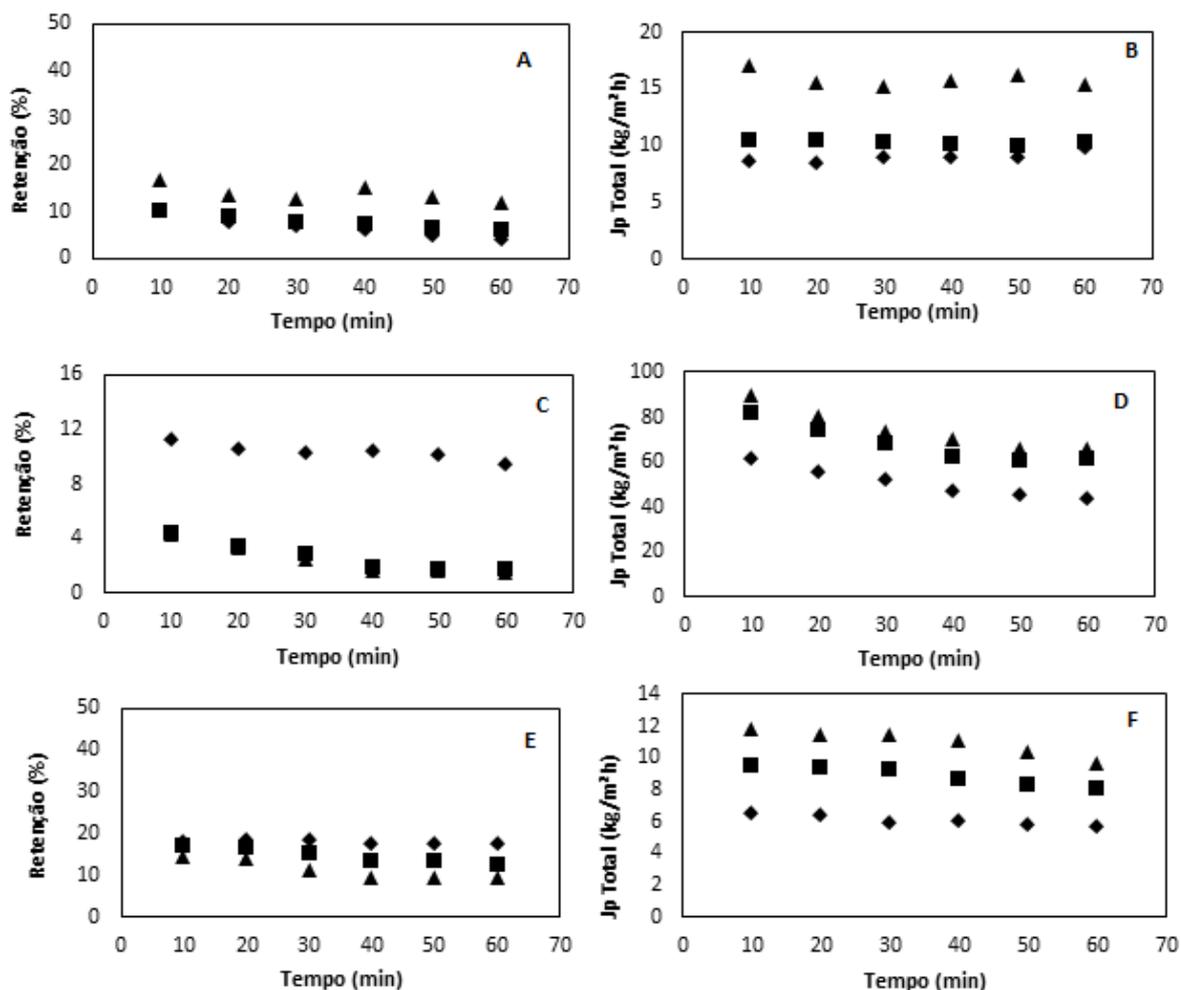
De acordo com a Tabela 4.4, o aumento da pressão acarretou em um aumento do fluxo mássico para todas as membranas estudadas. Em relação à retenção, o comportamento obtido foi oposto, ou seja, o acréscimo da pressão apresentou a redução dos valores de retenção. O incremento de óleo na mistura fez com que o fluxo mássico fosse reduzido para todas as membranas. Já a retenção, para a membrana de 20 kDa, aumentou com o acréscimo de óleo na mistura. Conforme discutido anteriormente, para a membrana de 5 kDa, não foi possível a realização dos demais experimentos, em virtude de não haver fluxos mensuráveis com a pressão de 1 bar.

#### 4.6 - RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE MISTURAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO/AZEÓTROPO DE ISOPROPANOL/n-HEXANO UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICA DE 5, 10 e 20 kDa

Nesta seção foi realizada a separação da mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo de isopropanol-n-hexano, que consistiu em uma mistura de 22% de isopropanol + 78% de n-hexano utilizando membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa a 50°C. A razão mássica de óleo/azeótropo de isopropanol foi de 1:3 m/m, variando a pressão de 1 a 3 bar e na razão mássica de 1:1 m/m utilizando 3 bar de pressão.

Na Figura 4.13 são apresentados os valores das retenções de óleo e os fluxos totais permeados para a mistura (óleo + azeótropo de isopropanol) utilizando a membrana cerâmica de 20, 10 e 5 kDa, na razão mássica de 1:3 (m/m).

Figura 4.13- Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo de isopropanol na fração mássica de 1:3 (m/m) a 50°C:  $\blacklozenge$  1 bar;  $\blacksquare$  2 bar;  $\blacktriangle$  3 bar; A e B) membrana cerâmica de 20 kDa; C e D) membrana cerâmica de 10 kDa; E e F) membrana cerâmica de 5 kDa.



Para a membrana de 20 kDa foram encontrados retenções de óleo variando de 4,1 a 11,6%, a 1 e 3 bar de pressão, respectivamente, para a concentração de 1:3 m/m. Constatou-se que os resultados obtidos foram superiores aos encontrados com a membrana de 10 kDa. A retenção aumentou com o aumento da pressão e este fato pode estar associado ao acúmulo de material na superfície da membrana, pois trata-se de um óleo bruto com presença de gomas que podem levar à incrustação e em consequência aumentar os níveis de retenção.

Melo (2013) utilizou uma membrana cerâmica de 20 kDa e concentração de 1:3 e 1:1 m/m de uma mistura de óleo de soja/azeótropo isopropanol e encontrou valores de retenção de 10 a 8%, respectivamente. O autor observou que maiores concentração de óleo, levaram a menores níveis de retenção.

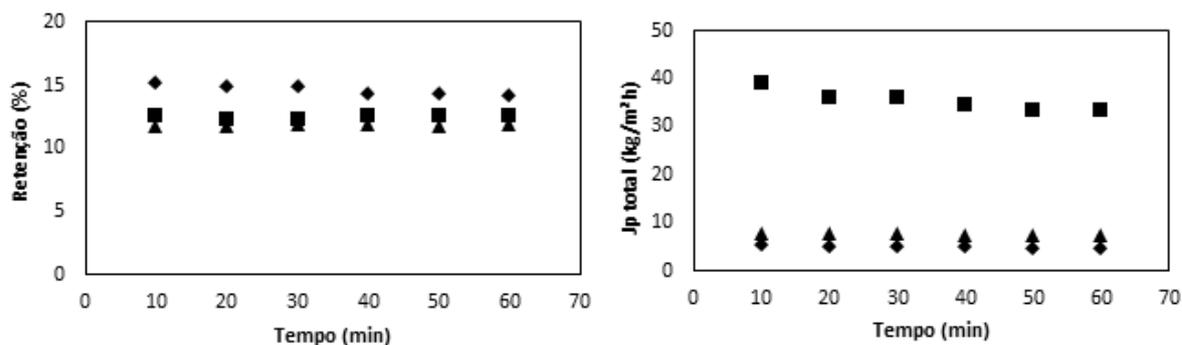
Os valores de fluxo total permeado encontrado apresentaram-se entre 10,0 a 15,3 kg/m<sup>2</sup>h. Pôde-se observar que quanto maior a pressão maior o fluxo de permeado.

Na investigação do processo de separação utilizando a membrana de 10 kDa, foram encontrados valores retenções entre 9,3 a 1,5% e o aumento da pressão, levou a uma diminuição da retenção. Comparativamente, Melo (2013) encontrou valores de retenção de 5 % para uma pressão de 4 bar utilizando uma membrana cerâmica de 10 kDa com uma mistura de óleo de soja/azeótropo isopropanol. Os fluxos permeados variaram de 43,8 a 65,8 kg/m<sup>2</sup>h utilizando uma pressão de 1 e 3 bar, respectivamente, aos 60 minutos. Observou-se ainda que ocorreu um aumento do fluxo total permeado com o acréscimo da pressão. Em consonância, percebe-se que o fluxo permeado diminuiu com o tempo, e conseqüentemente, maiores pressões geram inicialmente maiores fluxos permeados, porém aceleram o processo de incrustação da membrana diminuindo mais rapidamente o fluxo permeado com o tempo.

Finalmente, com a membrana de 5 kDa foram obtidas retenções entre 17,2 a 9,2%, aos 60 minutos, a 1 e 3 bar de pressão, respectivamente. Os resultados encontrados foram superiores às demais membranas, constatando-se que menor diâmetro de poro levou à maior retenção. Os fluxos de permeado variaram entre 5,60 a 9,56 kg/m<sup>2</sup>h, aos 60 minutos. Ainda, houve um aumento no fluxo quando maiores pressões foram empregadas, indicando que pode ter ocorrido a polarização da membrana. Os fluxos com a membrana de 5 kDa foram inferiores aos encontrados com as demais membranas, devido ao menor diâmetro de poro.

A Figura 4.14 apresenta os resultados da retenção e fluxo mássico permeado de óleo de pinhão-manso/isopropanol referentes à concentração de 1:1 (m/m) utilizando membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa a 50°C, e 3 bar.

Figura 4.14 - Retenção de óleo e fluxo mássico permeado ( $J_p$  total) para mistura de óleo de pinhão-manso/azeótropo isopropanol na fração mássica de 1:1 (m/m), 50°C e 3bar: ◆ membrana cerâmica de 5 kDa; ■ membrana cerâmica de 10 kDa; ▲ membrana cerâmica de 20 kDa.



Os resultados encontrados para todas as membranas, com a concentração de 1:1 m/m, foram superiores aos observados com a concentração mais diluída, 1:3 m/m, mostrando que o incremento de óleo na mistura influenciou positivamente na retenção. Com relação aos fluxos permeado, observa-se que estes diminuíram à medida que a mistura apresentava-se menos diluída. Tal fato pode ser explicado pelo aumento da viscosidade, diminuindo o fluxo, uma vez que este é inversamente proporcional a esse parâmetro. A polarização por concentração também é diretamente proporcional à concentração de óleo na alimentação, levando à diminuição do fluxo (PAGLIERO et al., 2011).

Amin et al. (2010) observaram a diminuição do fluxo com o tempo ao utilizar uma membrana de PVDF poli(fluoreto de vinilideno) e uma mistura de ácido graxo (palmítico, oleico e esteárico)/glicerina. Segundo os autores, a queda do fluxo com o tempo está associada com a polarização da membrana e além disso, o número de carbonos no comprimento da cadeia do hidrocarboneto para cada ácido graxo também influenciou significativamente o desempenho do fluxo durante o estudo de incrustação.

## 4.6.1 Resumo desta etapa do trabalho

A mistura óleo de pinhão-mansão/azeítropo isopropanol em diferentes concentrações foram separadas utilizando membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração com 5, 10 e 20 kDa. Os valores de retenção e fluxo mássico total para cada membrana é apresentado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Resultados comparativos da retenção de óleo e fluxo mássico para as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa, nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m em 60 min de permeação.

Membrana	Fração mássica (m/m)	Jp total (kg/m <sup>2</sup> h)			Retenção (%)		
		1 bar	2 bar	3 bar	1 bar	2 bar	3 bar
Cerâmica 20 kDa	1:3	9,69	10,21	15,29	4,12	6,17	11,62
	1:1	---	---	7,33	---	---	11,90
Cerâmica 10 kDa	1:3	47,75	61,25	1,37	9,33	1,69	1,49
	1:1	---	---	33,21	---	---	12,59
Cerâmica 5 kDa	1:3	5,60	8,05	9,56	17,25	12,65	9,21
	1:1	---	---	4,47	---	---	14,15

Conforme a Tabela 4.7, o incremento da concentração de óleo na mistura, acarretou em um aumento da retenção para todas as membranas estudadas. Entretanto, o fluxo mássico apresentou um comportamento diferenciado entre as membranas investigadas, ou seja, diminuiu o fluxo ao utilizar as membranas de 20 e 5 kDa, em contrapartida, houve um aumento nos valores desta variável na membrana de 10 kDa. Ainda, o aumento da pressão para as membranas de 20 e 5 kDa levou a um aumento de fluxo mássico, com exceção da membrana de 10 kDa onde este comportamento não foi observado.

#### 4.7 – AVALIAÇÃO DA DEGOMAGEM DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO

Como ensaio prévio para verificação da possível degomagem do óleo de pinhão-manso bruto nos ensaios de ultrafiltração deste óleo, foram realizadas análises de fosfolipídios do óleo. Quantificadas por espectrometria de emissão óptica por análise da chama. Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados para os fosfolipídios utilizando óleo de pinhão-manso bruto e após sua permeação pelas as membranas cerâmicas de 5, 10 e 20 kDa.

Tabela 4.8 - Resultados comparativos de fosfolipídios para óleo bruto e após sua permeação pelas membranas de 5, 10 e 20 kDa.

Fosfolipídios (mg/L)	Óleo Bruto	Membrana 20 kDa	Membrana 10 kDa	Membrana 5 kDa
<b>Fósforo</b>	75,42 ±7,04	58,41±2,38	75,81±4,85	28,4±2,08
<b>Cálcio</b>	45,04 ±3,23	38,43±1,59	48,35±2,83	21,34±1,25
<b>Magnésio</b>	37,06±3,52	30,39±2,65	39,21±3,42	13,44±0,43

De acordo com a Tabela 4.8, pode-se observar que as membranas de 20 e 5 kDa, apresentaram uma redução nos valores médios de fósforo, cálcio e magnésio indicando uma degomagem de óleo. Para a membrana de 5 kDa, a redução dos teor de fósforo foi de 77% e para a membrana de 20 kDa, a redução encontrada foi de 38%. O motivo da obtenção de uma retenção menor para uma membrana com poros menores não está claro. Os valores de degomagem encontrados foram superiores aos reportados pelos autores Subramanian e Nakajima (1999), que investigaram membranas de MF de polietileno, com tamanho de poros de 10, 20, e 30 nm, respectivamente. A retenção dos fosfolipídios foi de 10%, indicando que o tamanho das micelas de fosfolipídios era menor do que o tamanho de poro da membrana. A membrana de 10 kDa não apresentou resultados satisfatórios em comparação com as demais.

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÕES**

#### 5.1 CONCLUSÕES

A presente dissertação de mestrado teve por objetivos investigar as separações de misturas de óleo de pinhão-manso/n-hexano, etanol, azeótropo de etanol, isopropanol e azeótropo de isopropanol utilizando a tecnologia de separação por membranas. Membranas comerciais poliméricas do tipo fibra oca e cerâmicas com diâmetros de poro entre 5 a 50 kDa foram as investigadas. As conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros são descritas a seguir:

- Os resultados para o pré-condicionamento observados para as membranas de 5, 10 e 20 kDa indicaram que o isopropanol foi o solvente que possibilitou a obtenção do maior fluxo permeado de n-hexano, chegando a valores de até 240 kg/m<sup>2</sup>h, a 3 bar;
- Para a membrana polimérica do tipo fibra oca o solvente de condicionamento que levou a melhores fluxos permeados de n-hexano foi o n-propanol, chegando a valores de 60 kg/m<sup>2</sup>h a 3 bar;
- Para a membrana polimérica do tipo fibra-oca, a limpeza sugerida pelo fabricante não foi suficiente para a recuperação do fluxo inicial, sendo necessária o estudo de uma limpeza mais eficiente;
- As separações das misturas sofrem diversas influências tanto oriundas das características da membrana como dos solventes. A polaridade dos solventes parece ser um dos principais fatores que influenciaram o fluxo permeado;
- O aumento da pressão em geral levou a um aumento do fluxo permeado, porém pode reduzir a retenção de óleo de pinhão-manso e dependendo do solvente, a incrustação da membrana é maior;
- Para a mistura de óleo de pinhão-manso/etanol utilizando a membrana de 10 kDa, na concentração de 1:3 m/m, a retenção variou entre 72,4 a 37,8%, a 1 e 3 bar, respectivamente; e os fluxos permeados encontrados variaram de 21,8 e 34,7 kg/m<sup>2</sup>h. O etanol mostrou-se um solvente com

características muito favoráveis, apresentando elevados fluxos de permeado. Porém, os resultados favoráveis ao etanol estão relacionados à sua baixa solubilidade em óleo, e conseqüente diferença no mecanismo de separação;

- Para a mistura de óleo de pinhão-manso/etanol na concentração de 1:1 m/m, a membrana de 10 kDa, apresentou resultados satisfatórios em relação a retenção e fluxo mássico permeado, valores de 37,84% de retenção e 44,01 kg/m<sup>2</sup>h de fluxo permeado;
- A mistura de óleo de pinhão-manso/isopropanol apresentou resultados semelhantes para a retenção, o mesmo comportamento foi encontrado nas concentrações de 1:3 e 1:1 m/m, não houve mudanças significativas nos valores de retenção alterando a pressão e o diâmetro de poro das membranas estudadas.
- Em resumo, pode-se concluir que, a membrana de 10 kDa apresentou resultados mais favoráveis, visando a aplicação industrial.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo serão descritas algumas sugestões para a continuidade deste trabalho:

- Acoplar outros módulos de separação em série, com diferentes membranas, para verificação da eficiência do processo;
- Realizar ensaios utilizando outras membranas poliméricas e inorgânicas comerciais de nanofiltração, de outros fabricantes, com diferentes materiais e massas moleculares de corte, para um aprimoramento das separações, visando aumentar o fluxo permeado de solvente, mantendo alta retenção;
- Realização da modelagem matemática dos dados experimentais como forma de auxílio na explicação e previsão do comportamento do sistema;
- Avaliar a eficiência de retrolavagens com o próprio solvente para que desta forma se recupere o fluxo permeado;

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOISSA- disponível em [www.aboissa.com.br](http://www.aboissa.com.br). Acesso em: 21 Nov 2012.

ABADI, S. H.; SEBZARI, MOHAMMAD R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane performance in microfiltration o folly waste water. Deslination. 2010.

ACHTEN, W.M.J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y.J.; MATHIJS, E.; SINGH, V.P.; AERTS, R. et al. *Jatropha* bio-diesel production and use. Biomass and Bioenergy, v. 32, p. 1063–84, 2008.

AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S.K.; ISMAIL, M.; SALIMON J. Characteristic and composition of *Jatropha curcas* oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock feedstock, European J. Scientific Research v. 29, p. 396–403, 2009.

AKDEMIR, E. O.; OZER, A. Investigação de duas membranas de ultrafiltração para o tratamento de águas residuais fábrica de óleo de oliva, Dessalinização, v.249, p. 660-666, 2009.

AKINTAYO, E.T. Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 307-310, 2004.

AMIN, I.N.H.M.; MOHAMMAD, A.W.; MARKOM, M.; PENG, C.P, Effects of palm oil-based fatty acids on fouling of ultrafiltration membranes during the clarification of glycerin-rich solution, Journal of Food Engineering, v.101, p.264-272, 2010.

ARAKI, M.S., COUTINHO, C.M., GONÇALVES, L.A.G., VIOTTO, L.A., Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of

the structural and chemical stability towards hexane, *Separation and Purification Technology*, v. 71, p. 13 - 21, 2010.

ARMANDO, T.Q.; ORO, K.; KATOH, S.; MORIYOSHI, T. Recovery of oil components of okara by ethanol-modified supercritical carbon dioxide extraction, *Bioresource Technol*, v. 97, p. 1509-1514, 2006.

ARORA, S., MANJULA, S., KRISHNA, A.G.G., SUBRAMANIAN, R., Membrane processing of crude palm oil, *Desalination*, v. 191, p. 454 – 466, 2006.

ARRUDA, F.P.; BELTRÃO, N.E M.; ANDRADE, A.P.; PEREIRA, W.E.; SEVERINO, L.S. Cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. *Revista de oleaginosas e fibrosas*, v. 8, p. 789-799, 2004.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; ABDUL AZIZ, A.R.; SULAIMAN, N.M.N.; Refining technologies for the purification of crude biodiesel, *Applied Energy*, v. 88, p. 4239 – 4251, 2011.

BAKER, E.C.; SULLIVAN, D.A.; Development of a pilot-plant process for the extraction of soyflakes with aqueous isopropyl alcohol *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 60, p. 1271–127, 1983.

BAKER, R.W., *Membrane technology and applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd., England, 2004.

BASSO, R.C.; GONÇALVES, L.A.G.; GRIMALDI, R.; VIOTTO, L.A., Degumming and production of soy lecithin, and the cleaning of a ceramic membrane used in the ultrafiltration and diafiltration of crude soybean oil, *Journal of Membrane Science*, v. 330, p. 127 – 134, 2009.

BECKER, W.; Solvent extraction of soybean, *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 55, p. 754–76, 1978.

BHANUSHALI, D.; KLOOS, S.; KURTH, C.; BHATTACHARYYA, D. Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling, *Journal of Membrane Science*, v. 189, p. 1 – 21, 2001.

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. *Journal of Food Engineering*, v. 65. 2004.

CARR, R.A.; Refining of Oilseeds crops. In: Robbelen, G., Downey, R.S.K., Ashri, A. (Eds.), *Oil Crops of the World: Their Breeding and Utilization*. McGraw-Hill, New York, p. 226–259, 1989.

GHOSHAL, A.K.; PURKAIT, M.K. Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes, *Chemical Engineering Journal*, v. 165, p. 447-456, 2010.

CHENG, T.; LIN, C. T. A study on cross flow ultrafiltration with various membrane orientations. *Separation Purification Technology*, v.39, p.13–22, 2004.

CHERYAN, M.; *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. Chicago: Technomic Publ, 1998.

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*, v. 65, 1998.

COUTINHO, C. M. Aplicação de membranas poliméricas no processo de degomagem do óleo de girassol. 2008.180 f. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2008.

CARVALHO, C.C.; SOUZA, M.P.; SILVA, T.D.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. Soybean crude oil miscella degumming utilizing ceramic membranes: transmembrane pressure and velocity effects, *Desalination*, v. 200, p. 543 - 545, 2006.

COUTINHO, C.M.; CHIU, M.C.; BASSO, R.C.; RIBEIRO, A.P.B.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review, *Food Research International*, v. 42, p. 536 - 550, 2009.

CUI, Z.F.; MURALIDHARA, H.S; *A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*, Membrane Technology, p. 289, 2010.

DAFINOV, A.; GARCIA-VALLS, R.; FONT, J. Modification of ceramic membranes by alcohol adsorption. *Journal of Membrane Science*, vol.196. 2002.

DORSA, R. Tecnologia de óleos vegetais, *Westfalia Separator do Brasil*, v. 1, p. 464, 2004.

EBERT, K.; CUPERUS, F.P.; Solvent resistant nanofiltration membranes in edible oil processing, *Memb. Technol.*, v. 107, p. 5–8, 1998.

EVON, P.; VANDENBOSSCHE, V.; PONTALIER, P.Y.; RIGAL, L. Extração aquosa de Óleo residual uma Partir de torta de girassol imprensa usando hum extrusor de Parafuso Duplo: Estudo de viabilidade, *Ind Prod Cortar*, v. 29, p. 455-465, 2009.

EVANS, F.J. Environmental hazards of diterpene esters from plants. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 1986.

FAIBISH, R.S.; COHEN, Y, Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and microemulsions, *Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 191, p. 27–40, 2001

FIRMAN, L. R.; OCHOA, A.N.; JOSÉ MARCHESE, J.; PAGLIERO, C.L. Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 431, p. 187-196, 2013.

GANDHI, A.P.; JOSHI, K.C.; JHA, K.; PARIHAR, V.S.; SRIVASTAV, D.C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J., JAIN, S.K.; TRIPATHI, R.N.; *Studies on*

alternative solvents for the extraction of oil-I soybean, *Journal of Food Science and Technology*, v. 38, p. 369–375, 2003.

GARCIA, A.; ÁLVAREZ, S.; RIERA, F.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J.; Water and hexane permeate flux through organic and ceramic membranes effect of pretreatment on hexane flux. *Journal of Membrane Science*, v.253, 2005.

GARCÍA, A.; ÁLVAREZ S.; RIERA, F.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J., Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes. Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections, *Journal of Food engineering*, v. 74, p. 516 – 522, 2006.

GENG, A.; LIN, H. T.; TAM, Y.; Solvent recovery from edible oil extract using nanofiltration ceramic membranes. In *World conference and exhibition on oil seed and edible, industrial, and specialty oils*, Istanbul: abstracts, p. 17, 2002.

GUBITZ, G.M.; MITTELBACH, M.; TRAB, I M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas L.* *Bioresource technology*, v. 67, p. 73-92, 1999.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processo de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, p. 181, 2006.

HELLER, J. *Physic nut. Jatropha curcas L. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops*. Rome: Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben /International Plant Genetics Resources Institute, 1996.

HERBERT, L. B. S. *Uso de membrana microporosas no tratamento de efluente de um frigorífico de abate de aves*, Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade de Santa Catarina, p.66, 2005.

HILAL, N.; AL-ZOUBI, H.; DARWISH, N.A.; MOHAMMAD, A.W.; ARADI, M.A. A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy, *Desalination*, v. 170, p. 281 – 308, 2004.

HUI, Y.H. Edible oil and fat products: General applications, 5th ed. In Y.H. Hui (Ed.). Bailey's industrial oil and fat products, New York: John Wiley and Sons, 1996.

HWANG, S. T.; KAMMERMEYER, K. Membranes in separations. In M. Cheryan (Ed.), Ultrafiltration and microfiltration handbook. Chicago: Technomic Publ, p. 526, 1998.

IWAMA, A.; Membrane separation process for soybean oil refining and its economic effects Maku (Membr.), p. 99–108, 1986.

JOHNSON, L.A.; LUSAS, E.W. Comparison of alternate solvents for oil extraction. Journal of American Oil Chemists Society, v.60, p.181A–191A, 1983.

KARAJ, S.; MULLER, J. Otimizar a extração do óleo mecânico de *Jatropha curcas* L. sementes com relação a pressionar a capacidade de recuperação de petróleo, e eficiência energética, v. 34, p. 1010-1016, 2011.

KIM, J.; LEE, K.; TAK, T.; Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane, Journal of Membrane Science, v. 205, p. 113-123, 2002.

KIMURA, E. T.; ENERT, D. M.; DODGE, P. W.; Acute toxicology and limits of solvent residue for sixteen organic solvents. Toxicology and Applied Pharmacology, v. 19, p. 699-704, 1971.

KOH, M.Y.; GHAZI, T.I.M. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, p. 2240–2251, 2011.

KORIS, A.; VATAI, G. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration, Desalination, v. 148, p. 149 – 153, 2002.

KOSEOGLU, S.S. Engalgau DE. Membrane applications and research in the edible oil industry: an assessment. J Am Oil Chem Soc, v.67, p. 239, 1990.

KÖSEOĞLU, S.S. Advantages of membrane degumming – real or imagined? *European Journal of Lipid Science Technology*, v. 104, p. 317 – 318, 2002.

KOSEOGLU, S.S.; RHEE, K.C.; LUSAS, E.W.; Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization *J. Membr. Sci.*, v.134, p. 101–108, 1997.

KUK, M. S.; HRON, R. J. SR. Cottonseed extraction with a new solvent system: isohexane and alcohol mixtures. *JAACS*, v. 75, 1998.

LANG, Q.; CHIEN, M.W.; Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies – a practical review, *Talanta*, v. 53, p. 771-782, 2001.

LANÇAS, F. M.; GALHIANE, M.S.; RISSATO, S. R. Supercritical Fluid Extraction of Flumetralin from Tobacco Samples. In: Willians, J.; Clifford, P. (Ed.) *Supercritical Fluid Methods and Protocols*, London: Humana Press, p. 1375-1381, 2000.

LIDE, D.R., *CRC Handbook of chemistry and physics*, 80 a edição, CRC Press, Boca Raton ,1999.

LIN, L.; KÖSEOĞLU, S.; *Membrane Processing of Fats and Oils*, Bailey's Industrial Oil and Fat Products (6<sup>th</sup> edition) John Wiley & Sons, Inc. 2005.

LIN, L.; RHEE, K.C.; KOSEOGLU, S.S; Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization, *J. Memb. Sci.*, v. 134, p.101–108, 1997.

LUSAS, E.W.; WATKINS, L.R; KOSEOGLU, S.S. Isopropyl alcohol to be tested as solvent. *Inform*, p. 970–973, 1991.

MACHADO, D.R.; HASSON, D.; SEMIAT, R. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: Investigation of parameters affecting solvent flux, *Journal of Membrane Science*, v. 163, p. 93 - 102, 1999.

MACHADO, D. R.; HASSON, D.; SEMIAT, R.; Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* v.166, 2000.

MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. Potencial of *J. curcas* seed meal as a protein supplement to livestock feed; constraints to its utilization and possible strategies to overcome constraints. In: GUBITZ, G. M.; MITTELBACK, M.; TRABI, M. (Eds). *Biofuels and industrial products from Jatropha curcas*. Austria: DBV Graz, p. 190-205, 1997.

MAKKAR, H.P.S.; BECKER, K.; SPORER, F.; WINK, M. Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of *Jatropha curcas*. *Food Chemistry*, Oxford, v. 45, n. 8, p. 3152-3157, 1997.

MANJULA, S.; SUBRAMANIAN R.; Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying, and decolorizing edible oils. *Crit Rev Food Sci Nutr*, v.46, p. 569, 2006.

MARENCHINO, R.; PAGLIERO, C.; MATTEA, M., Vegetable oil degumming using inorganic membranes, *Desalination*, v. 200, p. 562 – 564, 2006.

MARSHALL, A. D.; DAUFIN, G.; Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. In *IDF Special Issue 9504 (Ed.)*, Fouling and cleaning in pressure driven membranes process. Brussels: International Dairy Federation, p. 9-19, 1995.

MARTINHO, A.; MATOS, H. A.; GANI, R.; SARUP, B.; YOUNGREEN, W.; Modeling and simulation of vegetable oil processes. *Food and Bioproducts Processing*, p. 87-95, 2008.

MAZID, M. A. Separation and Fractionation of Macromolecular Solutions by Ultrafiltration. *Separation, Science and Technology*, v.15, n.5, 1988.

MEHTA, A.; ZYDNEY, A.L. Permeability and selectivity analysis for ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* v. 249, p. 245–249. 2005.

MELO, J; Separação de mistura de óleo de soja e solventes orgânicos por membranas cerâmicas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões- Campus de Erechim, Erechim, RS, 2013.

MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIÃO, L.M.; FERREIRA, A.G.; Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, v. 77, p. 593–605, 2008.

MOREAU, R.A.; Corn oil, 6th ed. In: Shahidi, F. (Ed.),. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Willey & Sons, New York, v. 2, p. 149–173, 2005.

MULDER, M. Basic Principles of membrane technology. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, Second Edition, 2000.

MURALIDHARA, H.S. Desired membrane features for the 21st century industrial user's perspective. American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting, 1999.

NARAIN, M.; SINGH, B. P. N.; Characteristics of solvent extraction plant and machinery being made in India. Proceedings of the Second National Seminar on Soybean Processing and Utilization, G.B. Pant University of Agriculture and Technology, November 18–19, Pantnagar, India, 1988.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils: degumming by polymeric membranes. Separ Purif Tech, v.22-23, p. 417-422, 2001.

OFORI-BOATENG, C.; TEONG, K.L; JITKANG, L. Comparative exergy analyses of *Jatropha curcas* oil extraction methods: Solvent and mechanical extraction processes. Energy Conversion and Management, v. 55, p. 164-171, 2012.

OKOYE, C.N.; JIANG, J.; HUI, L.Y. Projeto e Desenvolvimento do Ensino Secundário industrial palma controlado fazer do kernel planta Porca vegetal bagaço de Petróleo

parágrafo uma Economia de Energia e Recuperação. J Food Eng, v. 8, p. 578-590, 2008.

OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. *Biomass and Bioenergy*, v. 19, p. 1-15, 2000.

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

PABBY, A.K.; RIZVI, S.S.H.; SASTRE, A.M. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, New York, CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

PEREIRA, C.S.S.; Avaliação de diferentes tecnologias na extração de óleo de pinhão manso, Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Química da Universidade federal rural do rio de janeiro, 2009.

PIOCH, D.; LARGUÈSE, C.; GRAILLE, J.; AJANA, H.; ROUVIERE, J. To ward san efficient membrane based vegetable oils refining. *Industrial Crops and Products*, v. 7. 1998.

QAYOOM, F.; SHUKLA, A. Negative rejection of NaCl in ultrafiltration of aqueous solution of NaCl and KClisodaliteoctahydrate zeolite-clay charged ultrafiltration membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.49. 2010.

QIAN, J.; SHI, H.; YUN, Z. Preparação de biodiesel a Partir de *Jatropha curcas L* de Óleo. Produzido por Duas Fases de Extração de Solvente. *Bioresour Tecno*, v.101, p. 7025-7031, 2010.

RAMAN, L.P.; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N.; Solvent recovery and partial de-acidification of vegetable oils by membrane technology, *Fat/Lipid*, v.1, p. 10–14, 1996.

RIBEIRO, A.P.B.; BEI, N.; GONÇALVES, L.A.G.; PETRUS, J.C.C.; VIOTTO, L.A.; The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using ceramic membrane, *Journal of Food Engineering*, v. 87, p. 514 – 521, 2008.

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

SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBÉ, M.A.; Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology *Fuel*, v. 89, p. 2260–2266, 2010.

SARAVANAN, M.; BHOSLE, B.M.; SUBRAMANIAN, R.; Processing hexane–oil miscella using a nonporous polymeric composite membrane, *Journal of Food Engineering*, v.74, p. 529–535, 2006.

SATYANARAYANA, S. V.; BHATTACHARYA, P. K.; DE, S. Flux decline during ultrafiltration of kraft black liquor using different flow modules: A comparative study. *Separation and Purification Technology*, v. 20, p. 155–167, 2000.

SCHMOOK, B.; SERRALTA-PERAZA, L. *J. curcas*: distribution and uses in the Yucatan Peninsula of Mexico. In: *Biofuels and Industrial Products from Jatropha curcas* (GUBITZ G M; MITTELBAACH M; TRABI M.), p. 53-57, 1997.

SCOTT, K. *Handbook of industrial membranes*. Oxford: Elsevier, 2003.

SEN GUPTA, A.K.; Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration, US Patent 4062882, 1977.

SEN GUPTA, A.K.; Purification process. United States Patent, 4093540, 1978.

SHAHIDI, F., *Bailey's industrial oil and fat products*, 6a edição, v. 5, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.

SHUKLA, R.; CHERYAN, M. Performance of ultrafiltration membranes ethanol-water solutions: effect of membrane conditioning. *Journal of Membrane Science*, v. 198, 2002.

SILITONGA, A.S.; MASJUKI, H.H.; MAHLIA, T.M.I.; ONG, H.C.; ATABANI, A.E.; CHONG, W.T. A global comparative review of biodiesel production from jatropha curcas using different homogeneous acid and alkaline catalysts: Study of physical and chemical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 24, p. 514-533, 2013.

SILVA, C.F. Modelos matemáticos para o processo de transporte de massa na extração de produtos naturais de matrizes sólidas utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico: estudo experimental e teórico. Dissertação (Mestrado) Programa de pós-graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

SIMONE, S.; FIGOLI, A.; CRISCUOLI, A.; CARNEVALE, M.C.; ROSSELLI, A., DRIOLI, E., Preparation of hollow fiber membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD, *Journal of Membrane Science*, v. 364, p. 219 – 232, 2010 .

SINGH, J.; BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of food engineering*, v. 43, p. 75-82, 2000.

SMITH, R.M, Supercritical fluids in separation science—the dreams, the reality and the future, *J. Chromatogr. A*, v. 856, p. 83-115, 1999.

SNAPE, J.B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, *Journal of Food Engineering*, v. 30, p. 1 – 41, 1996.

SOUZA, M.P.; PETRUS, J. C.C; GONÇALVES, L. A. G.; VIOTTO, L. A. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane, *Journal of Food Engineering*, v. 86, p. 557–564, 2008.

STRATHMANN, H. Synthetic membranes and their preparation. In M. C. Porter

(Ed.), Handbook of industrial membrane technology. New Jersey: Noyes Publications, 1990.

SULLIVAN, D.A.; CAMPBELL, B.D.; CONWAY, M.F.; GRIMSBY, F.N.; Isopropanol extraction of oilseeds soybeans and other oil seeds Cotton Gin Oil Mill, v.83, p. 16–18, 1982.

TAPANES, N.C.O.; GOMES ARANDA, D.A.; DE MESQUITA CARNEIRO, J.W.; CEVA, O.A. Antunes, Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction, Fuel v. 87, p. 2286–2295, 2008.

TAYLOR, L. T. Supercritical Fluid Extraction, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1996.

TRES, M. V; MOHR, S.; CORAZZA, M. L.; DI LUCCIO, M; OLIVEIRA, J. V. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membranes processes. Journal of Membrane Science, v. 333. 2009.

TRES, MARCUS VINÍCIUS; DI LUCCIO, MARCO; OLIVEIRA, JOSÉ VLADIMIR. Separação de misturas 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, M.V.; RACOSKI, J.C.; NOVELLO, Z.; MELO, J.R.M.; FERRAZ, HELEN C.; DI LUCCIO, MARCO; OLIVEIRA, JOSÉ VLADIMIR. Separation of soybean oil/n-hexane miscellans 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, v.29. 2012c.

VAN DER BRUGGEN, B.; MANTTARI, M.; NYSTROM, M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. *Separation and Purification Technology*. v. 63. p. 251 – 263. 2008.

VAN DER BRUGGEN, B.; GEENS, J.; VANDECASTEELE, C.; Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane, *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 2511 – 2518, 2002.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; Biodiesel Production Technology, Nacional. Midwest Research Institute (1st ed.) Renewable Energy Laboratory, Colorado 2004.

ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Application*. Marcel Dekker, Inc. 1996.

YAN, Z.H.; FANG, F.; LONG, S.J.; ZHU, L.C.; JUAN, J.C.; Técnica de Óleos extraído de *Jatropha curcas*. *Jiangsu J Agric Sci*, v.21, p. 69-70, 2000.

YANG, X.J.; LIVINGSTON, A.G.; SANTOS, L.F.; Experimental observations of nanofiltration with organic solvents, *Journal of Membrane Science*, v. 190, p. 45 – 55, 2001.

WANG, X.L.; SHANG, W.J.; WANG, D.X.; WU, L.; TU, C.H. Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art. *Desalination*. v. 236, p. 316 – 326. 2007.

WANG, Y.; WANG, X.; LIU, Y.; OU, S.; TAN, Y.; TANG, S.; Refining of biodiesel by ceramic membrane separation *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 422–427, 2009.

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

## **ANEXO A**

### ***Procedimento de limpeza química da membrane fibra oca***

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

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

### **Lavagem pela carcaça:**

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

### **Retrolavagem:**

- Utilizar água microfiltrada ou ultrafiltrada (utilizar o próprio módulo para gerá-la);
- Injetar água pela saída de permeado do módulo;
- Fechar a saída de concentrado do módulo com um plug (BSP 1/2");
- Descartar a água que sairá pela alimentação do módulo.

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

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

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

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

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

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