

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

**Condicionamento de membranas de ultra e nanofiltração e sua
aplicação na dessolventização de *n*-hexano/óleo de macaúba**

**Frederico Marques Penha
Engenheiro de Alimentos**

**Orientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Coorientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio**

**Florianópolis – SC
2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

**CONDICIONAMENTO DE MEMBRANAS DE ULTRA E
NANOFILTRAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA
DESSOLVENTIZAÇÃO DE *n*-HEXANO/ÓLEO DE MACAÚBA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Processos de Separação por Membranas.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Coorientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

FREDERICO MARQUES PENHA
Engenheiro de Alimentos

Florianópolis – SC
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Penha, Frederico Marques

Condicionamento de membranas de ultra e nanofiltração e sua aplicação na dessolventização de n-hexano/óleo de macaúba / Frederico Marques Penha ; orientador, José Carlos Cunha Petrus ; co-orientador, Marco Di Luccio. - Florianópolis, SC, 2013.

144 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Membranas poliméricas. 3. Sistemas não aquosos. 4. Condicionamento de membranas. 5. Dessolventização. I. Petrus, José Carlos Cunha. II. Di Luccio, Marco . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao Henrique e Chanel, essenciais para a conclusão desta etapa, pela paciência, amor e carinho.

Aos meus pais José Penha e Conceição, pelo apoio, dedicação e compreensão.

À toda equipe do LABSEM, pela convivência agradável e divertida, e pelo apoio, braçal ou intelectual. Em especial à Kátia Rezzadori e Mariane Proner, por me receberem de braços abertos, compartilhando comigo todo seu conhecimento.

Aos meus orientadores Prof. Dr. José C.C. Petrus e Prof. Dr. Marco Di Luccio pela orientação, incentivo, confiança e contribuições para este trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos e à Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Prof. Dr. Daniel Walker Tondo da Universidade Federal Tecnológica do Paraná, pelas análises de FTIR e TGA.

Ao Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas análises de ângulo de contato.

Ao Helmuth Navarro e ao Laboratorio de Grasas e Aceites da Universidad de La República – Montevideo/Uruguai, pelas análises do óleo de macaúba.

A CAPES, pela concessão da bolsa.

Aos amigos de longa data, pela amizade à distância e apoio incessante.

À todos aqueles que torceram e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo geral.....	3
1.2. Objetivos específicos.....	3
1.3. Estrutura do documento.....	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Macaúba.....	5
2.1.1. Características botânicas e ambientais.....	5
2.1.2. Composição do fruto.....	7
2.1.3. Potencial econômico	8
2.2. Óleos e gorduras.....	9
2.2.1. Extração de óleos vegetais	10
2.2.2. Óleo de Macaúba	11
2.3. Processos de separação por membranas	12
2.3.1. Ultrafiltração	15
2.3.2. Nanofiltração	16
2.3.3. Caracterização de membranas	17
2.3.4. Membranas em sistemas não aquosos	20
CAPÍTULO 3: PERMEAÇÃO DE SOLVENTES NÃO AQUOSOS ATRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE ULTRAFILTRAÇÃO	29
3.1. Introdução	31
3.2. Material e Métodos.....	32

3.2.1. Membranas	32
3.2.2. Solventes	33
3.2.3. Condicionamento das membranas	33
3.2.4. Ensaio de permeação com o solvente de tratamento	34
3.2.5. Caracterização das membranas	36
3.3. Resultados e Discussão	38
3.4. Conclusões	50
CAPÍTULO 4: INFLUÊNCIA DO TEMPO E DO SOLVENTE NO PRÉ-TRATAMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE ULTRA E NANOFILTRAÇÃO NA PERMEAÇÃO DE N-HEXANO	
4.1. Introdução	55
4.2. Material e métodos	56
4.2.1. Membranas	56
4.2.2. Solventes	58
4.2.3. Condicionamento das membranas	58
4.2.4. Ensaio de permeação com <i>n</i> -hexano	59
4.2.5. Caracterização das membranas	59
4.3. Resultados e discussão	60
4.4. Conclusões	83
CAPÍTULO 5: PERMEAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEO DE MACAÚBA E <i>n</i>-HEXANO POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE	

ULTRA E NANOFILTRAÇÃO SUBMETIDAS A DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS	85
5.1. Introdução	87
5.2. Material e métodos	88
5.2.1. Óleo de Macaúba	88
5.2.2. Caracterização e degomagem do óleo	88
5.2.3. Produção das misturas sintéticas de óleo de macaúba e <i>n</i> -hexano	89
5.2.4. Membranas	90
5.2.5. Solventes	90
5.2.6. Condicionamento das membranas	90
5.2.7. Ensaio de permeação com misturas óleo de macaúba e <i>n</i> -hexano	91
5.3. Resultados e discussão	92
5.3.1. Óleo de macaúba	92
5.3.2. Ensaio de permeação	96
5.4. Conclusões	108
CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Foto de frutos de macaúba.	07
Figura 2	Fluxograma dos pré-tratamentos realizados para os ensaios de permeação do solvente de tratamento.	34
Figura 3	Esquema da célula de permeação.	35
Figura 4	Foto da unidade de filtração.	36
Figura 5	Fluxo permeado de diferentes solventes em função da pressão para a membrana UH004.	38
Figura 6	Fluxo permeado de diferentes solventes em função da pressão para a membrana UP005.	39
Figura 7	Fluxo permeado de diferentes solventes em função da pressão para a membrana UP010.	39
Figura 8	Fluxo permeado de diferentes solventes em função da pressão para a membrana UH050.	40
Figura 9	Fluxos de permeado para as membranas com os diferentes solventes, a 4 bar.	43
Figura 10	Ângulos de contato para as membranas virgens e após permeação com cada um dos solventes de tratamento.	44
Figura 11	Fotomicrografia da membrana UH050 virgem (a) e após tratamento e permeação com etanol (b).	46
Figura 12	Espectros de infravermelho para a membrana UH004 nova e submetida à permeação com os solventes de tratamento.	48
Figura 13	Espectros de infravermelho para a membrana UH004 nova e submetida à permeação com os solventes de tratamento.	49
Figura 14	Fluxograma dos pré-tratamentos realizados para os ensaios de permeação de hexano.	59
Figura 15	Fluxo permeado de hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana UH004: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com iso-propanol.	61

Figura 16	Fluxo permeado de hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana UP005: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com iso-propanol.	62
Figura 17	Fluxo permeado de hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana UP010: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com iso-propanol.	63
Figura 18	Fluxo permeado de hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana UH050: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com iso-propanol.	64
Figura 19	Fluxo permeado de hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana NP010: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com iso-propanol.	65
Figura 20	Ângulo de contato para as membranas virgens e após cada pré-tratamento com etanol.	70
Figura 21	Ângulo de contato para as membranas virgens e após cada pré-tratamento com iso-propanol.	73
Figura 22	Fotomicrografia da seção transversal da membrana UH050 virgem e pré-tratada por imersão durante 12 h em etanol seguidas de 12 h em hexano.	76
Figura 23	Espectros de infravermelho para a membrana UP005 virgem e submetida aos pré-tratamentos com etanol e permeação com hexano.	79
Figura 24	Espectros de infravermelho para a membrana UH050 virgem e submetida aos pré-tratamentos com iso-propanol e	80

	permeação com hexano.	
Figura 25	Termograma para a membrana UH050 nova e após pré-tratamento com 12 h em etanol seguida de 12 h em hexano e permeação com hexano	82
Figura 26	Fluxograma da coleta de amostras de fluxo permeado nos ensaios com misturas óleo de macaúba : hexano.	92
Figura 27	Curva de fluxo permeado vs. tempo para a membrana UH004, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com iso-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo:hexano, respectivamente.	97
Figura 28	Curva de fluxo permeado vs. tempo para a membrana UP005, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com iso-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo:hexano, respectivamente.	98
Figura 29	Curva de fluxo permeado vs. tempo para a membrana UP010, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com iso-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo:hexano, respectivamente.	99
Figura 30	Curva de fluxo permeado vs. tempo para a membrana UH050, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com iso-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo:hexano, respectivamente.	100
Figura 31	Curva de fluxo permeado vs. tempo para a membrana NP010, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com iso-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo:hexano, respectivamente.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição dos frutos da macaúba (g.100 g ⁻¹).	08
Tabela 2	Trabalhos com membranas em sistemas não aquosos.	21
Tabela 3	Trabalhos com recuperação de solventes através do uso de PSM.	23
Tabela 4	Características das membranas utilizadas nos ensaios de filtração (Cap. 3)	33
Tabela 5	Propriedades físico-químicas dos solventes	41
Tabela 6	Permeabilidades de acordo com a membrana e o solvente	43
Tabela 7	Características das membranas utilizadas nos ensaios de filtração (Cap. 4)	57
Tabela 8	Permeabilidades para os diversos pré-tratamentos em cada uma das membranas estudadas.	67
Tabela 9	Pré-tratamentos selecionados para cada membrana para os ensaios de permeação com as misturas óleo de macaúba:hexano.	91
Tabela 10	Valores de acidez encontrados para os óleos de macaúba bruto e degomado.	94
Tabela 11	Valores de índice de peróxido nos óleos de macaúba.	96
Tabela 12	Valores de viscosidade para n-hexano, óleo de	104

macaúba e misturas óleo de macaúba e n-hexano.

Tabela 13 Valores de retenção média para cada condição testada. 107

RESUMO

A macaúba é a palmeira de maior dispersão no Brasil, com frutos de alto teor lipídico e elevada produtividade em relação a outros óleos comestíveis. A partir da macaúba, dois óleos podem ser obtidos: da amêndoa e da polpa, sendo a polpa mais rica em óleo (60 a 70 % em base seca) do que a amêndoa (40 a 50 % em base seca). Ambos são passíveis de uso industrial, como alimento ou cosmético, porém, apresentam sérios problemas de qualidade, relacionados principalmente à colheita, armazenamento dos frutos, extração e processamento dos óleos. A etapa de extração de óleos comestíveis na indústria geralmente é realizada com a utilização de solventes tóxicos, geralmente hexano, ou a combinação destes com processos mecânicos. Para recuperação dos solventes, operações unitárias de alto consumo de energia são utilizadas, porém, com pequenas perdas. Além de implicações econômicas, a recuperação desses solventes gera inconvenientes ambientais, dada a sua toxicidade e de segurança, visto sua inflamabilidade. Neste sentido, o uso de processos de separação por membranas tem sido intensamente estudado nas últimas décadas, com o objetivo de serem combinados às operações tradicionais de dessolventização de óleos. Entretanto, o uso de membranas poliméricas em soluções não aquosas é ainda limitado. Membranas disponíveis comercialmente apresentam amplo caráter hidrofílico e baixa estabilidade frente a solventes orgânicos. Estudos sugerem que o condicionamento das membranas, prévio à permeação, pode prevenir o colapso dos poros da membrana e facilitar a permeação com aumento do fluxo e garantia da integridade estrutural da matriz polimérica. Diversos estudos foram desenvolvidos com membranas de ultrafiltração e nanofiltração, demonstrando bons resultados na degomagem e dessolventização de diversos óleos como soja, algodão e girassol. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do emprego de membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração e nanofiltração (Microdyn-Nadir) na

separação de misturas sintéticas de óleos de macaúba e *n*-hexano. Para isso, as membranas foram avaliadas quanto à permeabilidade frente a diferentes solventes (água, etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano), à influência dos pré-tratamentos no desempenho das membranas na filtração de *n*-hexano. Posteriormente, os melhores resultados de pré-tratamento para cada membrana foram avaliados quanto à retenção de óleo na filtração de misturas sintéticas de óleo de macaúba / *n*-hexano. Ao fim, as membranas foram caracterizadas para verificar possíveis alterações/degradações. A permeação das membranas em estudo com diferentes solventes apresentou fluxos razoáveis, especialmente com etanol e hexano, sugerindo potencial de aplicação industrial. O emprego de diferentes estratégias de pré-tratamentos nas membranas evidencia a possibilidade de aumentar o fluxo permeado, pelo aumento do tempo de contato da membrana com uma sequência de solventes (etanol ou *iso*-propanol seguido de *n*-hexano). Na permeação das misturas de óleo e solvente, embora as membranas apresentem comportamento normal, os fluxos obtidos foram abaixo do esperado. Maiores retenções foram obtidas para as membranas de menor massa molar de corte (> 30 %). Nenhuma alteração significativa na estrutura polimérica da membrana foi evidenciada pelas análises de caracterização realizadas.

Palavras-chave: membranas poliméricas, sistemas não aquosos, dessolventização, óleo de macaúba.

ABSTRACT

The macaúba palm-tree is the greatest dispersion palm in Brazil. It presents high fat content fruits and high productivity, compared to other edible oil. From macaúba fruits, two oil can be obtained: pulp and kernel. The pulp has higher oil content (60 – 70 % in dry basis), compared to the kernel (40 - 50 % dry basis). Both are likely to industrial use as food or cosmetic. However, they present serious quality problems, mainly related to harvest, fruit storage, extraction and processing of oils. Extraction step in edible oil industry is performed with toxic solvents, usually *n*-hexane, or the combination of those with mechanical processes. Solvent recovery is performed using high energy consumption unitary operations, with a few solvent losses. Besides the economical implications, this solvent recovery represents environmental drawbacks, due to its toxicity and flammability. In this sense, the use of membrane technology has been widely studied on the last decades, aiming to be combined with traditional edible oil desolventizing operations. Meanwhile, the use of polymeric membranes with non aqueous solutions is still limited, especially due to commercial polymeric membranes highly hydrophilic character and lack of stability to organic solvents. Several studies suggest that previous membrane conditioning in organic solvent can prevent pore collapsing and facilitate the permeation with flux increase and structural integrity guarantee. Studies performed with ultrafiltration and nanofiltration membranes reported good results in degumming and desolventizing soybean, cotton and sun flower oils. Therefore, the aim of the present work was to evaluate the viability of commercial polymeric ultrafiltration and nanofiltration membranes (Microdyn-Nadir) on the separation of synthetic macaúba oil and *n*-hexane mixtures. Thus, membranes permeability to different solvent (water, ethanol, *iso*-propanol and *n*-hexane) was evaluated as well as the influence of different pretreatment strategies on the performance of *n*-hexane filtration.

At the end, the best results to pretreatment were evaluated in oil retention on macaúba oil / *n*-hexane filtration. Membranes were also characterized to check for possible changes / degradation in their structure. Membrane permeation with different solvents presented reasonable fluxes, especially with ethanol and *n*-hexane, suggesting potential for industrial application. Different pretreatment strategies showed the possibility of enhancing permeate fluxes through the increase of membrane exposure time to a sequence of solvents (ethanol or *iso*-propanol followed by *n*-hexane). For oil and solvent mixtures permeation, although the membranes showed normal behaviour, fluxes obtained were below the expected. Higher oil retentions were presented by the lower molar mass cut-off membranes (> 30 %). No significant changes in polymeric structure were evidenced by the characterization analyses.

Keywords: polymeric membranes, non aqueous systems, desolventizing, macaúba oil.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A macaúba é uma palmeira nativa do Brasil, encontrada nos estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais. Seus frutos são comestíveis, com polpa fibrosa de sabor adocicado. A macaúba apresenta diversas vantagens competitivas em relação às outras palmeiras, como a redução dos riscos de erosão, a recuperação de áreas degradadas, o cultivo por agricultura familiar e a demanda de mão de obra ao longo de todo ano. Além disso, destaca-se ainda pela inexistência de resíduos: a polpa é comestível, do miolo do tronco pode ser feita uma fécula nutritiva, as folhas são forrageiras e têm fibras têxteis que podem ser usadas para fazer redes e linhas de pescar e a madeira é usada em construções rurais.

Da polpa, rica em lipídios, pode ser extraído um óleo de coloração amarela. Cada fruto contém uma semente com uma amêndoa comestível, também de elevado teor lipídico, da qual pode ser retirado um óleo fino semelhante ao de oliva. Ambas, polpa e amêndoa apresentam elevados teores proteicos e óleos com rendimentos médios de 55 % em base seca (CETEC, 1983). Além disso, da torta resultante da extração dos óleos pode ser produzido carvão vegetal, com um poder calorífero maior que o do carvão feito de madeira. Dessa forma, torna-se importante o estudo da obtenção destes óleos vegetais.

Visto a sua alta produtividade (superior a $6000 \text{ L}\cdot\text{ha}^{-1}$), a macaúba apresenta-se no cenário energético como uma alternativa viável para suprir a demanda por óleos vegetais. Este mercado tem apresentado crescimento expressivo nos últimos anos, o que aumenta a demanda por oleaginosas com alta produtividade. Da macaúba pode ser aproveitado principalmente o óleo da polpa, que apresenta semelhanças na composição em ácidos graxos com o óleo de palma, um dos óleos de mais alta qualidade para fins industriais e combustíveis. Já o óleo da amêndoa pode ser destinado para fins alimentícios, cosméticos e produtos de limpeza (DA COSTA et al., 2012).

Matérias primas como a macaúba, com alto teor de óleo, podem ser extraídas por prensagem mecânica. Porém, isso

resultaria numa torta com residuais de até 20 % de óleo. Logo, a maioria dos produtores de óleos vegetais combina este processo com a extração por solventes orgânicos. Contudo, existe o inconveniente da retirada do solvente para que o óleo possa ser consumido e o solvente possa ser reutilizado. Geralmente o solvente escolhido, devido à alta eficiência de extração e disponibilidade, é o *n*-hexano.

A etapa de remoção de solventes é a mais crítica do processo, visto suas implicações econômicas, ambientais e de segurança. Atualmente, a remoção acontece por um processo de destilação e posterior condensação para o reaproveitamento do solvente. No entanto, este procedimento envolve gastos energéticos elevados e eventual perda da qualidade dos óleos devido à necessidade de aquecimento, mesmo que moderado. Estes problemas poderiam ser minimizados com o uso de membranas na dessolventização parcial de misturas de óleos vegetais com solvente. Por estes motivos, muitos estudos recentes na aplicação de membranas à tecnologia de óleos e gorduras têm focado na recuperação de solventes (COUTINHO et al., 2009; KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990).

A tecnologia de membranas, como operação unitária, está largamente difundida na indústria, incluindo o setor de alimentos, onde se apresenta como alternativa aos processos tradicionais de recuperação de solventes e refino na indústria de óleos. As vantagens do uso de membranas estão relacionadas às tecnologias limpas, como o baixo consumo de energia, segurança (sistemas fechados) e eliminação do desperdício de água (OCHOA et al., 2001). Apesar disso, progressos nesse campo são lentos, principalmente devido às membranas comerciais disponíveis serem produzidas principalmente para sistemas aquosos. Em sistemas não aquosos, a falta de estabilidade das membranas e a redução do fluxo de permeado, são alguns dos fatores limitantes à aplicação desta tecnologia e que sugerem a necessidade de mais pesquisas neste campo.

Estudos sugerem que o pré-tratamento de membranas poliméricas pela imersão em solventes orgânicos são fundamentais para o desempenho destas membranas em sistemas

não aquosos. O pré-tratamento poderia prevenir o colapso dos poros das membranas que pode ocorrer durante a permeação desses solventes apolares (KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990) e possibilitar a entrada do solvente em todos os poros da membrana, aumentando o fluxo de permeado (TSUI; CHERYAN, 2004). Além disso, o condicionamento pode alterar as características de polaridade da superfície de membranas de caráter predominantemente hidrofílico, tornando-as mais permeáveis aos solventes orgânicos.

Neste contexto, o presente trabalho se propõe ao estudo da aplicação de membranas de ultra e nanofiltração na dessolventização de misturas de óleo de macaúba e *n*-hexano. Foram testadas quatro membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração e uma de nanofiltração com tamanhos de poro variando de 1 kDa a 50 kDa, submetidas a diferentes pré-tratamentos, no intuito de aumentar o fluxo de solvente permeado, mantendo-se a retenção do óleo pela membrana.

1.1. Objetivo geral

Estudar o condicionamento de membranas de ultra e nanofiltração utilizando solventes orgânicos, e o desempenho destas membranas na separação de misturas sintéticas de *n*-hexano / óleo de macaúba.

1.2. Objetivos específicos

- a) Estudar o desempenho das membranas em função de diferentes pré-tratamentos com solventes orgânicos.
- b) Avaliar os fluxos e a permeabilidade de membranas comerciais de ultra e nanofiltração ao *n*-hexano em diferentes condições.
- c) Estudar o efeito das condições de processo e do condicionamento sobre o fluxo de permeado e rejeição ao óleo para as membranas comerciais.

- d) Caracterizar as membranas utilizadas no processo para avaliação da incrustação e degradação.

1.3. Estrutura do documento

Este trabalho encontra-se organizado da seguinte forma: o Capítulo 1, como já visto, apresenta a introdução e objetivos da presente dissertação de mestrado. No Capítulo 2 está apresentada a revisão bibliográfica a respeito da matéria-prima utilizada, óleos e gorduras, técnicas de extração de óleos vegetais, processos de separação por membranas com ênfase em ultrafiltração e nanofiltração e uso de membranas em sistemas não aquosos. Os Capítulos 3, 4 e 5 apresentam, os resultados produzidos nesta dissertação, sendo que: o Capítulo 3 refere-se à permeação de solventes não aquosos através de membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração; o Capítulo 4 descreve a influência do tempo e do solvente no pré-tratamento de membranas poliméricas comerciais de ultra e nanofiltração na permeação de *n*-hexano; e o Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos na permeação de misturas de óleo de macaúba e *n*-hexano através de membranas poliméricas comerciais de ultra e nanofiltração expostas a diferentes pré-tratamentos. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as considerações finais.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Macaúba

A macaúba pertence à família Arecaceae, antes denominada Palmae, ou a família das palmeiras, as quais possuem ampla distribuição nas Américas do Sul e Central. No Brasil, a macaúba encontra-se espalhada pelas regiões de cerrado, mais especificamente nos estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais, sendo considerada a palmeira de maior dispersão do país (BORA; ROCHA, 2004; LORENZI, 2006). Esta palmeira pode ser também encontrada em matas desde o México até o Paraguai. (RAMOS, 2010).

O nome popular varia conforme a região: mbocayá na Argentina; totaí na Bolívia; corozo na Colômbia e Venezuela; e bocaiúva, chiclete-de-baiano, coco-baboso, coco-balão, coco-de-catarro, coco-de-espinho, macacauba, macaiba, macaibeira, macajuba, macaúba, macaúva, mucaia, mucaja e mucajaba no Brasil (AMARAL, 2007; LORENZI, 2006).

2.1.1. Características botânicas e ambientais

Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart. é uma palmeira nativa das florestas tropicais que atinge de 10 a 15 metros de altura, 20 a 30 centímetros de diâmetro e cuja região de nós apresenta-se coberta por espinhos escuros e pontiagudos com cerca de 10 centímetros de comprimento. As folhas verdes são compostas por diversos folíolos (cerca de 130 de cada lado) e espinhos na região central. Apresentam-se ordenadas em diferente planos e dão à copa da palmeira um aspecto plumoso (LORENZI, 2006; AMARAL, 2007; MIRANDA et al., 2001). O

termo *Acrocomia* deriva do grego: *akron* significa uma e *kome* significa cabeleira; o que pode ser relacionado com a disposição das folhas em formato de coroa (HENDERSON et al., 1995).

Segundo Teixeira (1996), a principal diferença entre as espécies *Acrocomia intumescens*, *Acrocomia totai* e *Acrocomia aculeata* está na presença de espinhos nas duas últimas, sendo maior a quantidade na espécie *Acrocomia aculeata* do que na *Acrocomia totai*. A espécie *Acrocomia intumescens* não apresenta espinhos e possui uma forma arredondada no tronco, que lembra uma barriga. A palmeira da macaúba habita áreas abertas e com alta incidência solar e adapta-se a solos arenosos e com baixo índice hídrico (LORENZI, 2006).

As flores nascem em inflorescências em espádice (flores pequenas apinhadas sobre um mesmo eixo central espesso e carnudo, lembrando uma espiga), com coloração amarelo claro, sendo que ambos os sexos nascem em uma mesma inflorescência. A Figura 1 apresenta o aspecto dos frutos de macaúba. Estes são esféricos ou ligeiramente achatados com diâmetro entre 2,5 a 5,0 centímetros. O epicarpo (casca) rompe-se facilmente quando maduro. O mesocarpo (polpa) é fibroso, mucilaginoso e de sabor adocicado, rico em glicérides, de coloração amarelo ou esbranquiçado, comestível. Cada fruto contém, geralmente, uma semente envolvida por endocarpo duro e escuro com aproximadamente 3 milímetros de espessura. A amêndoa é comestível e possui elevado teor lipídico. Seus frutos integram a dieta de animais como antas, capivaras, emas e araras, os quais também são responsáveis pela dispersão das sementes, o que faz com que a palmeira possua grande interação com a fauna local (LORENZI, 2006). A frutificação ocorre durante o ano inteiro, mas os frutos amadurecem principalmente entre setembro e janeiro (FARIA, 2010).

Figura 1: Foto de frutos e palmeira de macaúba.



Fonte: Ateliê Macaúba (2012).

2.1.2. Composição do fruto

A composição dos frutos da macaúba é bastante variável, devido a diversos fatores. O primeiro fator está ligado à colheita do fruto que, ao amadurecer, se solta do cacho e cai. No chão, a polpa é atacada por microrganismos e sofre deterioração, e isso altera as proporções mássicas entre as diversas partes do fruto. Outro fator é o tempo que decorre entre a colheita do fruto e a análise. Além desses, a diferença de variedades e de grau de maturação também pode influir nas medidas (AMARAL, 2007).

A Tabela 1 apresenta dados percentuais médios para a composição dos frutos em massa (casca, polpa, endocarpo e amêndoa) segundo alguns autores. De acordo com Cetec (1983), os frutos pesam de 21,2 a 44,0 g. A umidade média dos frutos gira em torno de 33,0-36,5% (AMARAL, 2007).

Tabela 1: Composição dos frutos da macaúba (g.100 g⁻¹).

Variável	Cetec (1983)	Faria (2010)
Casca	24,1	20,0
Polpa	39,6	40,0
Endocarpo (castanha e amêndoa)	29,0	33,0
Amêndoa	7,3	7,0

Segundo estudos realizados por Hiane et al. (2006), as amêndoas apresentaram alto teor de lipídeos (51,7%), proteínas (17,6%), sendo treonina e lisina os aminoácidos presentes em maior quantidade, e fibras (15,8%). Além disso, possuem elevados teores de cálcio, fósforo e manganês.

2.1.3. Potencial econômico

Segundo Lorenzi (2006), dado o extenso aproveitamento da macaúba, seja óleo (20-30%), farinha comestível (5%), torta forrageira (35%) ou combustível de alto poder calórico (35%), esta apresenta potencial para se tornar a palmeira oleaginosa mais importante comercialmente no país.

A macaúba representa uma grande fonte de óleo vegetal com potencial para produção de biodiesel, principalmente por ser uma espécie endêmica e perene que excede 50 anos de viabilidade econômica, de alta produtividade, fácil extração e baixo custo de produção (FORTES; BAUGH, 1999; LLERAS; CORADIN, 1988). Segundo Rezende (2009), alguns projetos vêm sendo implantados no país no sentido de incentivar o plantio de oleaginosas para a produção de biodiesel, o que favorece o pequeno agricultor.

Outros usos para o óleo da macaúba incluem óleo de cozinha, produção de sabão, hidratante capilar e laxante caseiro (LORENZI, 2006). Segundo Ramos (2008) uma importante alternativa econômica é a revitalização do uso do óleo de macaúba como óleo de cozinha, dada a semelhança de suas propriedades com o azeite de oliva. O óleo da amêndoa pode também ser comercializado como lubrificante ou ainda como substituto das gorduras hidrogenadas (HIANE et al., 2005). O farelo da amêndoa, subproduto da extração do óleo, tem considerável teor de proteínas e por isso é viável como componente de rações animais (SILVA, 2009).

Além disso, existe potencial alimentício, principalmente para a polpa e a farinha de macaúba, que podem ser utilizadas em vitaminas, sorvetes, bolos e pães agregando valor nutritivo, principalmente cálcio e potássio (LORENZI, 2006). Segundo Hiane e Penteadó (1989), em frutos maduros de macaúba há alta concentração de β -caroteno, o que deveria encorajar ainda mais a produção em escala comercial. Ramos et al. (2008), alegam que a biodisponibilidade do β -caroteno existente na polpa da macaúba é maior do que do β -caroteno puro. Por ser precursor da vitamina A, o uso dos derivados de macaúba na merenda escolar seria útil para auxiliar na redução da desnutrição por micronutrientes (FARIA, 2010). Apesar disso, o processamento, caseiro e/ou em nível industrial, leva à degradação de carotenoides, comprometendo o seu teor em relação ao do produto *in natura* (HIANE et al., 2003). Ainda, o óleo do coco da macaúba pode atingir valores de ácidos graxos livres superiores a 30% em poucas semanas após a colheita, o que faz com que a qualidade do óleo comercializado atualmente no cerrado brasileiro seja baixa (MARIANO et al., 2008).

2.2. Óleos e gorduras

Óleos e gorduras são ésteres de ácidos graxos formados por três ácidos carboxílicos de cadeia longa ligados a uma molécula de glicerol que formam um triacilglicerol (TAG) ou

triglicerídeos, como são também conhecidos. As cadeias de ácidos graxos geralmente não são ramificadas e apresentam um número de átomos de carbono entre 12 e 24 átomos. Existem mais de 100 tipos de ácidos graxos identificados. O ácido palmítico e esteárico são os ácidos saturados mais abundantes na natureza, e o ácido oleico, linoleico e linolênico são os insaturados mais presentes. Quanto maior o número de insaturações existentes nos ácidos que compõem o óleo, mais baixo é o seu ponto de fusão (MCMURRY, 2000).

O termo gordura é conferido a um éster de glicerol que se apresenta sólido ou semissólido à temperatura ambiente, e o termo óleo, a um líquido. A maioria dos glicerídeos naturais deriva de dois ou três ácidos carboxílicos diferentes. Quando estes são relativamente insaturados, ou seja, quando possuem duplas ligações carbono-carbono, o glicerídeo é um óleo. Quando os ácidos são relativamente saturados (poucas ou nenhuma dupla ligação) o glicerídeo é uma gordura. Óleos vegetais podem ser convertidos em gorduras vegetais semissólidas por hidrogenação, que reduz o número de duplas ligações no carboxilato dos glicerídeos (RUSSEL, 1994).

A maioria das palmeiras usadas como alimento é fonte de óleos vegetais. Algumas apresentam teores elevados de óleo na polpa do fruto, outras na semente e outras em ambos. Em relação ao óleo da polpa, a tendência é que sejam ricos em ácido oleico (monoinsaturado) e/ou palmítico (saturado). Já o óleo da semente tende a ser rico em ácido láurico (saturado) (SILVA, 2009).

2.2.1. Extração de óleos vegetais

Os métodos tradicionais de extração de óleos a partir de sementes vegetais são a prensagem (hidráulica por batelada ou mecânica contínua) e a extração com solventes, ou a combinação de ambos (PIGHNELLI, 2008; SILVA, 2009; ONOREVOLI, 2012).

Contudo, ambos os métodos apresentam limitações. A extração mecânica, por exemplo, tem sua aplicação dificultada

em sementes com baixos teores de óleo, como a soja. Além disso, as temperaturas mais elevadas utilizadas durante a prensagem podem prejudicar a qualidade do óleo extraído e da torta residual (RUSSIN et al., 2011). Segundo Kassing et al. (2010), matérias-primas vegetais com altos teores de óleo podem ser extraídas por prensagem seguida de centrifugação, o que se revela mais econômico do que a extração por solventes. Porém, o maior rendimento ainda deixaria um resíduo de 5% em massa de óleo na torta, sendo mais comum um residual de 15 a 20% em massa de óleo, se o aquecimento da torta pela prensa for evitado. A extração com uso de solventes orgânicos envolve, normalmente, *n*-hexano comercial. Dessa forma, o resultado obtido da extração é uma mistura de óleo e *n*-hexano de 20 a 30 % (m/m) de óleo, a qual atravessa um processo complexo de destilação e condensação para remoção e recuperação do solvente. Este processo visa tornar o óleo próprio para consumo e o solvente próprio para reuso (PAGLIERO et al., 2011; RUSSIN et al., 2011). A popularidade do *n*-hexano é devida à sua alta eficiência de extração e disponibilidade comercial. Porém, este apresenta diversos problemas econômicos (flutuação de preços do mercado de combustíveis fósseis), ambientais (danos à saúde e poluição) e de segurança (inflamável) (RUSSIN et al., 2011).

2.2.2. Óleo de Macaúba

A macaúba apresenta-se como matéria-prima promissora para a produção de óleos vegetais, visto a sua elevada produtividade em relação a outros óleos comercializados, como o óleo de soja. A partir da macaúba, dois óleos podem ser obtidos: o óleo da amêndoa e o óleo da polpa. Os teores de óleo são ligeiramente maiores na polpa (60% a 70% em base seca), em relação à amêndoa (40 a 50% em base seca) (FARIA, 2010; LORENZI, 2006; SZPIZ et al., 1989).

O óleo obtido da amêndoa possui um leve tom amarelado, é mais nobre, tem maior valor agregado e é passível de utilização na indústria cosmética e de alimentos. Apresenta-se fino e

transparente, e representa em torno de 15% do total de óleo da planta. É rico em ácido láurico (40 a 45%) e palmítico (10 a 15%) (FARIA, 2010). Já o óleo da polpa possui coloração alaranjada devido à presença de carotenoides e acidez mais elevada (CIPRIANO, 2006). É rico em ácido oleico (53 a 55%), entre outros ácidos graxos insaturados e, por dificuldades relacionadas à colheita e ao processamento, apresenta-se com acidez muito elevada, o que restringe seu uso como alimento (SILVA, 2009). Apesar disso, este óleo tem boas características para o processamento industrial, embora apresente sérios problemas de perda de qualidade com o armazenamento (FARIA, 2010).

Estudos de Hiane et al. (2005) sobre o óleo da amêndoa da macaúba mostraram que 42,5% do óleo é composto por ácidos graxos monoinsaturados e 49,7% por ácidos graxos saturados, sendo os ácidos oleico (40,2%), láurico (13%) e palmítico (12,6%) os principais, além de um alto teor de ácido linolênico (1,9%) em comparação com os óleos de girassol (1%) e de oliva (0,5%). Lago et al. (1991) verificaram, por cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência, que os principais ácidos graxos encontrados no óleo da amêndoa foram o láurico (38,2%), oleico (28,2%) e caprílico (11,9%). De acordo com Lima (2005), os valores discrepantes podem ter origem em diversas causas, pois desde a colheita dos frutos à extração do óleo podem ocorrer deteriorações pela umidade, formas de armazenamento e maturação dos frutos.

2.3. Processos de separação por membranas

De acordo com definição da Sociedade Europeia de Membranas, membranas são essencialmente barreiras, que separam duas fases e restringem ou permitem o transporte de compostos de maneira seletiva. São permeáveis e possibilitam a separação de componentes com a aplicação de uma força motriz (gradiente de pressão, concentração ou potencial elétrico). Basicamente, consistem de camadas finas que podem ser

sintetizadas a partir de material inorgânico (cerâmica ou metais) ou orgânico (polímeros), em duas geometrias principais: cilíndricas ou planas (CHEN et al., 2006).

O desempenho de uma membrana pode ser influenciado por sua composição química, temperatura, pressão, fluxo de alimentação e por interações entre componentes da alimentação e a superfície das membranas (COUTINHO et al., 2009). Alguns parâmetros básicos são requeridos para o processo de separação por membranas (PSM), como elevado fluxo, boa estabilidade mecânica e boa seletividade para as substâncias que se deseja separar. A alta seletividade está geralmente relacionada a propriedades da membrana, como o tamanho de poro, resistência hidráulica e baixa permeabilidade. Uma boa membrana deve apresentar uma estreita distribuição de tamanho de poros e alta porosidade em uma fina camada do material (CHEN et al., 2006).

De acordo com o tamanho dos poros, os processos de separação por membrana podem ser classificados em microfiltração (MF, 100 nm a 2 μ m), ultrafiltração (UF, 2 a 100 nm), nanofiltração (NF, 1 a 2 nm) e osmose inversa (OI, menor que 1 nm) (KHULBE et al., 2008). As pressões são ajustadas de acordo com o processo: MF, menores que 2 bar; UF, 1-10 bar; NF, 5-35 bar; e OR, 15-150 bar (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Em um sistema de filtração convencional (*dead-end*), o fluxo de alimentação do fluido é perpendicular à superfície da membrana, tal que o soluto se deposita nela, o que requer interrupções periódicas no processo para limpeza ou substituição da membrana. Na filtração tangencial, o fluxo de alimentação é paralelo à superfície da membrana, dessa forma, o soluto que tende a acumular na superfície da membrana é arrastado devido à velocidade de alimentação, tornando o processo mais eficiente (PAULSON; WILSON; SPATZ, 1984).

Os principais problemas relacionados aos PSM são a polarização por concentração, a formação da camada gel e a incrustação (*fouling*). A polarização por concentração ocorre pelo acúmulo de materiais rejeitados pela membrana na sua superfície. Com o aumento da concentração de materiais nessa região, a

concentração de saturação do soluto pode ser atingida, podendo ocorrer a precipitação ou gelificação, dependendo do soluto envolvido. Os efeitos desses fenômenos se tornam visíveis por provocarem declínio do fluxo de permeado ao longo do tempo, à pressão constante. A deposição de materiais na superfície da membrana cria uma camada adicional de resistência à permeação que funciona como uma segunda membrana. A velocidade de formação da camada gel varia de acordo com as condições hidrodinâmicas do processo e do tamanho e forma das partículas do soluto em relação ao tamanho e distribuição dos poros da membrana. Já a incrustação é resultado de interações químicas entre a membrana e os diversos solutos presentes na solução de alimentação, que adsorvem dentro dos poros ou na superfície da membrana. Este processo é bem lento e praticamente constante, porém, irreversível (COUTINHO et al., 2009). A incrustação também pode ser responsável por um aumento no consumo de energia, visto que diferença de pressão aplicada entre a alimentação e o permeado pode aumentar substancialmente. Além disso, esta também reduz a vida útil da membrana (CHEN et al., 2006).

Do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser classificadas como porosas ou densas. As primeiras apresentam poros fixos e o transporte de permeado ocorre preferencialmente na fase fluida contínua que preenche os poros da membrana. Já as membranas densas não possuem poros, sendo sua seletividade determinada pela interação material do polímero e a alimentação. Neste caso, os mecanismos de transporte envolvem dissolução do fluido na membrana e difusão de solutos através deste (COUTINHO, 2009; MULDER, 2000). Ainda, com relação à estrutura física, as membranas podem ser simétricas ou assimétricas, o que se refere à uniformidade do tamanho de poros apresentada pelas simétricas, se vistos pela seção transversal, enquanto as assimétricas apresentam poros geralmente maiores, quanto maior a distância da superfície de contato com o fluido (CHERYAN, 1998). No entanto, em membranas com tamanho de poros pequenos, como na faixa inferior da UF e na NF, outros mecanismos podem ocorrer, como efeitos de capilaridade e

exclusão de Donnan, para o caso de membranas com cargas superficiais como as de NF (HILAL et al., 2004).

2.3.1. Ultrafiltração

As membranas de ultrafiltração são comumente utilizadas para separar ou concentrar componentes de uma solução ou mistura. Componentes típicos são açúcares, biomoléculas, polímeros e partículas coloidais. Membranas de UF apresentam tamanhos de poro aproximadamente de 0,001 a 0,1 μm (CHEN et al., 2006).

A maior parte das membranas comerciais de UF é feita de materiais poliméricos como polisulfona (PS), poliétersulfona (PES), polipropileno (PP), nylon, poli(cloreto de polivinila) (PVC), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e acetato de celulose (CA). Membranas inorgânicas de materiais cerâmicos também são comercializadas por diversos fabricantes (MULDER, 2000).

Devido à habilidade das membranas de UF em reter macromoléculas, estas são mais comumente caracterizadas por sua massa molecular de corte (MWCO – *Molecular Weight Cut-Off*), do que pelo tamanho dos poros. O conceito de MWCO, expresso em Daltons (unidade de massa molecular), é a medida da retenção característica de uma membrana a um dado soluto macromolecular. Assim, espera-se ação de barreira para compostos ou moléculas com massa molecular que excedam a MWCO. No entanto, o valor é apenas uma referência, pois solutos de mesma massa molar podem apresentar tamanhos distintos dependendo da composição, pH e força iônica da solução. MWCO típicos para membranas de UF variam entre os autores: 300-500 kDa (CHEN et al., 2006); 10-1000 kDa (KALBASI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007).

Aplicações da UF podem ser encontradas em diversos campos, como a indústria química, de alimentos, metalúrgica, de papel, têxtil, couro e farmacêutica (JÖNSSON; TRÄGARDH, 1990). Dentre as aplicações em alimentos, pode-se citar a indústria de laticínios, para produção de queijos (ERDEM;

YUKSEL 2005; GOVINDASAMY-LUCEY et al., 2011); recuperação de proteínas do soro do leite (BALDASSO; BARROS; TESSARO, 2011); a recuperação de amido, proteínas e compostos funcionais de vegetais como a soja e a batata (BENEDETTI et al., 2013); a concentração e separação de derivados de ovo (WAN; LU; CUI, 2006); pasteurização a frio (REZZADORI et al., 2013); a clarificação de sucos e bebidas alcoólicas (SEVERO et al., 2007; ECHAVARRÍA et al., 2012); e tratamento e purificação de água (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Além destas aplicações em sistemas aquosos, pesquisas têm sido realizadas em sistemas não aquosos para uso, por exemplo, no refino de óleos vegetais (PAGLIERO et al., 2007; SOUZA et al., 2008; MANJULA; NABETANI; SUBRAMANIAN, 2011), extração de aromas (WALHA et al., 2011), recuperação de solventes (RIBEIRO et al., 2006; COUTINHO et al., 2009; ARAKI et al., 2010; TRES et al., 2010; DARVISHMANESH et al., 2011; RUSSIN et al., 2011; TEELA; HUBER; FORD, 2011) e produção de biodiesel (TEELLA et al., 2011).

2.3.2. Nanofiltração

As membranas de nanofiltração são utilizadas em processos nos quais se deseja altas remoções de matéria orgânica e baixas retenções de matéria inorgânica. São muitas vezes caracterizadas como OI “aberta”, OI/UF intermediária, OI seletiva ou UF “fechada”. Podem ser utilizadas para concentrar açúcares, sais polivalentes, bactérias, proteínas, corantes e outros compostos que possuam massas moleculares maiores que 1000 Da e também no abrandamento de água, pela remoção de sais de cálcio e magnésio.

Alguns autores consideram as membranas de NF como parcialmente porosas. Porém, a maioria delas possui estrutura porosa muito fechada e sendo assim, a transferência de massa

através da membrana ocorre também por solubilização-difusão, além do escoamento convectivo. Por este motivo, essas membranas apresentam seletividade diferenciada a íons em solução: preferencialmente permeiam íons monovalentes como o Na^+ , K^+ , Cl^- , em detrimento dos íons polivalentes, como o Mg^{++} e o Fe^{+++} . Dependendo das propriedades dos polímeros, podem se apresentar com características neutras, aniônicas e catiônicas. Logo, a retenção de determinados íons dependerá de sua carga e de sua intensidade e por isso, a afinidade física e química entre o polímero da membrana e o soluto é de fundamental importância na separação (SCHAEP et al., 1998, HILAL et al., 2004).

Além das aplicações já conhecidas em sistemas aquosos, várias aplicações foram desenvolvidas utilizando membranas de NF em sistemas não aquosos. Dentre estas, pode-se citar o refino de óleos vegetais (ARORA et al., 2006; DARVISHMANESH et al., 2011), a extração de aromas (PESHEV et al., 2011) e a concentração e purificação de biodiesel (OTHMAN et al., 2010).

2.3.3. Caracterização de membranas

2.3.3.1. Ângulo de contato

Este método consiste em depositar uma gota de líquido (em geral, água) na superfície da membrana. A molhabilidade da superfície é então caracterizada pelo ângulo formado entre a superfície do sólido e a tangente do ponto de contato com a superfície do líquido. O ângulo de contato é obtido diretamente de uma imagem de vídeo da gota depositada no sólido. O sólido é considerado mais molhável pelo líquido (hidrofílico, se o líquido for água) se o ângulo varia de 0° a 90° e menos molhável (ou mais hidrofóbico) se o ângulo formado é maior que 90° (DRIOLI; GIORNO, 2010).

2.3.3.2. FTIR

A espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier é uma poderosa ferramenta de análise na caracterização e identificação de moléculas orgânicas. É a técnica de espectroscopia mais utilizada para determinar características de membranas novas ou modificadas. Esta técnica permite a identificação de grupos funcionais presentes na amostra. Durante as análises de refletância atenuada (ATR), as amostras são mantidas em contato com um cristal, permitindo a refletância interna total. A refletância interna dos raios infravermelhos no cristal cria uma onda que, a cada reflexão, continua através da superfície do cristal e penetra na amostra. A profundidade da penetração depende do comprimento de onda, do ângulo de incidência do feixe sobre o cristal e da natureza do cristal. Os espectros são obtidos em curvas de transmitância versus comprimento de onda e apresentam picos de absorção característicos para cada grupo funcional presente na superfície da membrana (DRIOLI; GIORNO, 2010).

Dessa forma, é possível caracterizar modificações na superfície das membranas expostas à ação de solventes orgânicos, pela comparação das bandas características da membrana base com as bandas das membranas usadas. Assim, nota-se o desaparecimento e ou surgimento de novos grupos funcionais, que podem estar relacionados à modificação da membrana e à alteração de características como hidrofiliicidade/hidrofobicidade.

2.3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)

A microscopia eletrônica é baseada em interações entre elétrons e uma amostra de material. Um feixe monocromático muito fino de elétrons é produzido focalizando (usando lentes magnéticas) os elétrons produzidos por fontes tais como um filamento de tungstênio em vácuo profundo. O feixe varre a

superfície das amostras, causando interações que conduzem à emissão de ondas.

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a incidência de elétrons excita a camada da superfície da amostra, provocando a emissão de elétrons secundários. Os elétrons secundários são emitidos por átomos das espécies da superfície. Estes elétrons, que produzem zonas mais claras na imagem, são mais frequentemente emitidos pelas partes mais superficiais da amostra, fazendo com que as partes mais profundas apareçam escuras, formando assim a imagem. Como uma variação do MEV, a Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo é um tipo de MEV acrescido de um cátodo de emissão de campo no canhão de elétrons, que promove feixes estreitos de sondagem, tanto em elétrons com baixas quanto altas energizações. Para aplicações que exigem a maior ampliação possível, os resultados do MEV com emissão de campo apresentam melhor resolução espacial e minimização do carregamento e dos danos causados às amostras (DRIOLI; GIORNO, 2010).

2.3.3.4. Análise Térmica - Termogravimetria (TGA)

As análises térmicas são um grupo de técnicas nas quais propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são mensurados, enquanto a amostra é submetida a uma variação de temperatura pré-estabelecida (MACKENZIE, 1979).

O equipamento consiste de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. As curvas de termogravimetria (TGA) fornecem informações sobre a variação da massa em função do tempo e / ou temperatura, em determinadas condições atmosféricas, em geral, inerte (N₂). A partir destas curvas, obtêm-se informações relativas à composição e à estabilidade térmica da amostra e do resíduo formado, bem como averiguar a formação de produtos intermediários (SILVA et al., 2007). A técnica também permite a

visualização da perda de materiais voláteis (como a umidade ou água adsorvida).

Através da primeira derivada da curva de perda de massa (DTG), característica na curva de TGA, variações de massa são substituídas por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações visualmente mais acessíveis e com melhor resolução (WENDLANDT, 1986; SILVA et al., 2007).

A TGA fornece informações que podem ser utilizadas na seleção e verificação da adaptabilidade de materiais para aplicações específicas, previsão de desempenho e, conseqüentemente, a necessidade de melhorias na qualidade do material. No presente estudo essa análise pode fornecer informações sobre a estabilidade térmica das membranas submetidas à sistemas não aquosos.

2.3.4. Membranas em sistemas não aquosos

O uso de PSM em soluções não aquosas começou a ser estudado mais intensamente na década de 90, porém, ainda hoje, poucas membranas estáveis a solventes são fabricadas e comercializadas (CHERYAN, 2005; RAFFO et al., 2009; SILVA et al., 2010). Estes processos já estão bem estabelecidos para purificação de água a partir de soluções com diversos componentes orgânicos e inorgânicos, porém, sua aplicação também em sistemas não aquosos promoveria reduções energéticas consideráveis além da possibilidade de acoplar a membrana a outras operações unitárias (BHANUSHALI et al., 2001). Nas Tabelas 2 e 3, são apresentados estudos com diferentes membranas, em sistemas não aquosos e para recuperação de solventes, respectivamente.

Tabela 2: Trabalhos com membranas em sistemas não aquosos.

Linha de pesquisa	Autores
Refino de óleos vegetais	Manjula; Nabetani; Subramanian, 2011; Devinder; Rezac; Pfroom, 2008; Souza et al., 2008; Pagliero et al., 2007; Arora et al., 2006; Ribeiro et al., 2008; García et al., 2006; Koris; Vatai, 2002; Zwijnenberg et al., 2001.
Extração de aromas	Peshev et al., 2011; Walha, 2011; Bocquet et al., 2006.
Recuperação de solventes	Darvishmanesh et al., 2011; Russin et al., 2011; Teela ; Huber ; Ford, 2011; Araki et al., 2010; Tres et al., 2010; Coutinho et al., 2009; Tarleton et al, 2005; Ribeiro et al., 2006; Saravanan ; Bhosle ; Subramanian, 2006; Kwiatkowski ; Cheryan, 2005; Subramanian et al., 2004 ; Van der Bruggen; Geens; Vandecasteele, 2002.
Produção de biodiesel	Othman et al., 2010.

Parâmetros importantes quando se trata de PSM em sistemas não aquosos são a resistência do material da membrana aos solventes, além de fluxos de solvente e coeficientes de rejeição razoáveis. Dessa forma, a seleção de membranas adequadas deve ser realizada para cada tipo de processo (BHANUSHALI et al., 2001). Além disso, o fluxo de solvente

através da membrana depende em grande parte das propriedades do solvente utilizado, especialmente a polaridade: quanto menor a tensão superficial, menor a polaridade do solvente, menor o fluxo de solvente em membranas hidrofílicas e maior o fluxo em membranas hidrofóbicas (VAN DER BRUGGEN et al., 2001).

Uma vez que a maioria das membranas comerciais é produzida para utilização em sistemas aquosos, os baixos fluxos em sistemas não aquosos ou a baixa resistência a solventes orgânicos podem ser fatores limitantes para o uso da tecnologia, o que faz com que seja necessária a aplicação de condicionamentos, ou pré-tratamentos, nas membranas. Segundo Yang et al. (2001), a massa molar de corte (MWCO) determinada pelo fabricante, em membranas poliméricas, apenas prediz a rejeição de solutos em soluções aquosas. A retenção de solutos em solventes orgânicos é imprevisível e dependente do solvente utilizado, já que o mecanismo de transporte de massa depende fortemente da interação entre o solvente e a matriz polimérica. Ainda segundo os mesmos autores, estes mecanismos ainda não estão completamente elucidados e não existe, até então, um protocolo universal para a determinação da MWCO em sistemas aquosos.

Tabela 3: Trabalhos em recuperação de solventes com o uso de PSM.

Óleo	Membrana	Material	Autores
Soja	UF	PVDF	Araki et al., 2010
Soja	OI, NF, UF	TF (PA, PS)	Ribeiro et al., 2006
Arroz, Soja	OI	TF	Saravanan; Bhosle; Subramanian, 2006
Milho	NF	TF	Kwiatkowski; Cheryan, 2005
Oliva	NF	TF	Darvishmanesh et al., 2011
Soja	UF	TF (PA, PS, PES)	Tres et al., 2010
Soja	NF	PVDF, PDMS, CA	Firman et al., 2013
Biodiesel	OI, NF	PA, CA	Teela; Huber; Ford, 2011

CA – Acetato de celulose; PA – Poliamida; PS – Polissulfona; PES – Poliétersulfona; PVDF – Fluoreto de polivinilideno; PDMS – Dimetilpolisiloxano; TF – Thin Film. UF – Ultrafiltração; NF – Nanofiltração; OI – Osmose Inversa.

Os materiais mais utilizados na fabricação de membranas poliméricas incluem poliamidas aromáticas, polissulfona, acetato de celulose, e seus derivados. Um dos polímeros mais utilizados na fabricação de membranas poliméricas é a polissulfona, a qual apresenta um alto controle do tamanho e distribuição de tamanho de poros e potencial para aplicação em uma vasta gama de processos de filtração. A poliétersulfona também é amplamente usada na preparação de membranas e apresenta elevada resistência térmica, mecânica e química. Além disso, é um polímero essencialmente amorfo e que contém 95 % ou mais de regiões não cristalinas. Devido à sua estrutura amorfa, a poliétersulfona pode sofrer ruptura devido à tensão causada por solventes orgânicos severos como cetonas e ésteres (ARAKI et al., 2010). Estes materiais possuem sítios hidrofílicos e hidrofóbicos em sua estrutura, sendo que a permeação de água é facilitada pela à abundância de sítios hidrofílicos (CHERYAN, 1998). Entretanto, para a maioria dos sistemas não aquosos, o fluxo através de membranas majoritariamente hidrofílicas é significativamente menor que o da água, devido à baixa capacidade, ou incapacidade, de formação de pontes de hidrogênio pelos solventes orgânicos (BHANUSHALI et al., 2001). Além disso, desvantagens limitantes da aplicação industrial de membranas poliméricas estão relacionadas ao baixo desempenho sob condições extremas, por exemplo, de pH e temperatura (TSUY; CHERYAN, 2004).

As propriedades físico-químicas do solvente, como o volume molar, solubilidade, viscosidade, tensão superficial e também as características da membrana, como a hidrofobicidade exercem um papel importante na sua estabilidade. Em seus estudos, Van Der Bruggen, Geens e Vandecasteele (2002) relatam grande dependência do fluxo de solvente em relação à propriedades do solvente utilizado. Foram testadas membranas comerciais de NF e três solventes: água, etanol e *n*-hexano. Especialmente a polaridade do solvente desempenhou que um papel importante no fluxo permeado. Segundo os autores, foi verificado que quanto maior a polaridade do solvente, menores

são os fluxos em membranas hidrofóbicas, e maiores são os fluxos membranas.

Além da alteração dos mecanismos de transporte, as interações do solvente com a membrana podem resultar em diferentes fenômenos como o *swelling* (inchamento da matriz polimérica), a plastificação e a dissolução do material da membrana; consequentemente causando perda da sua estrutura, alterações nas propriedades de separação e/ou a perda da resistência mecânica (TSUI; CHERYAN, 2004; REIJERKERK et al., 2011).

O inchamento da matriz polimérica é provocado pela sorção de solvente no polímero constituinte da membrana, provocando alterações na permeabilidade da membrana: aumento, em membranas densas e diminuição em membranas porosas (BUONOMENNA et al., 2011). A plastificação é também decorrente da concentração de solvente orgânico no polímero, porém quando esta é alta o suficiente para promover o aumento do volume livre e a mobilidade das cadeias poliméricas. Este fenômeno é intensificado pelo aumento da pressão de alimentação, e pode ser observado por aumentos drásticos da permeabilidade ao solvente ou pela redução da temperatura de transição vítrea do polímero (SHUKLA; CHERYAN, 2002).

Segundo Shukla e Cheryan (2002), o tratamento prévio da membrana induz a uma mudança gradual da polaridade da superfície e reduz os riscos de degradação dos poros e de ruptura da matriz polimérica. Logo, pode-se dizer que a imersão das membranas em *n*-hexano ou outros solventes apolares pode causar um agrupamento dos sítios hidrofílicos e hidrofóbicos na superfície polimérica filtrante, que pode contribuir para a redução da hidrofilicidade (VAN DER BRUGGEN; GEENS; VANDECASTEELE, 2002). De acordo com Araki et al. (2010), a superfície das membranas pode ser modificada com a exposição a solventes orgânicos e, isso consequentemente altera fluxos e rejeições da membrana, de acordo com o solvente de pré-tratamento. Ainda, segundo estes autores, a etapa de condicionamento compreende a lavagem, para retirada de preservantes da superfície e dos poros da membrana, seguida da

imersão em solvente, de forma a garantir o contato completo da membrana com o solvente.

Diversos autores apresentaram alternativas diferentes de tempo de exposição ao solvente e tipos de solventes para o condicionamento, obtendo resultados favoráveis. Araki et al. (2010) relata a imersão sequencial de membranas de PES e PVDF por 24 horas, em solventes de diferentes polaridades na seguinte ordem: água, etanol e *n*-hexano, para posterior permeação de *n*-hexano, com bons resultados de fluxo e retenção.

Darvishmanesh et al. (2011) testaram imersão de membranas densas de NF feitas em poli-imida nos solventes (etanol, acetona, *iso*-propanol, *n*-hexano e ciclohexano) por 24 h antes da permeação de misturas óleo de soja e o solvente de pré-tratamento, relatando bons resultados de fluxo e retenção de óleo, especialmente para a permeação das misturas com etanol (retenções > 95 %).

Firman et al. (2013) também relatam imersões por 24 h porém em uma sequência de solventes com polaridade decrescente (etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano) em membranas de NF comerciais (PDMS e CA) e fabricadas pelos autores (PVDF), para minimizar os efeitos da permeação de *n*-hexano na filtração de misturas deste solvente e de óleo de soja, sugerindo que a tecnologia de membranas permite alta eficiência neste tipo de processo.

Kwiatkowski e Cheryan (2005) testaram imersões sequenciais em misturas de água e etanol, partindo de 10 % etanol até 100 % etanol, em intervalos de 10 %, por 12 h cada, para condicionamento gradual de membranas comerciais de NF. Os resultados encontrados sugerem que as membranas testadas podem ser utilizadas na dessolventização de misturas de óleo de milho e etanol.

2.4. Considerações

Visto a alta produtividade da macaúba e seu grande potencial de aplicação industrial e em contrapartida os problemas de qualidade apresentados no processamento dos óleos, considera-se relevante a aplicação de técnicas alternativas de extração, como a utilização de solventes orgânicos, aliadas a técnicas de recuperação de solvente como a dessolventização por membranas, a fim de aprimorar e viabilizar os produtos oriundos da macaúba.

A tecnologia de membranas é difundida e bem estabelecida para sistemas aquosos. Além disso, diversos estudos têm sido feitos na aplicação destas em sistemas não aquosos, investigando pré-tratamentos, fluxos e permeabilidades de solventes orgânicos e óleos, e retenção de óleos. Contudo, muitos autores relatam diversos tempos de exposição e diferentes solventes testados nos pré-tratamentos, mas nenhum a influência do tempo ou do solvente de tratamento no aumento da permeabilidade de membranas poliméricas comerciais. Assim, salienta-se a necessidade de estudos neste sentido, ressaltando suas características *ecofriendly* como redução de gasto energético e possibilidade de operação em sistemas fechados.

CAPÍTULO 3: PERMEAÇÃO DE SOLVENTES NÃO AQUOSOS ATRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Resumo

O uso de membranas tem se difundido nas indústrias de alimentos, química e farmacêutica, principalmente devido a suas características *ecofriendly*, comparada aos processos clássicos de separação. Entretanto, esta tecnologia está consolidada apenas para uso em meios aquosos, sendo que a adaptação de membranas poliméricas comerciais em sistemas não aquosos depende da estabilidade destas frente à ação dos solventes. Muitos estudos têm sido realizados neste campo, principalmente na recuperação de compostos aromáticos, recuperação de solventes e refino de óleos vegetais. A estabilidade das membranas é influenciada pelas interações entre os solventes e a membrana, podendo provocar *swelling* (inchamento da matriz polimérica), plastificação ou dissolução do polímero constituinte da membrana. Como consequência destes fenômenos, pode ocorrer a perda da estrutura da camada ativa da membrana, levando a alterações na capacidade de separação e na resistência mecânica. Assim, este trabalho visa descrever e comparar os fluxos e a permeabilidade da água e de solventes orgânicos selecionados (etanol, *iso*-propanol e *n-n*-hexano) em quatro membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração, compostas de diferentes materiais (poliétersulfona - PES e poliétersulfona hidrófila - PESH) e diferentes massas molares de corte (4 kDa, 5 kDa, 10 kDa e 50 kDa). A permeação com os solventes de tratamento sugere que a seletividade da matriz polimérica não depende apenas do tamanho de poro, mas também, em grande medida, da interação entre solvente e polímero. O pré-tratamento das membranas com *n*-hexano levou a maiores aumentos de ângulo de contato entre a água e a superfície da membrana, mostrando que estas se tornaram mais hidrofóbicas. Os menores fluxos permeados foram obtidos com *iso*-propanol. Apesar disso,

fluxos permeados apresentaram valores razoáveis, especialmente para o etanol e *n*-hexano, com uso de pressões relativamente baixas, revelando potencial de aplicação industrial.

Palavras-chave: Membranas poliméricas. Solventes não aquosos. Ultrafiltração.

3.1. Introdução

Membranas são ferramentas poderosas na separação de misturas líquidas e gasosas, figurando como uma alternativa energeticamente econômica e amigável, do ponto de vista ecológico, aos processos clássicos de separação. Particularmente, as indústrias químicas e farmacêuticas realizam sínteses orgânicas em meios não aquosos, gerando produtos de alto valor agregado que necessitam ser separados dos solventes (BUONOMENA, 2011). Na indústria de alimentos, membranas em sistemas não aquosos tem sido utilizadas para recuperação de compostos aromáticos (PESHEV et al., 2011; BOCQUET et al. 2006), recuperação de solventes (DARVISHMANESH ET AL., 2011; RUSSIN ET AL., 2011; TRES ET AL., 2010) e no refino de óleos vegetais (MANJULA; NABETANI; SUBRAMANIAN, 2011; SOUZA et al., 2008; RIBEIRO et al., 2006).

Dentre as vantagens da tecnologia de membranas figuram a separação de moléculas de maneira customizada; uso de temperaturas baixas, minimizando danos térmicos; reciclo de solventes; redução de perdas, tanto de solvente quanto de matéria prima; e redução na emissão de resíduos (KWIATKOWSKI; CHERYAN, 2005).

A estabilidade de membranas poliméricas em solventes orgânicos depende tanto das características físico-químicas do solvente quanto do material da membrana. As interações entre os solventes e a membrana podem decorrer em *swelling* (inchamento da matriz polimérica), plastificação ou dissolução do polímero constituinte da membrana. Estes, podem provocar a perda da estrutura da camada ativa da membrana, levando a alterações na capacidade de separação e na resistência mecânica (TSUI; CHERYAN, 2004).

Contudo, o *swelling* e a deformação das membranas em presença de solventes orgânicos podem ser contornados pela realização de condicionamentos prévios à permeação do solvente. Uma vez condicionadas, o desempenho das membranas mostra-se bastante diverso daquele em sistemas aquosos e deve ser

estudado individualmente para cada sistema membrana-solvente formado (KWIATKOWSKI; CHERYAN, 2005).

Este capítulo descreve e compara os fluxos e a permeabilidade da água e de solventes orgânicos selecionados (etanol, *iso*-propanol e *n-n*-hexano) em membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração, compostas de diferentes materiais (poliétersulfona - PES e poliétersulfona hidrófila - PESH) e diferentes massas molares de corte (4 kDa, 5 kDa, 10 kDa e 50 kDa), avaliando as possíveis mudanças estruturais decorrentes das interações solvente-polímero.

3.2. Material e Métodos

3.2.1. Membranas

Quatro membranas comerciais de ultrafiltração foram estudadas. As principais características de cada membrana estão descritas na Tabela 4. Estas membranas foram escolhidas por terem sido pouco ou ainda não estudadas em permeações com solventes não aquosos.

Tabela 4: Características das membranas utilizadas nos ensaios de filtração.

Membrana	UH004	UP005	UP010	UH050
Fabricante	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir
Material	PESH	PES	PES	PESH
MWCO (kDa)	4	5	10	50
T máx (°C)	95	95	95	95
Faixa de pH	0 - 14	0 - 14	0 - 14	0 - 14
Retenção (%)	92 - 99 ^a	91 - 98 ^a	63 - 85 ^b	75 - 88 ^c

PESH – Poliétersulfona hidrófila
PES – Poliétersulfona

a- Soluto teste Dextran 10
b- Soluto teste PVP K17
c- Soluto teste PVP K30

3.2.2. Solventes

Os solventes utilizados nas filtrações e condicionamentos foram: etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano, escolhidos com base em estudos encontrados na literatura e na experiência prévia do grupo. Todos os solventes são de grau analítico (> 99%, Vetec, Brasil).

3.2.3. Condicionamento das membranas

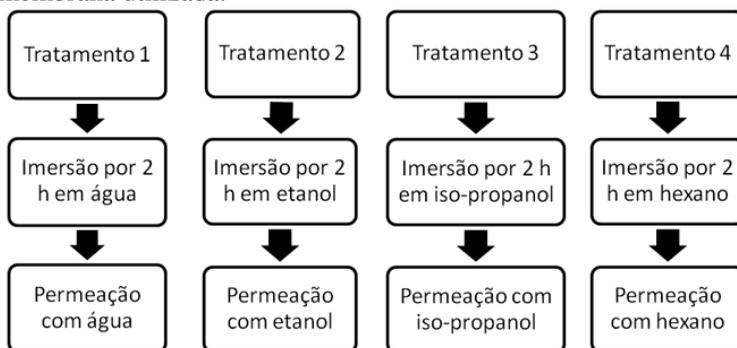
As membranas foram submetidas a diferentes tipos de pré-tratamentos. O procedimento experimental para o condicionamento teve início com a imersão das membranas em etanol durante 15 minutos para remoção de preservantes e preenchimento dos poros com o solvente. Este tratamento foi

realizado para todas as membranas. Em seguida foi efetuada a imersão em diferentes solventes (água destilada, etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano). Cada tratamento foi realizado com uma membrana nova.

Neste experimento, além do tempo de imersão em etanol, aplicado a todas as membranas, foi realizada a imersão destas em cada um dos solventes estudados, em recipientes separados, por 2 h. Dessa forma, foram realizados 4 experimentos para cada membrana. Após este tempo, as membranas foram imediatamente utilizadas nos ensaios de permeação. Todos os experimentos foram realizados pelo menos em duplicata.

Os pré-tratamentos realizados estão sintetizados na Figura 2.

Figura 2: Fluxograma dos pré-tratamentos realizados para os ensaios de permeação do solvente de tratamento para cada membrana utilizada.



3.2.4. Ensaios de permeação com o solvente de tratamento

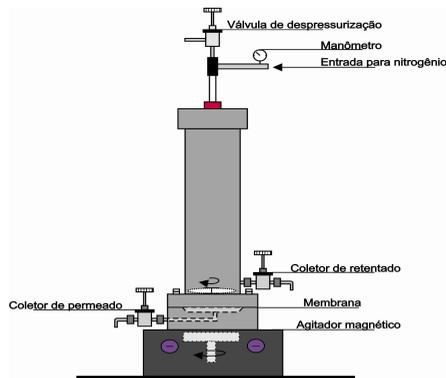
Os ensaios de permeação para determinação da permeabilidade e fluxo de permeado nas membranas, foram realizados em uma célula de filtração *dead-end*, feita de aço inoxidável, e com volume de 250 mL. A força motriz utilizada para a permeação foi a pressão, exercida pela injeção de nitrogênio na parte superior da célula, regulada por um

manômetro (0-20 bar) acoplado ao cilindro (99,0 %, White Martins, Brasil) de gás. Ainda na parte superior da célula, foi instalada uma válvula agulha (Swagelok, modelo SS-31RS4), para possibilitar a despressurização do sistema.

A célula foi disposta sobre um agitador magnético com uma barra magnética no interior para realizar a agitação, com o objetivo de simular a filtração tangencial. Os testes foram realizados em ambiente climatizado em temperatura média de 22 °C. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio e a pressão requerida foi aplicada pelo ajuste do regulador de pressão do cilindro de nitrogênio. O permeado foi coletado por uma válvula micrométrica coletora *on-off* (Swagelok, modelo SS-42GS4) localizada na parte inferior da célula, em proveta com graduação compatível.

A Figura 3 apresenta um esquema e uma foto da célula de permeação.

Figura 3: Esquema da célula de permeação.



Fonte: Adaptado de Petrus, 1997

Neste ensaio, após o pré-tratamento (vide item 3.2.3), a membrana foi colocada na célula de filtração e esta foi preenchida com o mesmo solvente utilizado no condicionamento.

A seguir, o sistema foi pressurizado a 8 bar durante 45 minutos, para compactação da membrana. Após este período, o fluxo permeado foi coletado em pressões variando de 1 a 6 bar em intervalos de 0,5 bar a cada 5 minutos.

Devido à baixa capacidade volumétrica da célula, foram necessários breves intervalos nas medidas para recarregá-la.

Figura 4: Foto da unidade de filtração.



3.2.5. Caracterização das membranas

3.2.5.1. Ângulo de contato

O ângulo de contato de cada membrana, antes e depois do condicionamento, foi mensurado em um goniômetro (Ramé-Hart, modelo 250, USA). A medida foi realizada para cada membrana em um intervalo de 50 segundos, com leituras dos ângulos a cada 0,5 segundo. O objetivo desta análise foi verificar possíveis aumentos nos ângulos de contato, indicando aumento da hidrofobicidade das membranas.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de

Alimentos - UFSC. Todas as medidas foram realizadas em duplicata.

3.2.5.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR – ATR)

Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar possíveis degradações a nível molecular. As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscópicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Medianeira.

As membranas tratadas foram analisadas utilizando-se a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) em um espectrofotômetro Perkin Elmer (Modelo Frontier, EUA), na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} . Foram realizados vários testes preliminares para verificação do melhor número de *scans* e da melhor resolução, chegando-se à conclusão que apenas 1 *scan* e a resolução de 4 cm^{-1} foram suficientes para obtenção de espectros bem definidos e com baixo nível de ruído.

3.2.5.3. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)

Estas análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina. O equipamento utilizado para tal foi o Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JEOL JSM-6701F. O aparelho consta de catodo frio para emissão do campo, ultra alto vácuo, resolução de 1 nm (30 kV) a 2,2 nm (1.2 kV), tensão de aceleração 0,5 a 30 kV e magnificação de 25 a 650.000 vezes.

Para esta análise, as membranas tiveram o suporte removido, restando apenas a camada polimérica, e em seguida foram fraturadas com nitrogênio líquido, para possibilitar a visualização da seção transversal. O objetivo desta análise foi verificar possíveis alterações na estrutura morfológica das membranas.

3.3. Resultados e Discussão

As Figuras 5 a 8 apresentam os fluxos permeados para cada solvente nas membranas UH004, UP005, UP010 e UH050, respectivamente.

A determinação dos fluxos dos solventes de tratamento puros (água, etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano) nas membranas pré-tratadas possibilitou o cálculo da permeabilidade e a avaliação do desempenho das membranas em contato com estes solventes, visto que tanto a pressão quanto o solvente podem influenciar no fluxo permeado. Dessa forma, valores para esses parâmetros podem ser escolhidos de forma a aumentar a eficiência do processo de filtração (ARAKI et al., 2010).

Figura 5: Fluxo permeado de diferentes solventes em função da pressão para a membrana UH004.

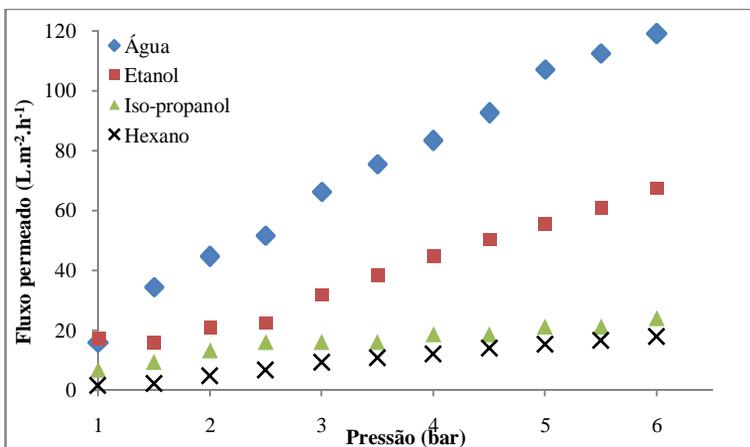


Figura 6: Fluxo permeado de diferentes solventes em função da pressão para a membrana UP005.

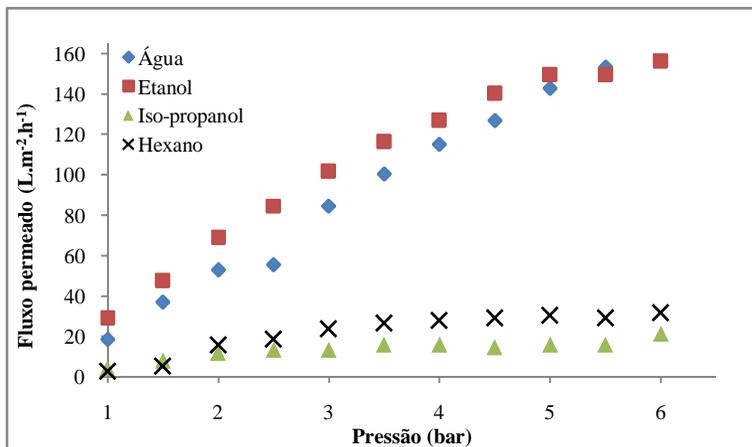


Figura 7: Fluxo permeado de diferentes solventes em função da pressão para a membrana UP010.

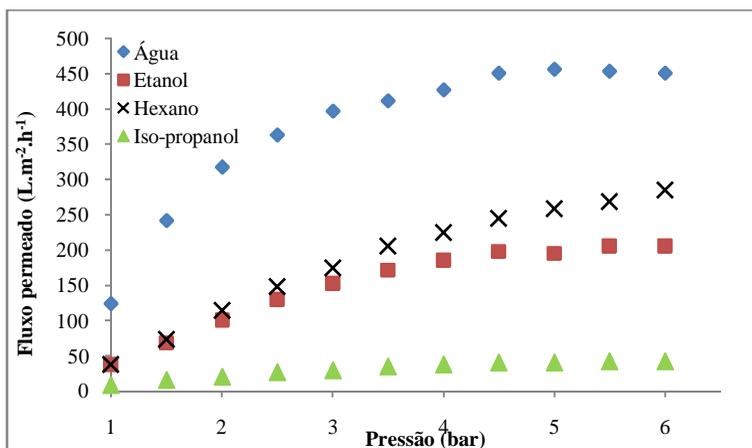
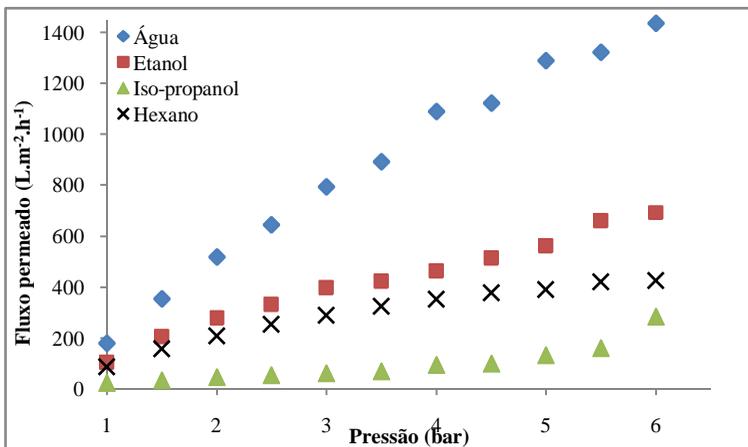


Figura 8: Fluxo permeado de diferentes solventes em função da pressão para a membrana UH050.



Observa-se que o fluxo de todos os solventes aumenta linearmente com o aumento da pressão aplicada, o que é esperado. Em algumas membranas foi observada uma tendência a fluxos constantes em pressões mais elevadas para alguns solventes, como: UP005, etanol e *n*-hexano; UP010, água, etanol e *n*-hexano; e UH050, *n*-hexano. Este fenômeno provavelmente se deve à compactação da membrana, mostrando que o tempo de 45 min a 8 bar não foi suficiente para a boa compactação de todas as membranas utilizadas. É também possível verificar que, como esperado, independente do solvente, quanto maior o tamanho de poro da membrana, maior é o fluxo.

Da mesma forma, visto que todas as membranas em estudo são projetadas para uso em sistemas aquosos, o fluxo com água apresenta-se superior ao fluxo de todos os outros solventes, exceto para a membrana UP005, na qual o fluxo de etanol supera o fluxo de água em praticamente todas as pressões. As propriedades físico-químicas dos solventes, mostradas na Tabela 5, podem ajudar a prever o comportamento de fluxo destes através de membranas poliméricas hidrofílicas. Neste sentido, é

esperado que o fluxo de etanol esteja entre os fluxos de água e de *iso*-propanol. Contudo, desvios deste comportamento podem ser encontrados, como no caso da membrana UP005. Segundo Araki et al. (2010), o condicionamento das membranas, possivelmente rearranjou os sítios hidrofílicos e hidrofóbicos na matriz polimérica, tornando a membrana mais permeável ao etanol.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas dos solventes.

Solvente	Água	Etanol	<i>iso</i>-propanol	<i>n</i>-hexano
Massa Molar (g.ml ⁻¹)	18,02	46,07	60,1	86,18
Densidade (g.ml ⁻¹)	0,998	0,789	0,786	0,659
Viscosidade (mPa.s)	1,002	1,078	1,96	0,326
Tensão Superficial (mN.m ⁻¹)	72,75	22,32	21,7	17,9
Grau de polaridade	10,2	5,2	4,3	0,1

Ainda no contexto do comportamento teórico previsto, apenas a membrana UH004 apresentou completa correlação, com fluxos decrescentes na ordem: água, etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano. Nas demais membranas, o solvente com menor fluxo foi o *iso*-propanol, com fluxos quase 7 vezes menores do que o fluxo de *n*-hexano, no caso da membrana UP010 a 6 bar e quase 5 vezes para a UH050 a 1,5 bar. Este comportamento pode estar relacionado à alta viscosidade do *iso*-propanol em relação aos demais solventes.

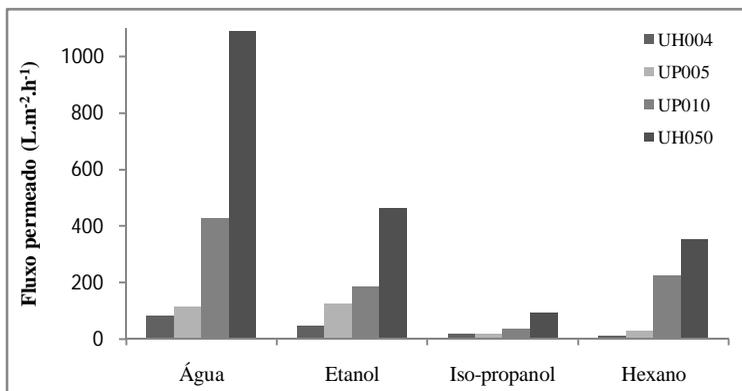
Na membrana UP010, nota-se que o fluxo de *n*-hexano apresenta-se maior que o fluxo de etanol e de *iso*-propanol. Como

a UP005 e a UP010 são ambas hidrofílicas e feitas do mesmo material, o fluxo de *n*-hexano através destas deveria ser menor do que o fluxo de etanol. Entretanto, como a UP010 apresenta poros maiores que a UP005, a interação entre a superfície da membrana e o solvente parece ter apresentado um papel menos expressivo neste caso. Na UH050, os fluxos de etanol foram maiores que os de *n*-hexano provavelmente devido a interações entre solvente e matriz polimérica, já que os poros desta são maiores que os da UP010, mas o polímero que as constitui é levemente diferente (UP010, PES; UH050, PESH).

Segundo Coutinho et al. (2009), os dois fatores determinantes que controlam a eficiência das membranas são a exclusão por tamanho e as interações químicas entre a camada ativa da membrana e o solvente e/ou solutos presentes. Estudos realizados por Yang, Livingston e Santos (2001) com membranas poliméricas utilizando solventes apolares mostraram que o mecanismo de transporte através destas não era somente função da viscosidade do solvente ou de difusão através dos poros e afirmaram haver alguma interação entre solvente e membrana, a qual seria determinante para o fluxo de solvente. Essas conclusões corroboram com os resultados obtidos nestes ensaios, nos quais, embora a molécula de *iso*-propanol seja menor que a de *n*-hexano, esta última apresenta maiores fluxos devido à fatores como a viscosidade, tensão superficial e interações químicas entre solvente e superfície da membrana.

A Figura 9 apresenta os fluxos de permeado para cada membrana e cada solvente testado a 4 bar. Esta pressão foi escolhida apenas como exemplo, onde se percebe claramente que os fluxos são proporcionais ao tamanho de poro das membranas e ainda que os fluxos apresentados para o *iso*-propanol apresentam os menores valores em todos os casos.

Figura 9: Fluxos de permeado para as membranas utilizadas com os diferentes solventes, a 4 bar.



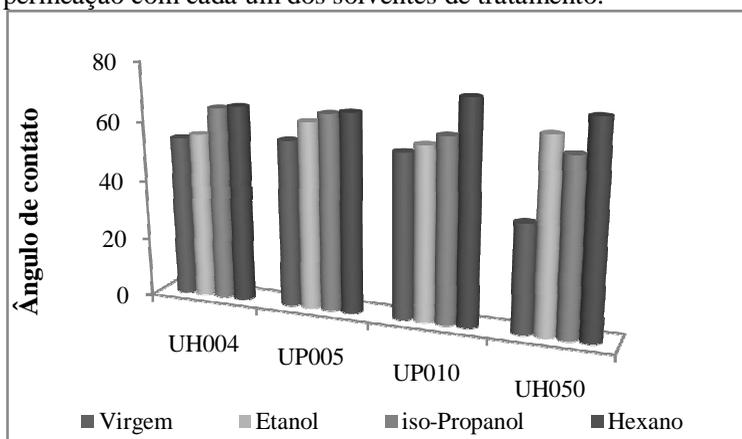
A Tabela 6 apresenta os valores de permeabilidade encontrados para os solventes de tratamento em cada uma das membranas estudadas. Em todos os casos, a permeabilidade ao *iso*-propanol apresentou valores menores que a dos outros solventes.

Tabela 6: Permeabilidades de acordo com a membrana e o solvente.

	Permeabilidades (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)			
	UH004	UP005	UP010	UH050
Água	20,7	27,8	97,8	250,3
Etanol	11,0	29,6	41,2	118,4
<i>iso</i> -propanol	4,4	3,6	8,4	29,4
<i>n</i> -hexano	3,0	6,1	52,1	81,8

Os resultados encontrados para a medida do ângulo de contato podem ser visualizados na Figura 10. Os maiores aumentos no ângulo de contato podem ser observados para a membrana pré-tratada e submetida à permeação com *n*-hexano. Logo, a afinidade da membrana com moléculas apolares aumentou o que facilita o transporte de massa através dos poros. Apesar disso, o fluxo de *n*-hexano através das membranas não se apresenta maior em todos os casos, o que permite inferir que, nestes casos, a restrição ao fluxo se dá devido ao impedimento pela massa molar de corte de cada membrana.

Figura 10: Ângulos de contato para as membranas virgens e após permeação com cada um dos solventes de tratamento.



A respeito das permeabilidades, pode-se perceber que, no caso das membranas UP005 e UP010, produzidas a partir do mesmo polímero, o aumento da MWCO (5 kDa para 10 kDa), promoveu um aumento de mais de 7 vezes na permeabilidade ao *n*-hexano. Este fato ocorre somente para este solvente, o que evidencia mais uma vez a influência da interação entre solvente e polímero na permeação de soluções não aquosas em membranas poliméricas.

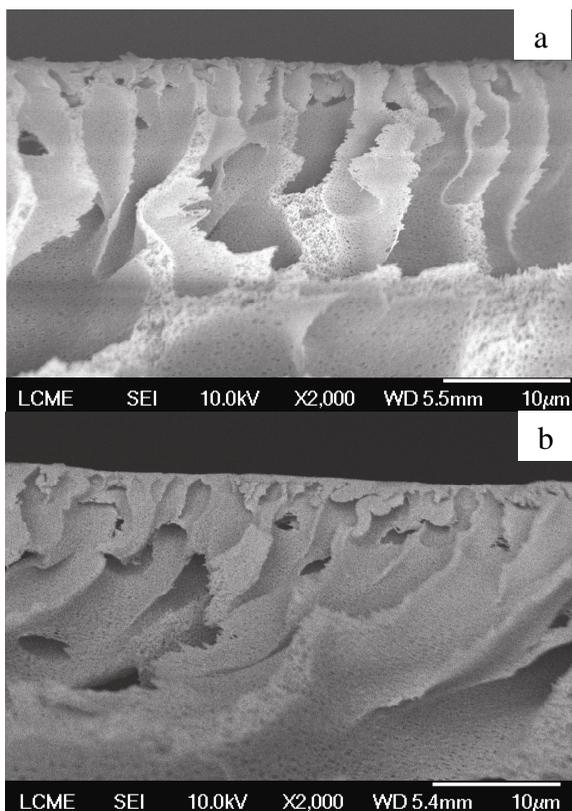
Além disso, se comparados os valores de permeabilidade encontrados para a água e *n*-hexano, pode-se perceber que a permeabilidade da água supera a do *n*-hexano em aproximadamente 7 vezes para a UH004. Contudo, percebe-se que esta diferença, embora ainda expressiva, tende a diminuir nas membranas constituídas de PES (UP005 e UP010) em relação às produzidas com PESH (UH004 e UH050). Como exemplo, pode-se citar a UP010, na qual este valor é de 89 %, enquanto na UH050, este é de 310 %, embora a MWCO seja 5 vezes maior. Logo, vê-se novamente que a permeabilidade depende tanto da massa molar de corte, i.e. do tamanho de poro, quanto da interação entre o solvente e o polímero constituinte da camada ativa da membrana. Apesar disso, as medidas do ângulo de contato mostram que, a membrana UH050 apresenta o maior aumento do ângulo, em relação à membrana virgem (95 %), o que evidencia outras interações entre solvente e polímero envolvidas no processo de permeação, além da polaridade das moléculas.

Segundo Habert et al. (2006), a verificação do desempenho das membranas para cada solvente é de fundamental importância, já que a interação entre o solvente e o polímero de que é constituída a membrana, assim como diversos outros parâmetros de processo (pressão, temperatura, velocidade) podem interferir na permeabilidade e nos fluxos permeados. Desta forma, pode-se aumentar a eficiência do processo de filtração, pela escolha dos parâmetros mais adequados.

A verificação da integridade estrutural das membranas foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. Na Figura 11 estão expostas as micrografias obtidas para a membrana UH050 virgem e após a permeação com etanol. Só foram obtidas imagens claras para esta membrana virgem e neste tratamento, visto que após a compactação da membrana durante o experimento, o polímero é forçado para dentro do suporte não tecido (*non woven*). Visto a impossibilidade de remoção completa do suporte e a natureza fibrosa do material de que o constitui, resquícios de fibras impediram a visualização adequada da seção transversal membrana. As micrografias mostram características

típicas de membranas de ultrafiltração, como a presença de espaços vazios (*macrovoids*) na camada inferior à camada ativa da membrana. Estes auxiliam na redução da resistência à permeação (TRES et al., 2010). Diferenças sutis podem ser percebidas na espessura da membrana pós-permeação, provavelmente devido à compactação. Apesar disso, a estrutura morfológica das membranas não apresentou alterações significativas resultantes da permeação.

Figura 11: Fotomicrografia da membrana UH050 virgem (a) e após tratamento e permeação com etanol (b).



Nas análises de espectroscopia de infravermelho é possível verificar a presença de bandas vibracionais que podem ser relacionadas com grupos funcionais. Esta análise auxilia na identificação qualitativa dos componentes das misturas poliméricas. Como o polímero base em todas as membranas é o mesmo (PES), o espectro obtido, bem como as alterações nestes, ocorreram nas mesmas bandas, embora com intensidades ligeiramente diferentes. Dessa forma, nas Figuras 12 e 13 estão dispostos os espectros para as membranas UH004 e UP010 submetidas ao condicionamento e permeação com diferentes solventes.

As áreas mais importantes para o exame preliminar dos espectros são as regiões de 4.000 a 1.300 cm^{-1} e de 900 a 650 cm^{-1} . A região de mais alta frequência é chamada de região dos grupos funcionais, onde ocorrem as absorções correspondentes a grupos como $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ e $-\text{C}=\text{O}$ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). Portanto, os espectros foram apresentados nestas duas faixas, para melhor visualização destas regiões. A região de 2700 a 1725 cm^{-1} foi suprimida por não ter apresentado picos e variações.

Na membrana virgem, os picos mais proeminentes ocorreram nas bandas 600 a 800 cm^{-1} , relativos a moléculas de cadeia longa; 1035 cm^{-1} , representante de grupos de éteres alquil-arílicos (PAVIA et al., 2010). Após os pré-tratamentos, foi observada a diminuição dos picos de moléculas de cadeia longa, e o desaparecimento dos picos de éteres alquil-arílicos. Isso pode significar que, com o condicionamento, houve rompimento das cadeias, tanto longas quanto fechadas.

Figura 12: Espectros de infravermelho para a membrana UH004 nova e submetida à permeação com os solventes de tratamento.

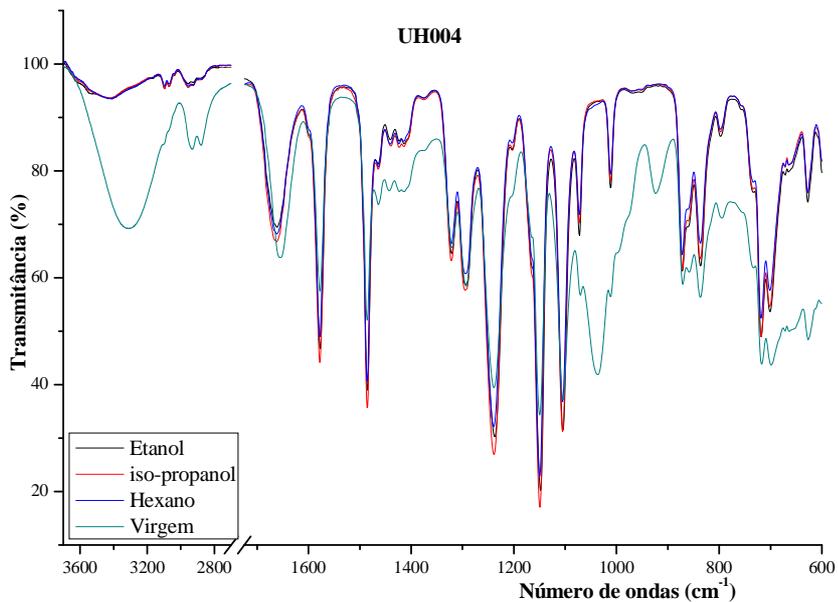
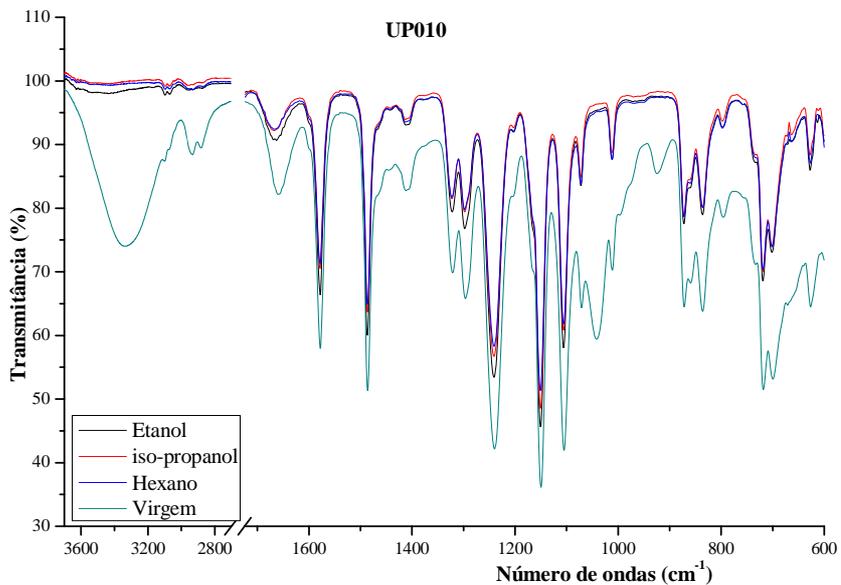


Figura 13: Espectros de infravermelho para a membrana UP010 nova e submetida à permeação com os solventes de tratamento.



Outra região de picos notáveis foi entre 1000 e 1600 cm^{-1} , particularmente em 1150 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} . Segundo Konar et al. (1993) e Silvestein, Webster e Kiemle (2000), os picos entre 1200 e 1600 cm^{-1} estão relacionados aos grupos sulfônicos (S=O e O=S=O), sendo a região de 1290 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do grupo SO₂. Segundo Tang, Kwon e Leckie (2009), os picos 1150 cm^{-1} , também estão relacionados às sulfonas. Estes picos comprovam a composição polimérica informada pelo fabricante (PESH e PES, para UH004 e UP010, respectivamente). Porém o aumento na transmitância nestas bandas, com conseqüente redução dos picos, denuncia possíveis degradações na camada ativa das membranas. Segundo Hajatdoost, Sammon e Yarwood (2009), mudanças ou extinções nas bandas de 1100 a 1500 cm^{-1} , podem estar relacionadas à ocorrência de *swelling*.

As bandas de 3300 cm^{-1} também se mostraram bastante pronunciadas nas membranas virgens, com redução drástica após os pré-tratamentos. Segundo Hajatdoost, Sammon e Yarwood (2002), esta região é atribuída ao estiramento do grupo -OH e às ligações de hidrogênio; e está relacionada a absorção de água pela membrana. Assim, após o condicionamento e permeação com *n*-hexano, nota-se o desaparecimento destes picos, o que indica a remoção da umidade presente na membrana virgem, tornando-a mais hidrofóbica e corroborando com o aumento do ângulo de contato após o condicionamento, conforme observado nas Figuras 12 e 13.

3.4. Conclusões

A permeação das membranas em estudo com os solventes de tratamento sugere que a seletividade da matriz polimérica não depende apenas do tamanho de poro, mas também, em grande medida, da interação entre solvente e polímero. O pré-tratamento das membranas com *n*-hexano, permite, em alguns casos, fluxos mais elevados do que de outros solventes de menor massa molar, como etanol e *iso*-propanol.

A partir dos ensaios de permeação das membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração selecionadas com solventes não aquosos, percebe-se a possibilidade de uso destas em processos com solventes orgânicos, com a realização de condicionamentos relativamente breves. Os fluxos permeados apresentaram valores razoáveis, especialmente para o etanol e *n*-hexano, com uso de pressões relativamente baixas. Assim, a aplicação destas membranas nas indústrias química, farmacêutica e de alimentos, revela grande potencial, embora estudos específicos para cada aplicação sejam indispensáveis.

CAPÍTULO 4: INFLUÊNCIA DO TEMPO E DO SOLVENTE NO PRÉ-TRATAMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE ULTRA E NANOFILTRAÇÃO NA PERMEAÇÃO DE *N*-HEXANO

Resumo

A adaptação de membranas poliméricas comerciais a sistemas não aquosos depende da estabilidade química das membranas frente à ação destes solventes. A maior parte dessas membranas encontra-se disponível apenas para sistemas aquosos e, portanto, apresentam baixos fluxos permeados com solventes orgânicos, devido à alta hidrofobicidade. Entretanto, diversos autores sugerem que esses obstáculos podem ser contornados através do condicionamento das membranas pela imersão em solventes apolares. Estes promovem a reorganização de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos da matriz polimérica, com consequente aumento da interação entre a camada ativa e o solvente, aumentando o fluxo permeado e a permeabilidade. Assim, membranas comerciais poliméricas (*Microdyn-Nadir*), com diferentes massas molares de corte (1 kDa a 50 kDa) foram condicionadas pela imersão sequencial em solventes com polaridades decrescentes (etanol ou *iso*-propanol seguido de *n*-hexano), por diferentes tempos. Após, ensaios de permeação com *n*-hexano foram realizados em uma célula de filtração *dead-end* pressurizada com nitrogênio. Foi possível verificar através da medição do ângulo de contato que o pré-tratamento, em todos os casos, promove o aumento deste em relação à membrana nova em até 87 %. Também foi observado através de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que o condicionamento não afeta significativamente a estrutura física das membranas. Cada membrana apresentou melhor eficiência com um pré-tratamento diferente, embora na maioria dos casos, percebe-se que as membranas, no tratamento com imersão inicial

em *iso*-propanol, apresentaram maiores permeabilidades ao *n*-hexano e maiores valores de fluxo permeado.

Palavras-chave: Membranas poliméricas. Solventes não aquosos. Ultrafiltração. Nanofiltração. Pré-tratamento.

4.1. Introdução

O desenvolvimento da tecnologia de membranas como alternativa para separações em sistemas não aquosos está associado à estabilidade química e resistência mecânica das membranas. Grande parte das membranas comerciais disponíveis é polimérica e está adequada a diversos parâmetros requeridos na separação. Apesar disso, o uso destas membranas com solventes orgânicos ainda é limitado devido os baixos fluxos permeados, baixa resistência química e alta hidrofiliicidade (ARAKI et al., 2010).

Contudo, de acordo com alguns autores, solventes orgânicos podem promover a reorganização de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na estrutura polimérica das membranas, o que pode aumentar o fluxo permeado devido ao aumento da afinidade da camada ativa com o solvente (VAN DER BRUGGEN et al., 2002) ou promover efeitos de plasticização, que reduziriam a permeabilidade pelo fechamento dos poros (ROUNDMAN; DIGIANO, 2000).

Dessa forma, diversos estudos apontam o pré-tratamento de membranas poliméricas como essencial para a remoção de preservantes e umidade da superfície e poros das membranas. Além de assegurar o contato completo da membrana com o solvente, o que melhora o desempenho pelo aumento dos fluxos permeados, da permeabilidade e da integridade estrutural, o condicionamento seria responsável pela indução de redução gradual na hidrofiliicidade da camada polimérica ativa e consequente minimização da degradação dos poros e da faixa de pressão de trabalho necessária (TSUI; CHERYAN, 2004; SHUKLA; CHERYAN, 2002).

Diversos autores relatam tempos de condicionamento diferentes. Firman et al. (2013), utilizam a imersão sequencial por 24 horas em solventes de polaridade decrescente (etanol, *iso*-propanol, *n*-hexano), para cada membrana, a fim de minimizar os efeitos do *n*-hexano na estrutura polimérica. Araki et al. (2010), utilizam tempos de tratamento de 30 minutos em *n*-hexano antes da permeação deste em membranas de UF. Darvishmanesh,

Degrève e Van der Bruggen (2010) utilizaram tratamentos de imersão em vários solventes orgânicos por uma semana, em membranas de NF produzidas com poliamida. Van der Bruggen, Geens e Vandecasteele (2002), também relatam, em seus trabalhos com membranas de nanofiltração, tratamentos de 24 horas de imersão em etanol e *n*-hexano, onde concluem que os fluxos permeados podem ser influenciados pelo solvente de pré-tratamento. Ribeiro et al. (2006), também imergiram membranas de OR, NF e UF em *n*-hexano puro por 24 horas, antes da permeação. Entretanto, nenhum dos autores discute a influência do tempo de pré-tratamento no fluxo e na permeabilidade.

Assim, este trabalho objetiva a investigação da influência do tempo e do solvente no condicionamento de membranas poliméricas comerciais de ultra e nanofiltração para permeação de *n-n*-hexano. Para tal, foram considerados como parâmetros de desempenho os fluxos permeados e a permeabilidade. Além disso, as membranas utilizadas foram caracterizadas quanto ao ângulo de contato, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM), para verificação da integridade estrutural.

4.2. Material e métodos

4.2.1. Membranas

Quatro membranas comerciais de ultrafiltração e uma de nanofiltração foram estudadas. As principais características de cada membrana estão descritas na Tabela 7. Estas membranas foram escolhidas por terem sido pouco ou ainda não estudadas em permeações com *n*-hexano.

Tabela 7: Características das membranas utilizadas nos ensaios de filtração.

Membrana	UH004	UP005	UP010	UH050	NP010
Fabricante	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir
Material	PESH	PES	PES	PESH	PES
MWCO (kDa)	4	5	10	50	1
T máx (°C)	95	95	95	95	95
Faixa de pH	0 - 14	0 - 14	0 - 14	0 - 14	0 - 14
Retenção (%)	92 - 99 ^a	91 - 98 ^a	63 - 85 ^b	75 - 88 ^c	35-75 ^d
PESH – Poliétersulfona hidrófila			a- Solute teste Dextran 10		
PES – Poliétersulfona			b- Solute teste PVP K17		
			c- Solute teste PVP K30		
			d- Rejeição em Na ₂ SO ₄		

4.2.2. Solventes

Os solventes utilizados nas filtrações e condicionamentos foram: etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano, escolhidos com base em estudos encontrados na literatura e na experiência prévia do grupo. Todos os solventes são de grau analítico (> 99%, Vetec, Brasil).

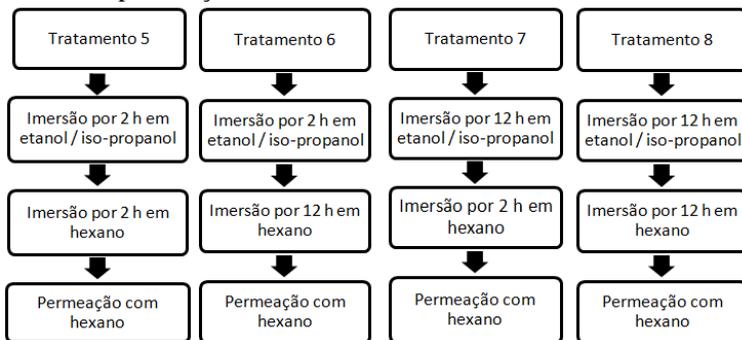
4.2.3. Condicionamento das membranas

As membranas foram submetidas a diferentes tipos de pré-tratamentos. O procedimento experimental para o condicionamento teve início com a imersão das membranas em etanol durante 15 minutos para remoção de preservantes e preenchimento dos poros com o solvente. Este tratamento foi realizado para todas as membranas. Cada tratamento foi realizado com uma membrana nova. Todos os experimentos foram realizados pelo menos em duplicata.

Para a filtração com *n*-hexano, foram realizados quatro tipos de pré-tratamentos por imersão em solventes: 2 h em etanol ou *iso*-propanol seguidas por 2 h em *n*-hexano; 2 h em etanol ou *iso*-propanol seguidas por 12 h em *n*-hexano; 12 h em etanol ou *iso*-propanol seguidas por 12 h em *n*-hexano; e 12 h em etanol ou *iso*-propanol seguidas por 2 h em *n*-hexano. Estes testes foram realizados para cada uma das membranas, totalizando 4 ensaios para cada membrana.

Os pré-tratamentos realizados estão sintetizados na Figura 14.

Figura 14: Fluxograma dos pré-tratamentos realizados para os ensaios de permeação de *n*-hexano.



4.2.4. Ensaios de permeação com *n*-hexano

Os ensaios de permeação de *n*-hexano foram realizados conforme consta no item 3.2.4. da seção anterior, utilizando o mesmo aparato experimental disposto nas Figuras 3 e 4.

Neste ensaio, após o pré-tratamento (vide 4.2.3.), a membrana foi posicionada na célula de filtração e esta foi preenchida com *n*-hexano. A seguir, o sistema foi pressurizado a 8 bar durante 45 minutos, para compactação das membranas de ultrafiltração e a 10 bar para compactação da membrana de nanofiltração. Após este período, o fluxo permeado foi coletado de 1,0 a 6,0 bar em intervalos de 0,5 bar a cada 5 minutos, para as membranas de ultrafiltração e de 4,0 a 9,0 bar em intervalos de 0,5 bar a cada 5 minutos para a membrana de nanofiltração.

Devido à baixa capacidade volumétrica da célula, em alguns casos, foram necessários breves intervalos nas medidas para recarregá-la.

4.2.5. Caracterização das membranas

4.2.5.1. Ângulo de contato

Esta análise foi realizada conforme consta no item 3.2.5.1.

4.2.5.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Esta análise foi realizada conforme consta no item 3.2.5.2.

4.2.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FESEM)

Esta análise foi realizada conforme consta no item 3.2.5.3.

4.2.5.4. Termogravimetria (TGA)

A análise de TGA foi realizada com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio, em um Analisador Térmico Simultâneo (Symultaneous Thermo Analyzer, PerkinElmer, modelo STA 6000). Esta análise foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Medianeira, com o objetivo de verificar possíveis alterações nas propriedades físicas dos polímeros constituintes das membranas.

4.3. Resultados e discussão

As Figuras 15 a 19 apresentam os fluxos permeados de *n*-hexano para as diferentes pressões, obtidos após cada uma das estratégias de pré-tratamentos expostas na Figura 14, para cada uma das membranas estudadas.

Figura 15: Fluxo permeado de *n*-hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana UH004: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com *iso*-propanol.

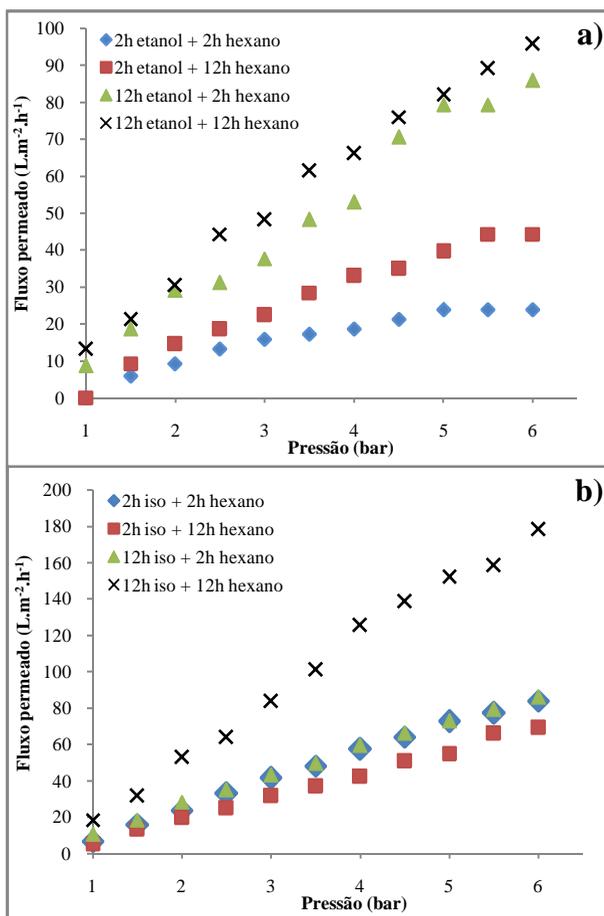


Figura 16: Fluxo permeado de *n*-hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana UP005: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com *iso*-propanol.

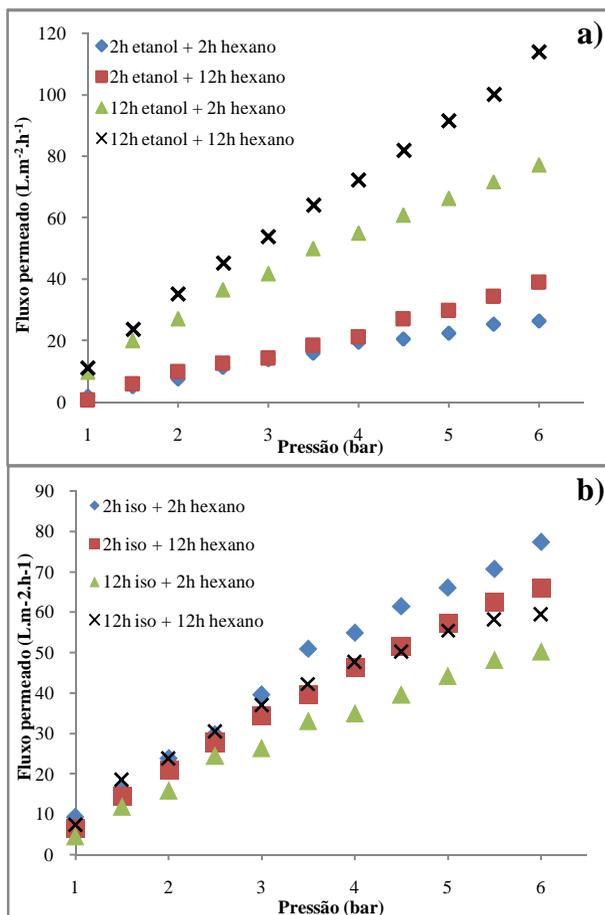


Figura 17: Fluxo permeado de *n*-hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana UP010: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com *iso*-propanol.

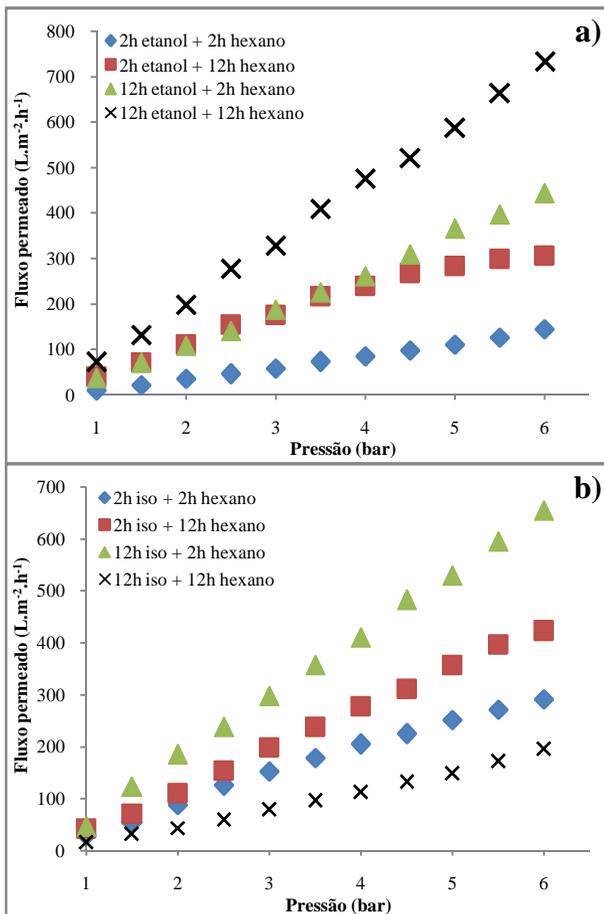


Figura 18: Fluxo permeado de *n*-hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana UH050: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com *iso*-propanol.

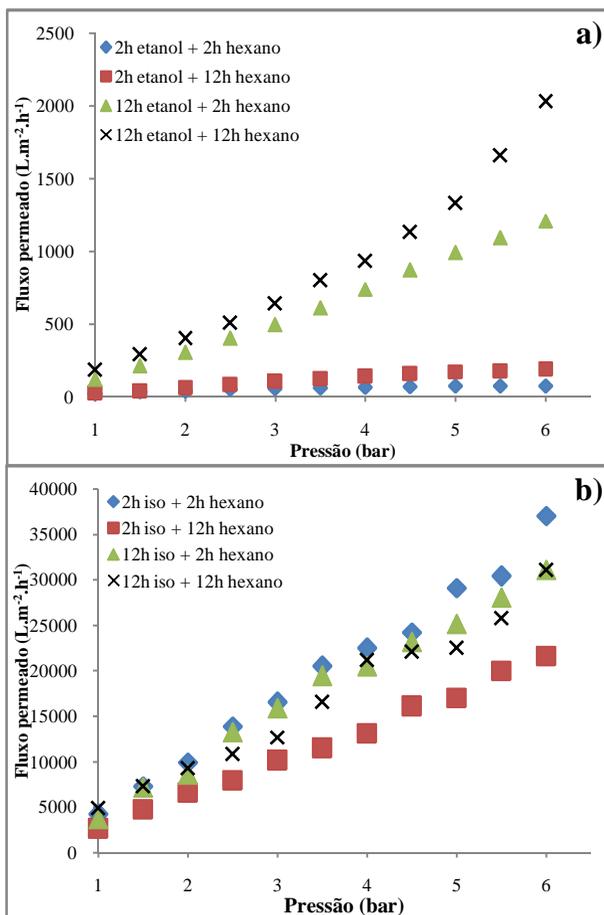
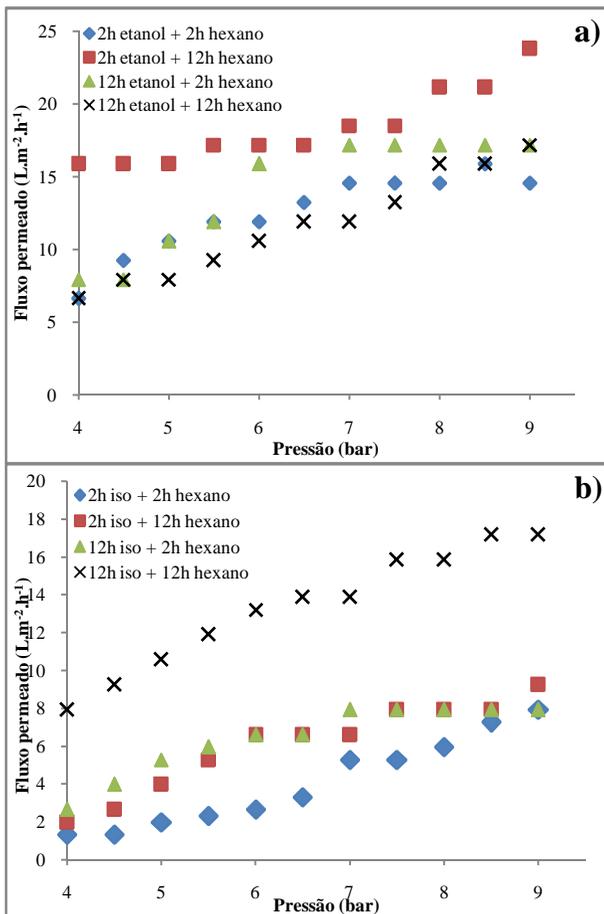


Figura 19: Fluxo permeado de *n*-hexano em função da pressão para cada tipo de pré-tratamento para a membrana NP010: a) Pré-tratamento inicial com etanol; b) Pré-tratamento inicial com *iso*-propanol.



Como já comentado anteriormente, percebe-se que, independente do pré-tratamento, os fluxos aumentam linearmente à medida que aumenta a pressão, para todas as membranas. Para as membranas pré-tratadas com etanol, observa-se uma correlação entre o tempo de condicionamento, o fluxo permeado e a permeabilidade. Quanto maior o tempo de exposição da membrana ao solvente, maior o fluxo e maior a permeabilidade, exceto para a membrana NP010, na qual o maior fluxo permeado ocorreu com o tratamento intermediário de 2 h em etanol seguido de 12 h em *n*-hexano (Tratamento 6). Os valores encontrados para as permeabilidades, em cada um dos pré-tratamentos, estão apresentados na Tabela 8.

Para as membranas UH004 e UP005 condicionadas com imersão por 2 h ou 12 h em etanol, o tempo de imersão em *n*-hexano não causou diferenças expressivas na permeabilidade, sendo essas diferenças mais evidentes apenas a partir de pressões acima de 3,0 bar para a UH004 e acima de 4,5 bar para a UP005.

Analisando-se as Figuras 15 a), 16 a) e 18 a), percebe-se clara distinção entre os tratamentos, de acordo com o tempo de exposição. As curvas dos tratamentos com baixa exposição ao etanol (2 h) apresentam menores coeficientes angulares, enquanto as curvas dos condicionamentos de maior tempo de duração no etanol (12 h) apresentam inclinações maiores. Estas observações podem ser confirmadas pelos valores de permeabilidade (Tabela 8), que apresentam clara distinção entre os tempos de exposição ao etanol para estas membranas. Assim, pode-se inferir que, para estas membranas, é o tempo de exposição ao etanol, mais que ao *n*-hexano, que determina o aumento da permeabilidade e, conseqüentemente, a eficiência do pré-tratamento.

Tabela 8: Permeabilidades para os diversos pré-tratamentos em cada uma das membranas estudadas.

Pré-tratamento	Permeabilidade (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)				
	UH004	UP005	UP010	UH050	NP010
2 h etanol + 2 h <i>n</i> -hexano	4,5 ± 0,4	4,5 ± 0,3	21,8 ± 1,5	15,2 ± 1,3	1,9 ± 0,1
2 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano	7,7 ± 0,3	5,8 ± 0,5	52,0 ± 2,5	33,4 ± 1,4	2,8 ± 0,2
12 h etanol + 2 h <i>n</i> -hexano	14,3 ± 0,6	13,3 ± 1,2	68,7 ± 3,7	189,6 ± 5,2	2,2 ± 0,2
12 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano	16,4 ± 0,5	18,3 ± 1,1	117,2 ± 5,8	272,3 ± 6,5	1,8 ± 0,1
2 h iso + 2 h <i>n</i> -hexano	14,0 ± 0,9	13,1 ± 1,2	49,3 ± 4,2	5696,4 ± 8,5	0,7 ± 0,0
2 h iso + 12 h <i>n</i> -hexano	11,2 ± 1,0	11,3 ± 0,8	69,0 ± 2,8	3466,5 ± 12,7	1,0 ± 0,0
12 h iso + 2 h <i>n</i> -hexano	14,4 ± 1,1	8,7 ± 0,7	104,7 ± 7,8	5128,9 ± 25,2	1,0 ± 0,0
12 h iso + 12 h <i>n</i> -hexano	29,4 ± 1,7	11,0 ± 0,9	29,4 ± 2,2	4817,6 ± 22,2	2,0 ± 0,1

Contudo, para as membranas UP010 e NP010, Figuras 17 e 19, respectivamente, esta análise não é válida. Para a primeira, as principais diferenças apresentam-se entre os tratamentos mais brando e mais extremo, ou seja, Tratamento 5 (2 h em etanol seguido por 2 h em *n*-hexano) e Tratamento 8 (12 h em etanol seguido por 12 h em *n*-hexano). Tratamentos intermediários (6 e 7) apresentam valores para o fluxo permeado e permeabilidade muito similares, em comparação com os tratamentos 5 e 8. Já com relação à membrana NP010, os fluxos de *n*-hexano mostraram-se bem próximos para todos os pré-tratamentos, exceto para o Tratamento 6 (2 h em etanol seguido de 12 h em *n*-hexano), que apresentou valores mais elevados de fluxo permeado em todas as pressões. Nesta, com o Tratamento 7, de 6,0 a 8,5 bar, fluxos bem próximos ao do Tratamento 6 podem ser observados, embora nas demais pressões, os valores apresentem-se bem abaixo. Para a NP010, o menor fluxo permeado foi obtido com o tratamento mais severo (12 h em etanol seguido de 12 h em *n*-hexano). Estes fenômenos podem ser explicados com base em alterações na energia de superfície da camada ativa da membrana quando em contato com o solvente, principalmente em membranas de NF; e no inchamento / encolhimento dos poros na matriz polimérica, o que provoca mudanças no desempenho das membranas (BUONOMENNA et al., 2011).

As permeabilidades ao *n*-hexano observadas na membrana UH050 mostraram aumentos na medida em que se aumentou o tempo de exposição aos solventes, apesar de terem revelado maior sensibilidade ao tempo de exposição ao etanol. Este comportamento distinto entre as membranas estudadas pode ser decorrente de *swelling / shrinking* da matriz polimérica, que promovem mudanças no desempenho das membranas (DARVISHMANESH; DEGRÈVE; VAN DER BRUGGEN, 2011). O tamanho de poro também apresenta um papel importante aqui, uma vez que a UP010 e UH050 tem poros maiores que a UH004 e UP005. Nas membranas com tamanhos de poro maiores, os efeitos da interação entre o solvente e a matriz polimérica seriam menores, e o molhamento dos poros

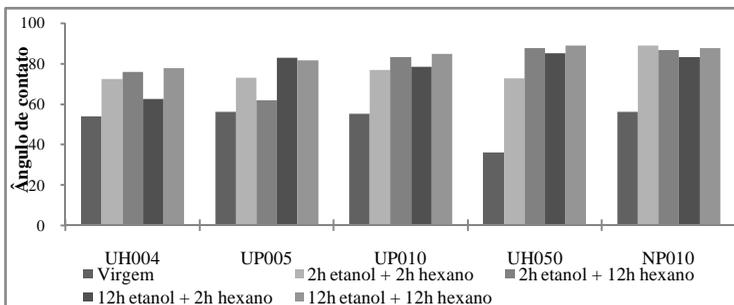
seria o maior inconveniente, explicando o efeito pronunciado do etanol, visto sua hidrofiliçidade.

A partir da Tabela 7, pode-se perceber que houve um aumento de aproximadamente 2,6 vezes na permeabilidade da membrana UH004, do tratamento mais brando com etanol (2 h), para o mais severo (12 h). Ainda, entre os dois tratamentos com etanol mais brandos, a permeabilidade desta membrana praticamente dobrou com o aumento do tempo de exposição ao *n*-hexano. Entretanto, nos tratamentos mais severos com etanol (12 h), pouca variação pode ser percebida entre os tempos de exposição de 2 e 12 h ao *n*-hexano (apenas 5 %). Entretanto, os maiores aumentos na permeabilidade relacionados ao tempo de imersão nos solventes podem ser percebidos na membrana UH050. Esta teve a permeabilidade aumentada em 35 vezes, do tratamento mais brando para o mais severo.

Com relação às duas membranas de UF mais restritivas, ou seja, com menores massas molares de corte (UH004, 4 kDa; UP005, 5 kDa), pode-se perceber que, apesar da diferença na seletividade, para o tratamento mais brando com etanol (Tratamento 5), a permeabilidade apresenta valores iguais. Este comportamento pode ser devido a interações entre o polímero de cada membrana, PESH e PES, respectivamente, que rearranjou os sítios hidrofílicos e hidrofóbicos de maneiras distintas, de forma que o balanço final entre MWCO e pré-tratamento apresentassem permeabilidades iguais. Por outro lado, para as membranas UF com maiores MWCO (UP010, 10 kDa; UH050, 50 kDa), também no pré-tratamento com etanol, este balanço apresenta permeabilidades maiores na UP010 que na UH050 (cerca de 50 % maiores) para os tratamentos com menor tempo de exposição ao etanol (Tratamentos 5 e 6).

Estas observações podem ser comprovadas pela medição dos ângulos de contato para cada uma das membranas após cada tipo de pré-tratamento. Estes resultados encontram-se expostos na Figura 20, para os pré-tratamentos com etanol.

Figura 20: Ângulo de contato para as membranas virgens e após cada pré-tratamento com etanol.



Quanto ao ângulo de contato para os condicionamentos com etanol, pode-se perceber que estes se correlacionam com os fluxos permeados e a permeabilidade em todas as membranas, visto o maior ângulo medido se referir ao tratamento mais eficiente (UH004, UP010 e UH050, Tratamento 8; e NP010, Tratamento 5). Excetua-se deste comportamento apenas a membrana UP005, na qual o maior ângulo de contato refere-se ao Tratamento 7, que apresenta fluxos abaixo do Tratamento 8. Contudo, a diferença entre os ângulos é de apenas 1,47 %. Além disso, para as membranas UP010 e UH050, o menor ângulo medido também se refere ao tratamento com permeabilidade mais baixa (Tratamento 5). Apesar disso, as medidas de ângulo de contato para os demais tratamentos apresentaram flutuações e não correlacionam completamente com as permeabilidades.

No que diz respeito aos ensaios realizados com pré-tratamento inicial em *iso*-propanol, percebe-se que, em geral, não há correlação clara entre o tempo de condicionamento e a permeabilidade. Excetuam-se as NP010 e UH004, nas quais o maior tempo de tratamento apresenta maiores fluxos, embora na segunda os tratamentos intermediários apresentem fluxos de permeado e permeabilidades em valores muito próximos, e apenas na primeira o menor fluxo seja relativo ao menor tempo de tratamento. As demais membranas apresentaram

comportamentos diversos para cada tipo de pré-tratamento estudado.

Para a UP005, de 1,0 a 3,0 bar, nota-se que os fluxos permeados para os tratamentos 5 e 8 (2 h em *iso*-propanol seguido de 2 h em *n*-hexano e 12 h em *iso*-propanol seguido de 12 h em *n*-hexano, respectivamente), apresentaram-se praticamente iguais. Acima destas pressões, os fluxos e a permeabilidade para o tratamento 5 superaram todos os demais. Os tratamentos 6 e 8 apresentaram fluxos iguais na pressão 4,5 bar, sendo que à pressões mais baixas, o fluxo maior correspondeu ao tratamento 8 e a pressões mais altas correspondeu ao tratamento 6. Logo, a permeabilidade relativa ao tratamento 6 foi maior que a do tratamento mais severo, embora a diferença seja de apenas de 2,3 %. A menor permeabilidade pode ser encontrada com o tratamento 7, sendo esta, 50 % menor do que para o tratamento 5 e cerca de 30% menor que a obtida com os tratamentos 6 e 8.

Apenas para a membrana UP010, podem-se observar quatro retas distintas para cada um dos pré-tratamentos, sem pontos coincidentes. Nesta, a permeabilidade parece seguir uma tendência de aumento com o aumento do tempo de exposição ao *iso*-propanol e ao *n*-hexano no pré-tratamento (Tratamentos 5, 6 e 7). Contudo, para o maior tempo de contato com o *n*-hexano, a permeabilidade foi reduzida. Segundo Buonomenna et al. (2011), em membranas densas, o *swelling*, ou dilatação da matriz polimérica, provoca a abertura das cadeias de polímeros, o que cria espaços de volume livre e aumenta o fluxo permeado de solvente porém reduz a capacidade de rejeição. Contudo, no caso de membranas porosas, o inchamento da matriz causaria o estreitamento dos poros, aumentando a retenção de solutos e diminuindo, de acordo com o tamanho da molécula do solvente e da massa molar de corte das membranas, a permeabilidade.

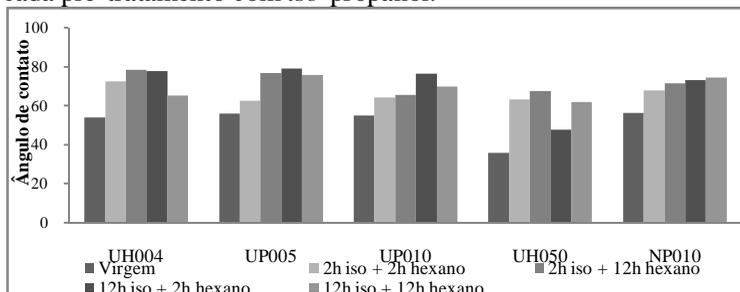
O maior fluxo de *n*-hexano permeado para a membrana UP010 refere-se ao tratamento 7 (12 h em *iso*-propanol seguido de 2 h de imersão em *n*-hexano) e o menor foi relativo ao tratamento 8 (12 h em *iso*-propanol seguido de 12 h de imersão em *n*-hexano). Além disso, valores para a permeabilidade

encontrados para o tratamento 7 e tratamento 8, diferem cerca de 3,5 vezes, sendo esta a maior variação nos valores de permeabilidade promovida pelos pré-tratamentos, dentre todas as membranas estudadas. A comparação dos resultados obtidos para a medição do ângulo de contato para esta membrana, em cada um dos pré-tratamentos corrobora com estas observações. Nestes, o tratamento 7 apresentou maior aumento do ângulo de contato em relação à membrana virgem, o que significa uma ampliação da tendência hidrofóbica na camada ativa da membrana. Entretanto, embora os menores fluxos permeados e a menor permeabilidade esteja relacionada ao tratamento 8, este não apresentou o menor ângulo de contato dentre os tratamentos. Os resultados para a medição do ângulo de contato das membranas virgens e após o tratamento com *iso*-propanol, encontram-se na Figura 21.

Um comportamento interessante também pode ser observado para a membrana UH050. O uso do *iso*-propanol como solvente de pré-tratamento provocou aumentos acentuados no fluxo permeado. Isto sugere que o *iso*-propanol provavelmente está danificando a estrutura porosa da membrana, sendo este efeito mais pronunciado em membranas com maiores tamanhos de poros.

Para a UH050, as curvas dos tratamentos 5, 6 e 8 coincidem em diversos pontos, principalmente de 1,0 a 2,0 bar. Entretanto, acima de 2,0 bar, os valores para o fluxo permeado referentes ao tratamento 5 apresentam-se superiores. Consequentemente, o valor da permeabilidade também se apresenta superior aos demais tratamentos, sendo 64 % maior que o valor para o tratamento 6, o qual apresentou menores fluxos permeados para todas as pressões e menor valor de permeabilidade.

Figura 21: Ângulo de contato para as membranas virgens e após cada pré-tratamento com *iso*-propanol.



Em relação aos ângulos de contato medidos, observa-se que apenas na NP010, estas apresentaram boa relação com as permeabilidades encontradas, sendo a maior referente ao maior ângulo, e conseqüentemente maior aumento do caráter hidrofóbico da membrana; e a menor referente ao menor ângulo. Nos demais casos, embora não seja possível relacionar essas medidas diretamente com os fluxos e as permeabilidades, pode-se perceber que houve aumentos significativos de ângulo de contato, mínimo de 32,5 % para a UH050 com o Tratamento 7 em *iso*-propanol, e máximo de 87,2 % também para a UH050 com o Tratamento 6.

Segundo Firman et al. (2013), a permeabilidade é fortemente dependente tanto do caráter hidrofílico / hidrofóbico da membrana quanto do solvente utilizado. Logo, a hidrofobicidade da camada ativa da membrana determinaria, em grande medida, o fluxo permeado através da membrana. Contudo, esta variação nos resultados para cada membrana, especialmente nos tratamentos com *iso*-propanol, pode ser explicada com base nas interações entre os polímeros de cada membrana com cada um dos solventes do pré-tratamento, acrescidas da influência exercida pelo tamanho dos poros em cada uma das membranas. De acordo com Van der Bruggen et al. (2002), a imersão das membranas em alcoóis promove a clusterização de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na camada ativa da membrana. Assim,

membranas hidrofílicas tendem a se tornar mais hidrofóbicas, além de aumentar levemente o tamanho médio de poro.

Ainda, conforme Tsui e Cheryan (2004), as interações entre os solventes e o polímero das membranas podem resultar em dilatação, plastificação ou dissolução do material da membrana, o que resulta em alterações no desempenho e nas características estruturais das membranas.

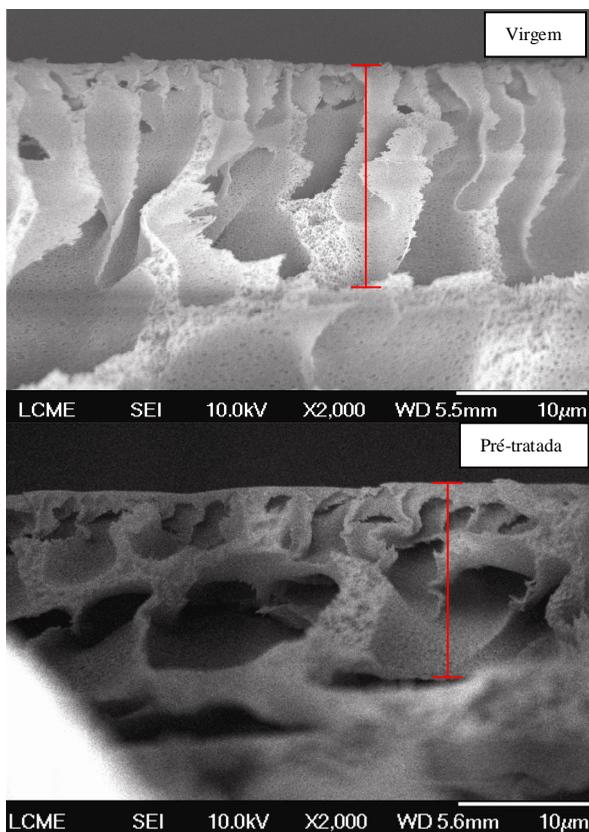
Entretanto, estas hipóteses não explicam completamente o comportamento das membranas estudadas neste trabalho, uma vez que nos pré-tratamentos com *iso*-propanol, nenhuma relação foi encontrada entre os ângulos de contato e fluxos permeados ou permeabilidades.

Ao comparar os fluxos e permeabilidades obtidos após os tratamentos em etanol com os tratamentos em *iso*-propanol, pode-se perceber que os fluxos máximos para as membranas UP005, UP010 e NP010, permaneceram na mesma faixa de variação, embora as permeabilidades apresentem valores bem diversos. Apenas foram encontrados valores em faixas distintas para as membranas UH004 e UH050, nas quais os fluxos e permeabilidades para os tratamentos com imersão inicial em *iso*-propanol mostraram valores mais elevados que para os tratamentos com etanol. Na primeira, as diferenças alcançaram cerca de 80 % para o tratamento mais eficiente (maiores fluxos e permeabilidades). Já na segunda, a permeabilidade para o tratamento mais eficiente com *iso*-propanol foi aproximadamente 21 vezes maior do que para o melhor tratamento com etanol.

De modo geral, as permeabilidades encontradas nos tratamentos com *iso*-propanol superaram as obtidas nos tratamentos com etanol. Apenas para a NP010, os valores obtidos foram majoritariamente maiores com a imersão inicial em etanol, sendo que, apenas com o Tratamento 8, a permeabilidade com *iso*-propanol superou o valor para o mesmo condicionamento em etanol em 12 %. Para a UP010, também o tratamento mais severo em etanol apresentou-se cerca de 4 vezes maior que o mesmo em *iso*-propanol; e para a UP005, os Tratamentos 7 e 8 em etanol superaram os mesmos em *iso*-propanol em 52 % e 65 %, respectivamente.

Na Figura 22 estão expostas as micrografias obtidas para a membrana UH050 virgem e com pré-tratamento mais severo (Tratamento 8) em etanol. Só foram obtidas imagens claras para esta membrana virgem e neste tratamento, visto que após a compactação da membrana durante o experimento, o polímero é forçado para dentro do suporte não tecido (*non woven*), tornando difícil a remoção deste último. Visto a natureza fibrosa do material do suporte, resquícios de fibras impediam a visualização adequada da seção transversal membrana.

Figura 22: Fotomicrografia da seção transversal da membrana UH050 virgem e pré-tratada por imersão durante 12 h em etanol seguidas de 12 h em *n*-hexano.



As micrografias mostram características típicas de membranas de ultrafiltração, como a presença de macrovazios na camada inferior à camada ativa da membrana (subcamada). Estes espaços auxiliam na redução da resistência à permeação (TRES et al., 2010). Diferenças sutis podem ser percebidas na espessura da membrana pós-permeação, provavelmente devido à compactação.

Apesar disso, a estrutura morfológica das membranas não apresentou alterações significativas resultantes da permeação.

Pelas análises de FTIR é possível verificar a presença de bandas vibracionais que podem ser relacionadas com grupos funcionais. Esta análise possibilita a identificação qualitativa de componentes de misturas poliméricas. Como o polímero base em todas as membranas é o mesmo (PES), o espectro obtido, bem como as alterações nestes, ocorreram nas mesmas bandas, embora com intensidades levemente diferentes. Dessa forma, nas Figuras 23 e 24 estão dispostos os espectros para as membranas UP005 e UH050 submetidas ao condicionamento e permeação com diferentes solventes.

As áreas mais importantes para o exame preliminar dos espectros são as regiões de 4.000 a 1.300 cm^{-1} e de 900 a 650 cm^{-1} , sendo que a região de mais alta frequência é chamada de região dos grupos funcionais, onde ocorrem as absorções correspondentes a grupos como $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ e $-\text{C}=\text{O}$ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). Portanto, os espectros foram apresentados nestas duas faixas, para melhor visualização destas regiões.

Na membrana virgem, os picos mais proeminentes ocorreram nas bandas 600 a 800 cm^{-1} , relativos a moléculas de cadeia longa; 1035 cm^{-1} , representante de grupos de éteres alquil-árílicos (PAVIA et al., 2010). Após os pré-tratamentos e permeações, foi observada a diminuição dos picos de moléculas de cadeia longa e o desaparecimento dos picos de éteres alquil-árílicos. Isso pode significar que o condicionamento promove o rompimento dessas cadeias.

Outra região de picos que se destacam foi entre 1000 e 1600 cm^{-1} , particularmente em 1150 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} . Segundo Konar et al. (1993) e Silvestein; Webster e Kiemle (2007), os picos entre 1200 e 1600 cm^{-1} estão relacionados aos grupos sulfônicos ($\text{S}=\text{O}$ e $\text{O}=\text{S}=\text{O}$), sendo a região de 1290 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do grupo SO_2 . Segundo Tang, Kwon e Leckie (2009), os picos 1150 cm^{-1} , também estão relacionados às sulfonas. Estes picos comprovam a composição polimérica informada pelo fabricante (PESH e PES, para UP005

e UH050, respectivamente). Porém o aumento na transmitância nestas bandas, com conseqüente redução dos picos, denuncia possíveis degradações na camada ativa das membranas. Segundo Hajatdoost, Sammon e Yarwood (2009), mudanças ou extinções nas bandas de 1100 a 1500 cm^{-1} , podem estar relacionadas à ocorrência de *swelling*.

Figura 23: Espectros de infravermelho para a membrana UP005 virgem e submetida aos pré-tratamentos com etanol e permeação com *n*-hexano.

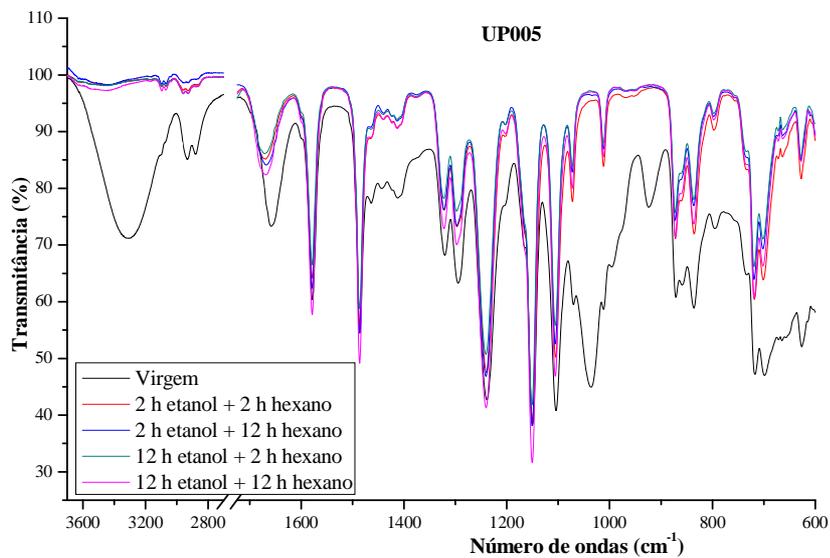
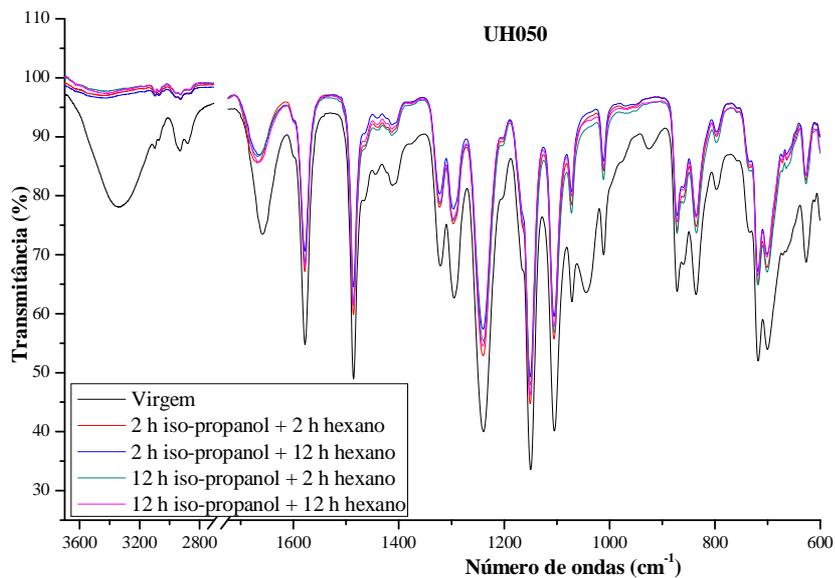


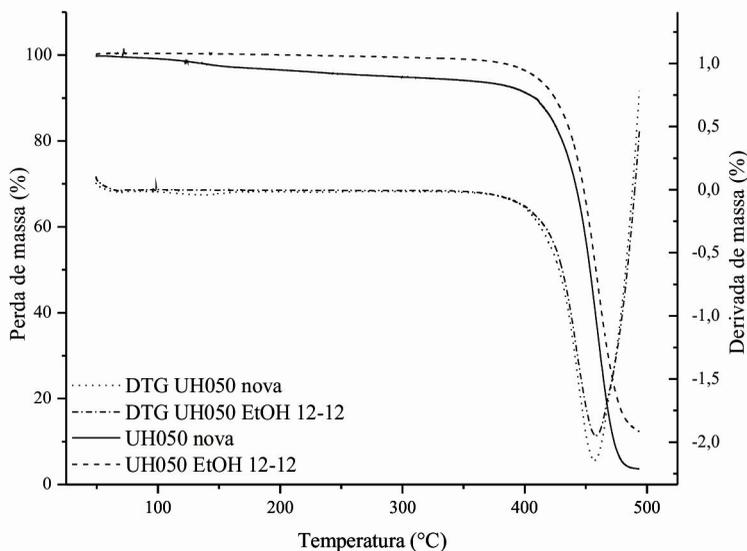
Figura 24: Espectros de infravermelho para a membrana UH050 virgem e submetida aos pré-tratamentos com *iso*-propanol e permeação com *n*-hexano.



As bandas de 3300 cm^{-1} também se mostraram bastante pronunciadas nas membranas virgens, com redução drástica após os pré-tratamentos. Segundo Hajatdoost, Sammon e Yarwood (2002), esta região é atribuída ao estiramento do grupo -OH e às ligações de hidrogênio; e está relacionada a absorção de água pela membrana. Assim, após o condicionamento e permeação com *n*-hexano, nota-se o desaparecimento destes picos, o que indica a remoção da água adsorvida presente na membrana virgem, tornando-a mais hidrofóbica e corroborando com o aumento do ângulo de contato após o condicionamento, como pode ser observado nas Figuras 23 e 24.

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar as possíveis mudanças na estabilidade térmica das membranas causada pela permeação de solventes. A Figura 25 apresenta a perda de massa (%) em relação à temperatura para a membrana UH050 nova e após pré-tratamento com imersão por 12 h em etanol seguida de 12 h em hexano. Observa-se que não há mudança da temperatura de degradação térmica da membrana, sugerindo que a permeação com solvente não causa danos ao material da membrana.

Figura 25: Termograma para a membrana UH050 nova e após pré-tratamento com 12 h em etanol seguida de 12 h em hexano e permeação com hexano.



As pequenas perdas iniciais para a membrana nova, cerca de 2 a 3 % em massa, da temperatura ambiente até aproximadamente 300°C, podem ser atribuídas à saída de água absorvida e resíduos de solvente na amostra (TENA et al., 2012), ou ainda de preservantes de outros aditivos incorporados na fabricação. Na membrana que foi pré-tratada não se observou variações na massa da amostra antes da degradação, possivelmente devido à remoção destes compostos de baixa massa molar pelo pré-tratamento com etanol e hexano, seguido de permeação com hexano. Essa hipótese é corroborada pelo aumento do caráter hidrofóbico da membrana, evidenciado pelas medidas de ângulo de contato.

4.4. Conclusões

O estudo da influência do tempo e do solvente utilizado no pré-tratamento nos fluxos e na permeabilidade de *n*-hexano em membranas poliméricas comerciais evidencia a possibilidade de aumentar o fluxo permeado, pelo aumento do tempo de contato da membrana com uma combinação de solventes (etanol ou *iso*-propanol seguido de *n*-hexano) por tempos determinados.

Cada membrana apresenta resultados mais eficientes com um tratamento diferente, onde eficiência significa maiores fluxos e permeabilidades. Para a membrana UH004, os melhores resultados foram obtidos com o Tratamento 8 para ambos solventes. Na UP005 e UH050, estes são relativos ao Tratamento 8 com etanol e ao Tratamento 5 com *iso*-propanol. Já a UP010 mostra maior eficiência também com o Tratamento 8 em etanol, porém com o Tratamento 7 em *iso*-propanol. Para a NP010, os melhores resultados são devido aos Tratamentos 6 em etanol e 8 em *iso*-propanol.

Estes resultados são, na maioria dos casos, corroborados pelos dados obtidos com a medição do ângulo de contato da camada ativa das membranas após os pré-tratamentos. Porém, pode-se afirmar que para todas as membranas, em todos os tempos e solventes de condicionamento, houve aumento do ângulo de contato e, conseqüentemente, do caráter hidrofóbico da membrana. Este último é sabido como fator de grande influência na permeação de solventes não aquosos em membranas, especialmente poliméricas. Entretanto, dadas as evidências de correlação destes com os fluxos e permeabilidades apenas em algumas membranas e pré-tratamentos, acredita-se que outros fatores devam ter impacto sobre a eficiência dos condicionamentos, tais como o polímero constituinte e a massa molar de corte da membrana, e a interação destes com os solventes utilizados no tratamento. Dessa forma, a eficiência final do processo seria um balanço obtido a partir dessas variáveis.

Pela análise da micrografia realizada via microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, não se percebem alterações significativas na morfologia da membrana, donde se

infe que, feita a análise na membrana pós pré-tratamento mais severo, a membrana apresenta boa estabilidade aos solventes. Porém, a análise de FTIR, por ser mais sensível e atuar a nível molecular, sugere que podem ter havido algumas degradações leves, visto que não são detectados pela análise de microscopia.

Contudo, embora os resultados possam prever ganho na eficiência destas membranas em processos de separação óleo-solvente, estes ainda não são conclusivos. Testes de retenção devem ser realizados, com vistas a obter um bom equilíbrio entre os fluxos permeados e a retenção do óleo.

CAPÍTULO 5: PERMEAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEO DE MACAÚBA E *n*-HEXANO POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE ULTRA E NANOFILTRAÇÃO SUBMETIDAS A DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS

Resumo

A macaúba é uma palmeira brasileira que, dada sua elevada produtividade, surge como alternativa energética para o cenário de óleos vegetais. O fruto da macaúba apresenta altos teores de óleos, tanto na polpa, quanto na amêndoa. Apesar disso, grande parte da cadeia produtiva da macaúba ainda é artesanal, o que impede sua expansão devido a prejuízos na qualidade dos óleos comercializados. Matérias-primas como a macaúba, geralmente têm seu óleo extraído por uma combinação de extração mecânica com solventes orgânicos. Nesse caso, a retirada dos solventes é necessária, implica em elevados gastos energéticos e perda de qualidade do óleo. Assim, muitos estudos têm surgido na tecnologia de membranas, com foco na dessolventização parcial de óleos vegetais. No presente trabalho, quatro membranas de ultrafiltração e uma de nanofiltração (Microdyn-Nadir) foram testadas na operação de dessolventização de misturas sintéticas de óleo de macaúba e *n*-hexano. As membranas utilizadas foram pré-tratadas com diferentes solventes, em tempos estabelecidos conforme estudos anteriores e submetidas à permeação das misturas. O comportamento das membranas foi avaliado pela medição do fluxo permeado e da retenção de óleo. As membranas mostram comportamento de fluxo normal e compatível com estudos envolvendo outros óleos, embora os valores de fluxo tenham sido abaixo do esperado. Os melhores resultados obtidos para retenção de óleo (> 30 %) estão relacionados às membranas de menor massa molar de corte, sendo o melhor balanço entre fluxo permeado e retenção de óleo referente à membrana de nanofiltração ($12,4 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$; 34,7 %).

Palavras-chave: Membranas poliméricas. Dessolventização.
Óleo de macaúba.

5.1. Introdução

A macaúba é uma palmeira nativa do Brasil cujos frutos são comestíveis, com polpa fibrosa de sabor adocicado. Esta apresenta diversas vantagens competitivas em relação a outras palmeiras, como a redução dos riscos de erosão, a recuperação de áreas degradadas, o cultivo por agricultura familiar e a demanda de mão de obra ao longo de todo ano. Tanto a polpa quanto a amêndoa apresentam elevados teores proteicos e óleos com rendimentos médios de 55 % em base seca (CETEC, 1983). Visto a sua alta produtividade (superior a 6000 L.ha⁻¹), a macaúba apresenta-se no cenário energético como uma alternativa viável para suprir a demanda por óleos vegetais.

Contudo, a cadeia produtiva da macaúba ainda encontra-se em estágio de desenvolvimento, sendo a extração dos óleos muitas vezes realizada de maneira quase artesanal. A extração por prensagem mecânica tem a desvantagem de resultar em uma torta com alto teor de óleo residual (até 20%). Logo, para uma maior extração de óleo deve-se combinar este processo com a extração por solventes orgânicos, geralmente *n*-hexano, o que exige a necessidade de separação do óleo e do solvente, que deve ser reciclado ao processo.

Atualmente, a remoção acontece por um processo de destilação e posterior condensação do solvente. No entanto, este procedimento envolve gastos energéticos elevados e eventual perda da qualidade dos óleos devido ao aquecimento. Estes problemas poderiam ser reduzidos com o uso de membranas na dessolventização parcial de misturas de óleos vegetais com solvente.

Estudos sobre o uso de membranas poliméricas comerciais em meios não aquosos ainda são bastante restritos, sendo necessárias mais investigações sobre o comportamento destas frente a estes sistemas. Uma membrana ideal para uso em sistemas não aquosos deve combinar boa capacidade de retenção do óleo com alto fluxo de permeado e estabilidade em longo prazo. Conforme observações experimentais e modelos semi-empíricos, a permeação de solventes orgânicos através de

membranas poliméricas não se baseia apenas na viscosidade ou difusão molecular. Influenciam também parâmetros adicionais decorrentes de fenômenos de interação entre o solvente e a membrana, como tensão superficial, sorção, hidrofobicidade ou hidrofobicidade de interfaces (GUIZARD et al., 2002).

Dessa forma, membranas de ultrafiltração e de nanofiltração (Microdyn-Nadir) foram testadas na operação de dessolventização de misturas de óleo de macaúba e *n*-hexano. As membranas utilizadas foram pré-tratadas com diferentes solventes, em tempos estabelecidos conforme estudos anteriores e submetidas à permeação das misturas. O desempenho das membranas foi avaliado pela medição do fluxo permeado e da retenção de óleo.

5.2. Material e métodos

5.2.1. Óleo de Macaúba

Os óleos brutos, obtidos por extração mecânica, da polpa e da amêndoa da macaúba foram adquiridos da empresa Cocal Óleos Especiais Ltda (Abaeté, Minas Gerais). Segundo o fornecedor, os óleos foram enviados com índices de acidez em ácido oléico de 45 % para o óleo da polpa, e 10% para o da amêndoa. Assim que recebidos, os óleos foram acondicionados em embalagens plásticas opacas de 1 L, com atmosfera inerte (N₂) e congelados em freezer (Eletrolux Freezer/Cooler H500) a aproximadamente -18 °C, a fim de minimizar a degradação.

5.2.2. Caracterização e degomagem do óleo

5.2.2.1. Acidez

A determinação do teor de ácidos graxos livres existentes nas amostras dos óleos de macaúba (amêndoa e polpa) foi realizada por titulometria, segundo metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2004). Esta mesma análise também foi

realizada no *Laboratorio de Grasas y Aceites* da *Facultad de Química* na *Universidad de la República* em Montevideú, Uruguai, para os óleos brutos, segundo metodologia AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1997).

5.2.2.2. Índice de peróxido

A determinação do índice de peróxido nas amostras dos óleos de macaúba (amêndoa e polpa) foi realizada por titulometria, segundo metodologia AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1997). Esta análise foi realizada no *Laboratorio de Grasas y Aceites* da *Facultad de Química* na *Universidad de la República* em Montevideú, Uruguai, porém apenas com os óleos brutos.

5.2.2.3. Degomagem

A degomagem foi realizada pelos métodos propostos por Fett e Moretto (1998) e De e Patel (2010), com adaptações. Foi acrescentado ao óleo bruto, 3% v/v de água aos óleos da amêndoa e da polpa. Em seguida, procedeu-se o aquecimento das amostras, sob agitação magnética (Dist DI-03), a 65 °C durante 25 minutos. Após o resfriamento, as amostras foram centrifugadas a 13.507 G (Beckman Coulter Optima L-90K) por 15 minutos. Neste procedimento, precipita-se a água juntamente com a goma, a qual pode ser separada do óleo degomado.

5.2.3. Produção das misturas sintéticas de óleo de macaúba e *n*-hexano

As misturas de óleo de macaúba e *n*-hexano foram produzidas em três proporções diferentes de óleo em relação ao *n*-hexano em massa (1:5, 1:3 e 1:1). Alíquotas de óleo foram pesadas em um béquer. Em seguida, massas proporcionais de *n*-hexano foram medidas e ambos foram misturadas em vidros âmbar com batoque e tampa para evitar perdas de solvente para a atmosfera. A seguir, procedeu-se agitação manual para homogeneização da mistura.

As misturas foram escolhidas de forma a simular as misturas obtidas na indústria de óleos comestíveis, ou seja, entre 20 % e 30 % de óleo (m/m) (KASSING et al., 2010), selecionando-se também proporções acima e abaixo da média.

5.2.3.1. Determinação da viscosidade

A viscosidade das misturas bem como do óleo e do solvente puro foram medidas utilizando o reômetro Thermohaake VT – 550. Este equipamento mede a viscosidade com base na variação do torque rotacional de um fuso do tipo cilindro concêntrico (spindle – CP48) imerso no fluido, sendo a resistência deste proporcional à viscosidade. O viscosímetro é adaptado a um banho termostático, e opera com pequenas quantidades de amostra (aproximadamente 9 mL).

Esta análise foi realizada no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Vidros (CERMAT), no Departamento de Engenharia Mecânica, utilizando-se temperatura ambiente (25°C) e uma taxa de cisalhamento de 0 a 4000 s⁻¹, para o solvente puro e misturas, e de 0 a 1000 s⁻¹ para o óleo puro.

5.2.4. Membranas

As membranas utilizadas foram descritas no item 4.2.1.

5.2.5. Solventes

Os solventes utilizados são descritos no item 3.2.2.

5.2.6. Condicionamento das membranas

O condicionamento das membranas foi realizado conforme consta no item 4.2.3. Para os ensaios de permeação com as misturas de óleo de macaúba e *n*-hexano, foram escolhidos os pré-tratamentos mais eficientes (maiores fluxos permeados e maiores permeabilidades) na permeação de *n*-hexano puro, conforme testes anteriores. Os tratamentos escolhidos para cada

membrana estão dispostos na Tabela 9. Cada ensaio foi realizado em duplicata com cada uma das proporções de óleo escolhidas.

Tabela 9: Pré-tratamentos selecionados para cada membrana para os ensaios de permeação com as misturas óleo de macaúba:*n*-hexano.

Membrana	Pré-tratamento
UH004	12 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano
	12 h <i>iso</i> -propanol + 12 h <i>n</i> -hexano
UP005	12 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano
	2 h <i>iso</i> -propanol + 2 h <i>n</i> -hexano
UP010	12 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano
	12 h <i>iso</i> -propanol + 2 h <i>n</i> -hexano
UH050	12 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano
	2 h <i>iso</i> -propanol + 2 h <i>n</i> -hexano
NP010	2 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano
	12 h <i>iso</i> -propanol + 12 h <i>n</i> -hexano

5.2.7. Ensaio de permeação com misturas óleo de macaúba e *n*-hexano

Neste ensaio, após o pré-tratamento (vide item 5.2.6.), a membrana foi acondicionada na célula de filtração e esta foi preenchida com uma mistura óleo de macaúba : *n*-hexano. Uma ilustração esquemática do equipamento pode ser encontrada nas Figuras 3 e 4. As pressões de trabalho foram 4 bar para a UH050; 10 bar para a UH004, UP005 e UP010; e 20 bar para a NP010.

Durante cada experimento, amostras de fluxo permeado foram retiradas a cada 5 minutos no decorrer da primeira hora e mais 2 amostras em 1 h e 15 min e em 1 h e 30 min. Cada amostra consiste na coleta do permeado durante 5 minutos.

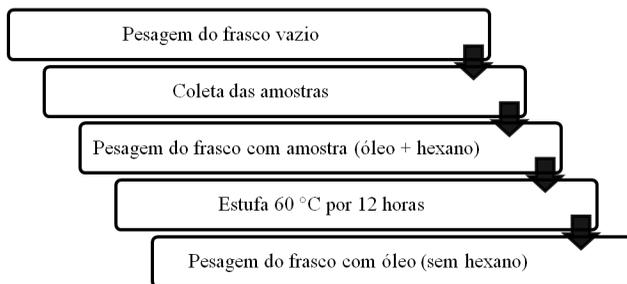
A coleta das amostras de fluxo permeado foi realizada em frascos âmbar com batoque e tampa, conforme consta no fluxograma da Figura 26.

Após a pesagem final dos frascos, foi possível calcular o percentual de retenção de óleo para cada membrana nas dadas condições de processo. Este cálculo foi realizado conforme descrito por diversos autores (PAGLIERO et al., 2011; TSUI; CHERYAN, 2004), utilizando-se a equação:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_R}\right) \times 100$$

sendo, C_P é a concentração de óleo no permeado e C_R é a concentração de óleo no retido.

Figura 26: Fluxograma da coleta de amostras de permeado nos ensaios com misturas óleo de macaúba : *n*-hexano.



5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Óleo de macaúba

5.3.1.1. Acidez

A Tabela 10 apresenta os valores obtidos para o índice de acidez dos óleos da polpa e da amêndoa de macaúba, brutos e

degomados. É perceptível que se obtiveram valores mais elevados para os óleos da polpa do que da amêndoa, tanto bruto quanto degomado (cerca de 200% maiores). Isso pode ser explicado pelo fato de que a polpa apresenta-se mais sujeita aos agentes de degradação (luz, calor e contato com o oxigênio), por envolver a amêndoa e possuir maior área de superfície de contato e exposta à ação de micro-organismos e do oxigênio, sendo que a amêndoa permanece mais protegida.

Segundo Bora e Rocha (2004), a presença de lipase, endógena à polpa da macaúba, contribui em grande medida para o aumento da acidez. Souza et al. (2010) verificaram aumentos acentuados (até 6 vezes maiores) no índice de acidez do óleo da polpa de macaúba após submeter os frutos à secagem em estufa com circulação de ar a 60 °C por 24 e 48 horas, comparados ao óleo obtido de frutos frescos recém colhidos. Hiane et al. (2005) encontraram valores de 0,83 % para o óleo da polpa de macaúba extraído por Soxhlet de frutos recém colhidos. Estes mesmos autores também determinaram a acidez de óleos obtidos da farinha da polpa da macaúba, constituída da polpa submetida a tratamento térmico de 40 a 50 °C e circulação forçada de ar por 4 h e verificaram índices de acidez até 4 vezes maiores quando comparados ao óleo da polpa, o que evidencia a influência da temperatura na hidrólise e conseqüentemente na qualidade final do óleo de macaúba. Costa et al. (2010) também encontraram valores muito inferiores ao deste trabalho para a acidez do óleo da polpa de macaúba (2,19 %).

O óleo da amêndoa apresentou acidez inferior ao óleo da polpa, porém bastante elevada se comparada aos resultados encontrados por Bora e Rocha (2004), 2,1 %; Hiane et al. (2005), 0,21 %; Rodrigues (2007), 0,5 - 9,0 %; e Amaral (2007), 6,23 %. De acordo com Silva (2009), a extração do óleo de macaúba é realizada, em geral, por prensagem dos frutos, os quais são coletados após queda natural do cacho e, em geral, armazenados de forma imprópria. Estes fatores contribuem para a baixa qualidade do óleo.

Tabela 10: Valores de acidez encontrados para os óleos de macaúba bruto e degomado.

Amostra de óleo	Índice de acidez (mg_{KOH}/g_{óleo})		Acidez Percentual (g_{ácido oleico}·100g⁻¹)	
Polpa bruto	139,68 ¹	130,13 ²	70,22 ¹	65,42 ²
Polpa degomado	135,76 ¹	-	68,24 ¹	-
Amêndoa bruto	46,66 ¹	43,15 ²	23,26 ¹	21,69 ²
Amêndoa degomado	44,88 ¹	-	22,56 ¹	-

1 – Resultados obtidos por análise efetuada na Universidade Federal de Santa Catarina.

2 – Resultados obtidos por análise efetuada na *Universidad de la República*, Montevideú – Uruguai.

A comparação destes resultados, com os dados iniciais de acidez do óleo (45 % polpa e 10% amêndoa), indica degradação rápida, possivelmente devido à exposição a agentes externos durante transporte.

De acordo com Brasil (1999), nenhum dos óleos estudados está dentro dos parâmetros para utilização como alimento, visto que os teores de acidez, em ácido oleico, máximos aceitáveis na legislação são de 15 % para óleo de arroz bruto e degomado.

5.3.1.2. Índice de peróxido

Os resultados encontrados para o índice de peróxido estão dispostos na Tabela 11. Os valores encontrados para o índice de peróxido estão abaixo dos encontrados por Amaral (2007) (15,28 meq kg⁻¹ amêndoa e 27,28 meq kg⁻¹ polpa) e Rodrigues (2007) (9 meq kg⁻¹ amêndoa e 17 meq kg⁻¹ polpa), tanto para o óleo da polpa, quanto da amêndoa. Porém, estão acima dos encontrados por Hiane et al. (2005) (0 meq kg⁻¹ amêndoa e 2,09 meq kg⁻¹ polpa). Se comparados aos índices encontrados por Bora e Rocha (2004), os valores encontrados superam os do autor (2,97 meq kg⁻¹) para o óleo da polpa, porém são inferiores no caso do óleo da amêndoa (1,37 meq kg⁻¹). Valores inferiores encontrados por estes autores podem ser explicados pelo fato de as análises terem sido realizadas em óleos recém-extraídos de frutos recém-colhidos. Segundo Amaral (2007), o estágio de amadurecimento dos frutos, condições de armazenamento e processamento podem ter acelerado os processos oxidativos e promovido a formação de peróxidos.

O índice de peróxidos está diretamente ligado ao grau de oxidação dos óleos. As reações de oxidação dos lipídios, nas quais ocorre a formação dos radicais livres, e, por conseguinte, dos peróxidos, ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Os peróxidos tendem a se acumular na fase de propagação, porém, dada a sua natureza instável, acabam por se decompor e reduzir o conteúdo final. Assim, o índice de peróxidos por si só pode levar a interpretações errôneas sobre o estado de rancificação do óleo (ORDÓÑEZ PEREDA, 2005).

Sob esta ótica, pode-se inferir que os óleos de macaúba analisados apresentam-se em estágio avançado de degradação, corroborado ainda pelos resultados das análises de acidez, que apresentaram índices elevados de ácidos graxos livres.

Tabela 11: Valores de índice de peróxido nos óleos de macaúba.

Amostra de óleo	Índice de peróxido (meq kg⁻¹)
Polpa bruto	5,84
Amêndoa bruto	0,84

Resultados obtidos por análise efetuada na *Universidad de la República*, Montevideú – Uruguai.

A partir da caracterização dos óleos, optou-se por utilizar nos experimentos de permeação apenas o óleo da amêndoa da macaúba, visto o menor grau de degradação.

5.3.2. Ensaio de permeação

As curvas de fluxo permeado em relação ao tempo podem ser observadas nas Figuras 27 a 31, para cada pré-tratamento e concentração de óleo.

Os fluxos apresentaram praticamente o mesmo comportamento para todas as membranas, em todas as proporções de óleo estudadas. Estas mostram três fases distintas: uma redução brusca nos primeiros 20 minutos, seguida de uma desaceleração na velocidade de redução e uma tendência à estabilização. Comportamentos semelhantes foram observados por Araki et al. (2010), Manjula et al. (2011) e Pagliero et al. (2011) em membranas poliméricas de ultra e nanofiltração. Na maioria dos casos, a estabilização dos fluxos pode ser observada após 60 minutos de permeação. Essa redução inicial pode ser atribuída à formação de camada polarizada na superfície das membranas.

Pagliero et al. (2011) citam a concentração por polarização e formação da camada gel na superfície da membrana como o fenômeno responsável pelas reduções de fluxo no início do

processo de filtração de mistura de óleo girassol e *n*-hexano com membranas poliméricas.

Figura 27: Fluxo permeado para a membrana UH004, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com *iso*-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo: *n*-hexano, respectivamente.

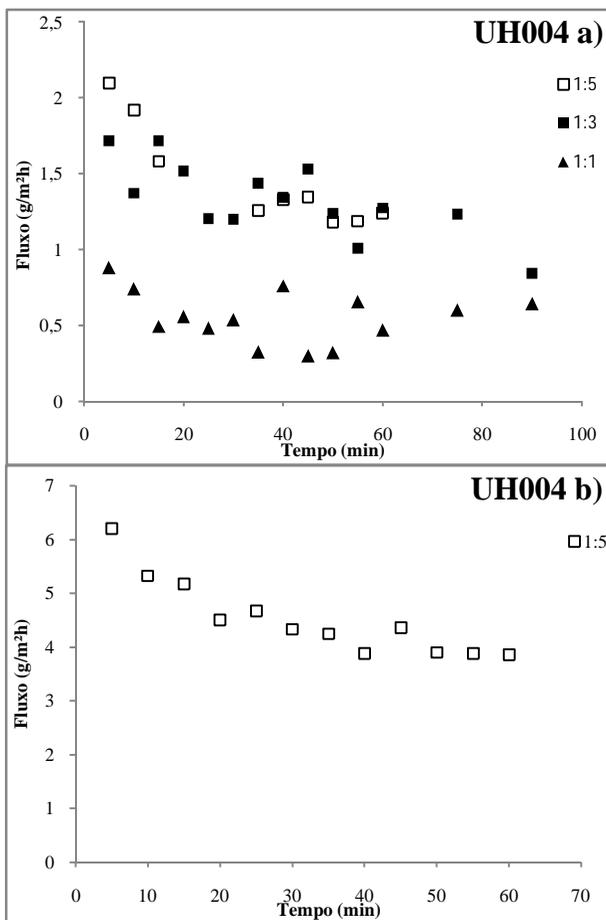


Figura 28: Fluxo permeado para a membrana UP005, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com *iso*-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo: *n*-hexano, respectivamente.

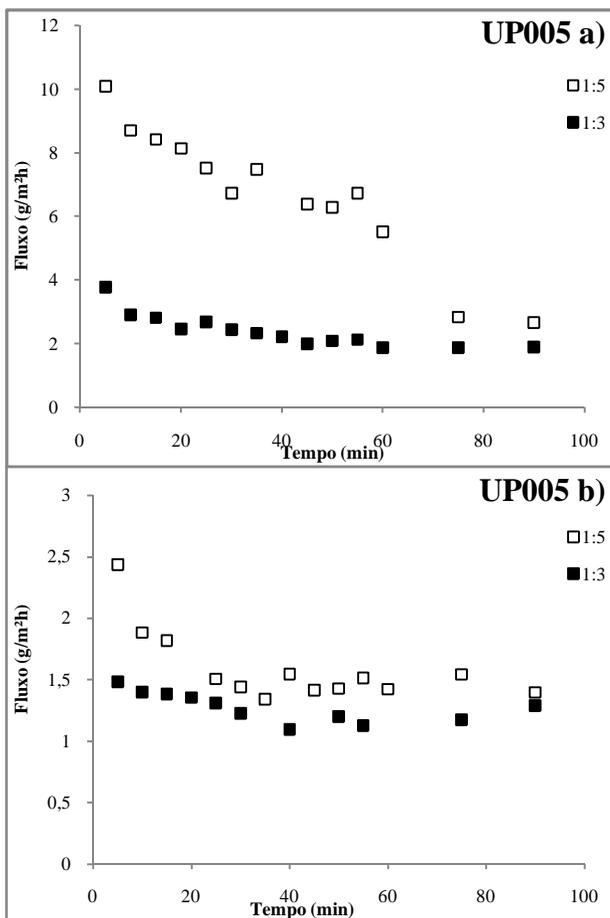


Figura 29: Fluxo permeado para a membrana UP010, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com *iso*-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo: *n*-hexano, respectivamente.

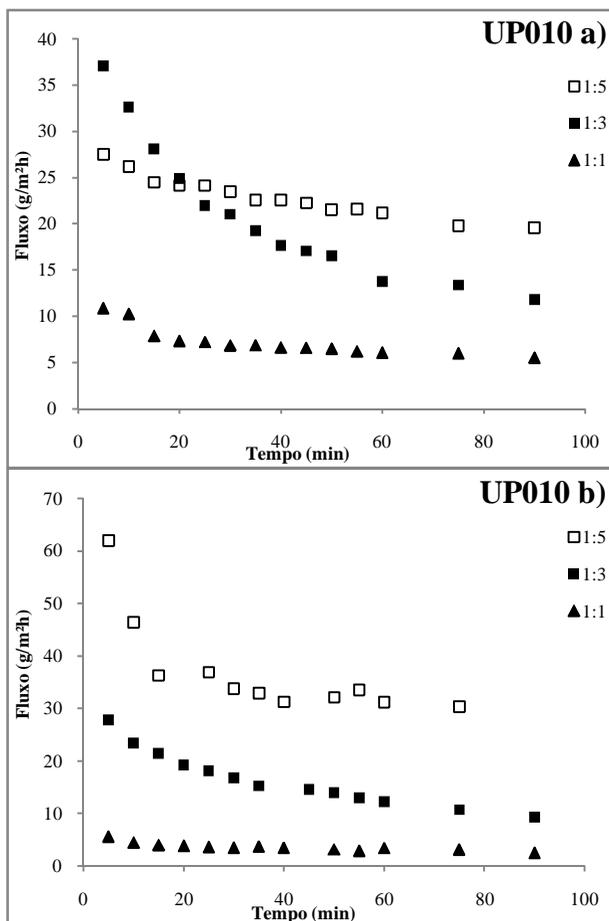


Figura 30: Fluxo permeado para a membrana UH050, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com *iso*-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo: *n*-hexano, respectivamente.

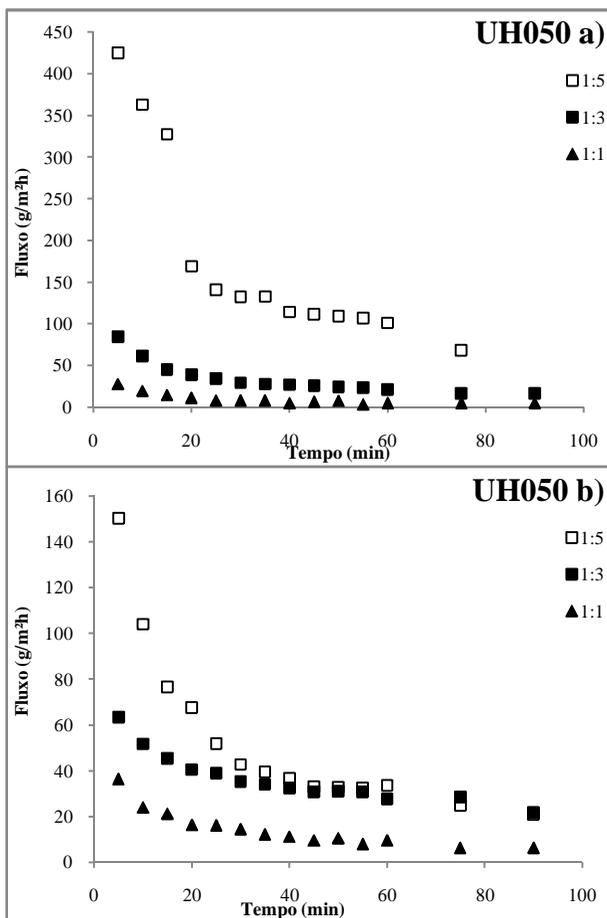
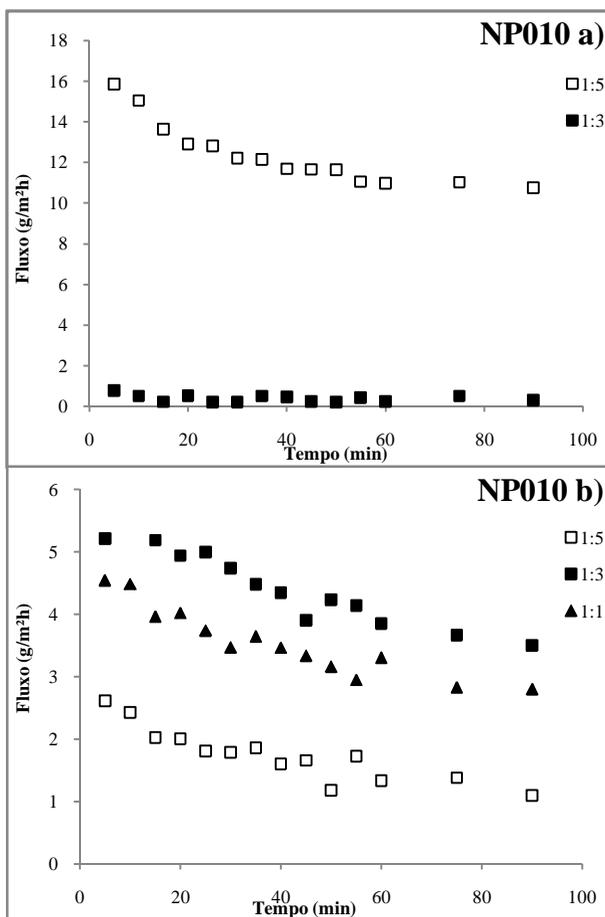


Figura 31: Fluxo permeado para a membrana NP010, sendo: a) Pré-tratamento com etanol, b) Pré-tratamento com *iso*-propanol; e 1, 2 e 3 as concentrações 1:5, 1:3 e 1:1 óleo: *n*-hexano, respectivamente.



Reduções iniciais nos fluxos permeados mostraram-se mais drásticas para as membranas com maiores massas molares de corte (UP010 e UH050). Nestas, estas reduções estão em torno de 50 a 70 %, para os ensaios com misturas óleo de macaúba/*n*-hexano 1:5. Devido aos maiores tamanhos de poro, esta queda brusca nos fluxos permeados para estas membranas pode estar associada à ocorrência de *fouling* causado pelas gomas não removidas no processo de degomagem convencional. Pagliero et al. (2007), em estudo sobre a dessolventização de misturas de óleo de girassol e óleo de soja crus com *n*-hexano através de membranas poliméricas porosas, associa quedas bruscas no fluxo permeado à incrustação (*fouling*).

Os fluxos permeados não apresentaram relação clara com o álcool utilizado no pré-tratamento, tampouco com o fluxo de solvente puro observado nos estudos preliminares para seleção dos pré-tratamentos. As membranas UH004 e UP010 apresentaram, em geral, maiores fluxos nos tratamentos com *iso*-propanol. Para as demais, os tratamentos com imersão inicial em etanol mostraram fluxos mais elevados.

Tanto o *fouling* quanto a camada polarizada são fenômenos que podem ser minimizados, porém não completamente evitados, e culminam em aumento na resistência à permeação das membranas. Além disso, a redução do fluxo de permeado com o tempo pode estar associada à compactação da membrana pela pressão e, portanto, é um comportamento normal de membranas poliméricas (MOURA et al., 2005).

Outra hipótese, apontada por Marenchino et al. (2006), leva em conta a natureza hidrofílica da membrana e presume que o comportamento de redução de fluxo seria devido à presença de pequenas quantidades de umidade no óleo. A adsorção preferencial desta na superfície interna dos poros da membrana levaria a uma diminuição da quantidade efetiva de poros permeáveis ao *n*-hexano, culminando na redução dos fluxos.

Para todas as membranas, os fluxos permeados apresentam valores baixos quando comparados aos fluxos de água. Os maiores valores de fluxo médio foram obtidos com a membrana UH050, em tratamento por 12 h em etanol seguido de 12 h em *n*-

hexano ($177,35 \text{ g}\cdot\text{m}^2\text{h}^{-1}$) e em tratamento por 2 h em *iso*-propanol seguido de 2 h em *n*-hexano ($53,43 \text{ g}\cdot\text{m}^2\text{h}^{-1}$), na filtração de misturas óleo de macaúba e *n*-hexano em proporções 1:5, mesmo com pressão inferior à aplicada nas outras membranas (4 bar, para a UH050 e 10 bar para as demais UF). Em alguns casos, os fluxos obtidos não foram mensuráveis.

Comparações diretas com resultados encontrados na literatura são difíceis, visto que as membranas utilizadas por outros autores são de fabricantes, materiais, tamanho e distribuição de poros diferentes, bem como os pré-tratamentos, solventes e óleos utilizados. Porém, os fluxos apresentados pelas membranas estudadas foram baixos quando comparou-se os fluxos obtidos para a UP005, em misturas 1:3, com os fluxos obtidos por Tres et al. (2012), para membranas produzidas com o mesmo material (PES) e mesma MWCO (5 kDa), apesar de fabricante diferente (GE-Osmonics), submetidas a permeação com misturas 1:3, óleo de soja/*n*-hexano, à mesma pressão (10 bar) condicionadas por 24 h em etanol. Verificou-se que, os fluxos encontrados por estes autores são aproximadamente 260 vezes maiores do que os obtidos neste estudo. Contudo, não se pode estabelecer uma relação direta, visto as diferenças nos processos. Porém, pode-se observar que os fluxos apresentados pelos autores e os obtidos neste trabalho encontram-se em ordens de grandeza diferentes.

É possível também analisar, pelas Figuras 26 a 30, que o aumento na fração de óleo da mistura alimentada no sistema, promove também a redução do fluxo permeado, na maioria dos casos. Essas diferenças são atingiram cerca de 60 % na membrana UH004, entre a fração 1:5 e 1:1, nos tratamentos com etanol e 90 % para a UP010, entre as mesmas frações, porém com tratamento em *iso*-propanol. Na membrana UH050, o aumento da fração de óleo de 1:5 para 1:1 promoveu, nos tratamentos com etanol, redução de 93 % no fluxo permeado e nos tratamentos com *iso*-propanol, redução de 75 %. Para a membrana NP010, foi observado um aumento no fluxo permeado de cerca de 100 %, comparando os as proporções de óleo 1:5 e 1:3, no tratamento com *iso*-propanol. Porém, ainda nesta última, o aumento da

proporção de óleo de 1:5 para 1:3, no tratamento com imersão inicial em etanol, gerou fluxos 2000 vezes menores.

Diversos autores explicam essa redução no fluxo permeado com base no aumento da viscosidade das misturas. Moura et al. (2005), relata aumentos no fluxo permeado pela comparação dos fluxos de óleo bruto puro (alta viscosidade) e misturas óleo-*n*-hexano 1:4 (baixa viscosidade). Marenchino et al. (2006), Pagliero et al. (2011) e Firman et al. (2013) relatam que o aumento da temperatura de processo, reduz as viscosidades das misturas, com consequentes ganhos no fluxo permeado.

Na Tabela 12 podem ser encontrados os valores medidos para as viscosidades do solvente e do óleo puros, bem como das misturas nas proporções utilizadas para permeação neste estudo.

Tabela 12: Valores de viscosidade para *n*-hexano, óleo de macaúba e misturas óleo de macaúba e *n*-hexano.

Material	Viscosidade (mPa.s)
<i>n</i> -hexano puro	0,60
Mistura 1:5	0,70
Mistura 1:3	0,97
Mistura 1:1	2,36
Óleo de macaúba puro	61,75

Os fluidos analisados tem comportamento newtoniano e não apresentam tixotropia nem reopexia, ou seja, a viscosidade independe da taxa de cisalhamento aplicada e não apresenta variação das propriedades reológicas com o tempo. Assim, da fração 1:5 para 1:1, vê-se um aumento de aproximadamente 240 % na viscosidade, e de 1:3 para 1:1, de cerca de 140%. De 1:5 para 1:3, a viscosidade aumenta apenas 38 %.

Pode-se notar que a viscosidade aumenta proporcionalmente com o aumento da fração de óleo de macaúba na mistura. Dessa forma, os resultados de viscosidade corroboram com as reduções de fluxo verificadas com o aumento das frações

de óleo na mistura filtrada, de acordo com o relatado por outros autores.

Além do fluxo, o desempenho das membranas também foi avaliado em função da capacidade de retenção de óleo, parâmetro fundamental para aplicação destas na dessolventização. Na Tabela 13 podem ser encontrados os valores de retenção média de óleo em cada uma das membranas, em seus respectivos pré-tratamentos e em cada proporção de óleo testada.

As retenções oscilam de acordo com o tempo, principalmente devido à polarização por concentração e aos efeitos do *fouling*. Entretanto, para as membranas estudadas neste trabalho, estas variações foram pequenas e possibilitaram o cálculo da retenção média.

Observa-se que, para as membranas UH004, UP010 e NP010 (entre 1:5 e 1:1), o aumento na fração de óleo da mistura filtrada promove a diminuição da retenção de óleo pelas membranas. Já na membrana UP005, UH050 e NP010 (entre 1:5 e 1:3), o comportamento inverso é observado: a rejeição cresce quando se aumenta a fração de óleo na mistura. Segundo Tres et al. (2012), em geral, aumentos na concentração de alimentação promoveriam aumentos na rejeição, devido ao maior *fouling*. No entanto, este fato pode estar ligado a efeitos como *swelling* e a plastificação, que provocam a redução da seletividade das membranas. Ainda segundo os mesmos autores, membranas afetadas por *swelling* e plastificação, apresentam-se translúcidas após a permeação. Neste trabalho, esta característica pode ser observada em todas as membranas após permeação com misturas óleo de macaúba/*n*-hexano 1:1.

Em muitos casos, as retenções de óleo obtidas foram negativas. Isso significa que, nestas membranas, a barreira seletiva oferecida é para o *n*-hexano, e não para o óleo. Resultados semelhantes foram obtidos também por Tres et al. (2012), na permeação de misturas de óleo de soja e *n*-hexano em membranas poliméricas comerciais. Segundo estes autores, retenções negativas podem ter sua origem também na plastificação das membranas. Com o aumento da concentração de óleo e devido a pressão no sistema, a concentração de óleo na

superfície da membrana aumenta e possivelmente intensifica os efeitos da plastificação e do *swelling*. Quando estes fenômenos acontecem, é difícil prever o transporte de massa, já que o material constituinte da membrana também parece influenciar significativamente.

Os melhores resultados encontrados para a retenção foram obtidos com as membranas UP005, no tratamento com 12 h em etanol seguido de 12 h em *n*-hexano (35,58 %); UH004, no tratamento com 12 h em *iso*-propanol seguido de 12 h em *n*-hexano (35,04 %); e NP010, no tratamento com 2 h de etanol seguido de 12 h em *n*-hexano (34,66 %).

Tabela 13: Valores de retenção média para cada condição testada.

Membrana	Pré-tratamento	Mistura	Retenção (%)
UH004	12 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano	1:5	18,2
		1:3	14,7
		1:1	9,4
	12 h <i>iso</i> -propanol + 12 h <i>n</i> -hexano	1:5	35,0
UP005	12 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano	1:5	18,9
		1:3	35,6
		1:1	-21,9
	2 h <i>iso</i> -propanol + 2 h <i>n</i> -hexano	1:5	-26,9
UP010	12 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano	1:5	13,8
		1:3	-4,9
		1:1	3,2
	12 h <i>iso</i> -propanol + 2 h <i>n</i> -hexano	1:5	-1,9
		1:3	0,8
		1:1	-13,3
UH050	12 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano	1:5	-1,7
		1:3	-2,0
		1:1	-9,5
	2 h <i>iso</i> -propanol + 2 h <i>n</i> -hexano	1:5	-7,9
		1:3	-2,6
		1:1	0,9
NP010	2 h etanol + 12 h <i>n</i> -hexano	1:5	34,7
		1:3	-29,6
	12 h <i>iso</i> -propanol + 12 h <i>n</i> -hexano	1:5	19,7
		1:3	26,3
		1:1	1,9

5.4. Conclusões

O óleo de macaúba, alvo desta pesquisa, ainda é extraído e comercializado de maneira ineficaz e artesanal. Isto provoca perdas na qualidade do óleo, conforme visto através das análises de caracterização realizadas. Assim, melhorias no processo de extração do óleo e implementação de etapas de refino são requeridas.

As membranas em estudo mostram comportamento de fluxo normal e compatível com outros estudos. Os fluxos encontrados experimentalmente para a maioria das membranas testadas foi abaixo do esperado, exceto para a membrana UH050, que apresentou fluxos mais altos para ambos pré-tratamentos aplicados, em condições de pressão relativamente baixas (4 bar). Apesar de apresentar fluxos significativos, indicativos de potencial para aplicação, a membrana UH050 apresentou majoritariamente retenções negativas, o que indica a ocorrência de *swelling* ou plastificação e implica em inadequação à etapa de dessolventização das misturas de óleo e *n*-hexano. Entretanto, devido à boa estabilidade e fluxo da membrana UH050 no processo e aos fluxos consideráveis, sugere-se a possibilidade de uso desta na etapa de degomagem e clarificação do óleo de macaúba, embora mais testes devam ser realizados para averiguação.

Os melhores resultados obtidos para retenção de óleo (maiores que 30 %) estão relacionados às membranas de menor massa molar de corte, ou seja, NP010 (1 kDa), UH004 (4 kDa) e UP005 (5 kDa). Porém, estas ainda apresentam baixos fluxos, sendo o maior fluxo obtido com a membrana NP010.

A relação dos baixos fluxos com o aumento da viscosidade nas soluções filtradas, consequência do aumento da fração de óleo na mistura também foi evidenciada. Porém, estudos sobre a influência da temperatura na redução da viscosidade e consequente aumento do fluxo, não contemplados neste trabalho, ainda são necessários.

CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo sobre o condicionamento de membranas de ultra e nanofiltração para permeação de solventes não aquosos diversos e posterior aplicação na dessolventização de misturas de *n*-hexano e óleo de macaúba mostrou resultados promissores, sem, contudo descartar a necessidade de mais estudos.

Condicionamentos breves (2h), quando aplicados à permeação de solventes puros (água, etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano), revelou bons resultados na relação pressão / fluxo permeado. Assim, com pressões relativamente baixas, fluxos permeados foram obtidos, principalmente para o etanol e *n*-hexano, o que indica viabilidade de aplicação.

Para a permeação de *n*-hexano puro, os condicionamentos, embora mais longos, evidenciaram a possibilidade de aumento dos fluxos permeados sem prejuízo da estrutura morfológica ou molecular das membranas, principalmente nos tratamentos mais severos. Cada membrana apresenta resultados mais eficientes com um tratamento diferente, onde eficiência significa maiores fluxos e permeabilidades. Apenas em alguns casos, alguma relação entre o solvente de imersão inicial e os ganhos no fluxo permeado e aumentos no ângulo de contato foram percebidos, evidenciando mais uma vez a influência da interação entre o polímero de constituição da membrana e o solvente de tratamento nos ganhos de eficiência, e reforça a importância do estudo detalhado do comportamento das membranas frente cada situação.

O óleo de macaúba disponível comercialmente mostrou-se extraído e/ou armazenado/comercializado de maneira ineficaz e artesanal. Isto provoca perdas na qualidade do óleo, conforme visto através das análises de caracterização realizadas. Assim, melhorias no processo de extração do óleo e implementação de etapas de refino são requeridas.

Com relação à permeação das misturas de óleo de macaúba e *n*-hexano, fluxos permeados e retenções de óleo abaixo do esperado foram obtidas. Em alguns casos, foram obtidas

retenções negativas, o que indica a ocorrência de *swelling* ou plastificação e implica em inadequação à etapa de dessolventização das misturas de óleo e *n*-hexano.

Assim, a aplicação das membranas de ultra e nanofiltração para permeação de solventes não aquosos é promissora, embora estudos específicos para cada aplicação devam ser realizados. Entretanto, a aplicação na dessolventização de *n*-hexano e óleo de macaúba requer mais estudos no sentido de aumentar a retenção, de forma a atingir percentuais que justifiquem o investimento em novos processos a nível industrial.

REFERÊNCIAS

AMARAL, F. P. **Estudo Das Características Físico-Químicas Dos Óleos Da Amêndoa E Polpa Da Macaúba [Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart]**. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura). Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Botucatu – SP, 2007.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society**, 4th ed., edited by D. Firestone, American Oil Chemists’ Society, Champaign, 1997, Method Cd 8-53.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society**, 4th ed., edited by D. Firestone, American Oil Chemists’ Society, Champaign, 1997, Method Cd 3d-63.

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.

ARORA, S.; MANJULA, S.; KRISHNA, A. G. G.; SUBRAMANIAN, R. Membrane Processing of Crude Palm Oil. **Desalination**, v. 191, p. 454 - 466, 2006.

Ateliê Macaúba. Disponível em:
<macaubaconceito.worldpress.com>. Acesso em 22 ago 2012.

BALDASSO, C., BARROS, T. C., TESSARO, I. C., Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination**, 278, 381-386, 2011.

BENEDETTI, S. ; PRUDENCIO, E. S. ; REZZADORI, K. ; MANDARINO, J. M. G. ; LEITE, R. S. ; PETRUS, J. C. C. . Concentration of soybean isoflavones by nanofiltration and the effects of thermal treatments on the concentrate. **Food Research International**, v. 50, p. 625-632, 2013.

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.

BOCQUET, S.; VILADOMAT, F. G.; NOVAA, C. M.; SANCHEZA, J.; ATHÈS, V.; SOUCHON, I.. Optimal configuration of hollow fiber modules for aroma extraction: An integrated approach coupling modelling and experiments. **Desalination** 190: 170–171, 2006.

BORA, P. S.; ROCHA, R. V. M.. Macaúba Palma: Fatty and Amino Acids Composition of Fruits. **Ciência y Tecnología Alimentaria**. v. 4, n. 3, p. 158-162. Reynosa – ME, 2004.

BRASIL - Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 23 de Setembro de 1999. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Disponível em: <www/anvisa.gov.br>. Acesso: 04 fev 2013.

BUONOMENNA, M. G.; GOLEMME, G; JANSEN, J. C.; CHOI, S.-H. Asymmetric PEEKWC membranes for treatment of organic solvent solutions. **Journal of Membrane Science**, 368, 144–14, 2011.

CETEC. **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais: Relatório final do Convênio STI- MIC / CETEC**. Vol. 1 e 2. CETEC. Belo Horizonte, 1983. v.1/2.

CHEN, J. P., MOU, H. H., WANG, L. K. P., AND MATSUURA, T. "Membrane Filtration," Advanced physicochemical Treatment Processes, **Handbook of Environmental Engineering Series**, Volume 4, Chapter 7, pp. 199-256, L. K. P. Wang, Y. T. Hung, and N. K. Shamma, Ed., Springe/Humana Press, Totowa, NJ, 2006.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998.

CHERYAN, M., Membrane technology in the vegetable oil industry. **Membrane Technology**, v.2, p.5-7, 2005.

CIPRIANO, R.. Descobrimdo o poder da macaúba. 24/06/2006. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2006/foldernoticia.2006-04-03.3722359657/noticia.2006-04-26.0919750710/>>. Acesso em: 22 ago 2012.

COSTA, P. A.; MOURA, C.; CABRAL, L. M. C.; FREITAS, S. P.. **Integração Dos Processos De Extração Líquido-Líquido E Pervaporação Para Desacidificação Do Óleo De Macaúba (Acrocomia Aculeata)**. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012.

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.

DA COSTA, P. A.; MOURA, C.; CABRAL, L. M. C.; FREITAS, S. P.. **Integração dos processos de extração líquido-líquido e pervaporação para desacidificação do óleo de macaúba (acrocomia aculeata)**. COBEQ 2012 – XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Búzios – RJ. 2012.

DARVISHMANESH, S.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Performance of Solvent-Pretreated Polyimide Nanofiltration Membranes for Separation of Dissolved Dyes from Toluene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v,49, p.9330-9338, 2010.

DARVISHMANESH, S.; ROBBERECHT, T.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Performance of nanofiltration membranes for solvent purification in the oil industry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.88, p.1255–1261, 2011.

DE, B. K.; PATEL, J. D.. Effect of Different Degumming Processes and Some Nontraditional Neutralizing Agent on Refining of RBO. *Journal of Oleo Science*, 59, (3) 121-125, 2010.

DEVINDER, S.; REZAC, M.E.; PFROMM, P. H.. Partial Hydrogenation of Soybean Oil with Minimal Trans Fat Production Using a Pt-Decorated Polymeric Membrane Reactor. **J Am Oil Chem Soc**, 86:93–101, 2009.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. *Comprehensive membrane science and engineering*. Elsevier Science, 2010.

ECHAVARRIA, A. P.; FALGUERA, V.; TORRAS, C.; BERDUN, C.; PAGAN, J.; IBARZ, A.. Ultrafiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of fruit juices at pilot plant scale. **LWT- Food Science And Technology**, v. 46: 189-195, 2012.

ERDEM, Y. K.; YUKSEL, Z. Sieving effect of heat-denatured milk proteins during ultrafiltration of skim milk. I. The preliminary approach. *Journal of Dairy Science*, Jun 88(6): 1941-6, 2005.

FARIA, L. A. **Hidrólise Do Óleo Da Amêndoa Da Macaúba Com Lipase Extracelular De *Colletotrichum Gloesporioides***

Produzida Por Fermentação Em Substrato Líquido.

Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, 2010.

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

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of analytical *on-line* pyrolyses of oils from macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas., v. 10, n. 6, p. 469-477, 1999.

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**, 74: 516–522, 2006.

GOVINDASAMY-LUCEY, S.; JAEGGI, J. J.; MARTINELLI, C.; JOHNSON, M. E.; LUCEY, J.A.. Standardization of milk using cold ultrafiltration retentates for the manufacture of Swiss cheese: effect of altering coagulation conditions on yield and cheese quality. **Journal of Dairy Science**, 94(6):2719-30, 2011.

GUIZARD, C.; AYRAL, A.; JULBE, A. Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes. **Desalination**. v.147, p.275-280, 2002.

HAJATDOOST, S.; SAMMON, C.; YARWOOD, J.. FTIR studies of diffusion and perturbation of water in polyelectrolyte thin films. Part 4. Diffusion, perturbation and swelling process for ionic solutions in SPEES/PES membranes. **Polymer**, 1821-1827, 2002.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas** New Jersey: Princeton University, 1995. p.166-167.

HIANE, P. A.; BOGO, , D.; RAMOS, M. I. L.; RAMOS FILHO, M. M. Carotenóides pró-vitamínicos A e composição em ácidos graxos do fruto e da farinha de bacuri (*Scheelea phalerata* Mart.) **Ciência e Tecnologia de alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, 11p. 2003

HIANE, P. A.; FILHO, M. M. R.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. Bocaiúva, *Acrocomia Aculeata* (Jacq.) Lodd., Pulp and Kernel Oils: Characterization and Fatty Acid Composition. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, n.3, p. 256-259, jul./set. 2005.

HIANE, P. A.; PENTEADO, M. V. C. Carotenóides e valor de vitamina A do fruto e da farinha de bocaiuva (*Acrocomia mokaya* yba Barb. Rodr.) do Estado de Mato Grosso do Sul. **Revista de Farmácia e Bioquímica. Universidade de Sao Paulo**, 1989, 25, 158-168.

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.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Brasil - Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. IV ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2004.

JONSSON, A., TRÄGARDH, G.. Ultrafiltration Applications. **Desalination**, 77, 137-179, 1990.

KALBASI A.; CISNEROS-ZEVALLOS, L.. Fractionation of monomeric and polymeric anthocyanins frm concord grape (*Vitis*

labrusca L.) juice by membrane ultrafiltration. **J. Agric Food Chem.** 55: 7036-7042.

KASSING, M; JENELTEN, U; SCHENK, J; STRUBE, J. A New Approach for Process Development of Plant-Based Extraction Processes. **Chem. Eng. Technol.** 33, No. 3, 377–387, 2010.

KHULBE, K. C., FENG, C. Y., MATSUURA, T.. **Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy.** Springer, Germany, 2008.

KONAR, J.; SEM, A.K.; BHOWMICH, A.K. Characterization of grafted polyethylene by contact-angle hysteresis and ESCA studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v.48, p.1579-1585, 1993.

KORIS, A.; VATAI, G.. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. **Desalination** 148: 149-153, 2002.

KOSEOGLU, S.S.; ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in the edible oil industry. **Journal of American Oil Chemists' Society.** 67, 239-249,1990.

KWIATKOWSKI, J.; CHERYAN, M.. Performance of Nanofiltration Membranes in Ethanol. **Separation Science and Technology**, 40: 2651–2662, 2005.

LAGO, R.C.A.; PEREIRA, D.A.; PASSOS, P.R.A.; ROCHA, A.N.F.; JABLONKA, F.H.; SZPIZ, R.R.. Triacilgliceróis de óleo de amêndoa de macaúba. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 11, p. 66-79, 1991.

LIMA, J. R. O. **Síntese e caracterização físico-química, térmica e espectroscópica de biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.), tucum (*Astrocaryum vulgare*), macaúba (*Acrocomia aculeata*) e soja (*Glycine max*) por rota alcalina metálica e**

etílica. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Naturais, Universidade Federal do Piauí. Teresina – PI, 2005.

LLERAS, E.; CORADIN, L. **La palma macauba (*Acrocomia aculeata*) como fuente potencial de aceite combustible**. San José: FAO/CATIE. p.102-122, 1988.

LORENZI, G. M. A. C. **Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart. - Areaceae: Bases Para o Extrativismo Sustentável Sustentável**. Tese (Doutorado em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal). Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2006.

MACKENZIE, R. C. **Termochimical Acta**, v. 1, 1979. 28 p.

MANJULA, S., H. NABETANI AND R. SUBRAMANIAN, Flux behavior in a hydrophobic dense membrane with undiluted and hexane-diluted vegetable oils, **Journal of Membrane Science**, 2011.

MARIANO, R.G.B.; COURI, S.; FREITAS, S.P. The enzymatic technology to improved oil extraction from pequi pulp (*Caryocar brasiliense* Camb.). In: **30th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**, 2008, New Orleans, LA.

MCMURRY, John. **Organic chemistry**. 4th ed Pacific Grove: Brooks/Cole, c1996. 1243p.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reúso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MIRANDA, I.P.A.; RABELO, A.; BUENO, C. R.; BARBOSA, E. M.; RIBEIRO, M. N. S. **Frutos de palmeiras da Amazônia**. Manaus: MCT/INPA, 2001. p. 7-10.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Center for membrane science and technology, University of Twente, Enschede, The Netherlands, p.564, 2000.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils: Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, 23, 417–422, 2001.

ONOREVOLI, Bruna. **Estudo do Crambe Abyssinica como fonte de matérias primas oleaginosas: óleo vegetal, ésteres metílicos e bio-óleo**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2012.

ORDÓNEZ, J.A.P.. **Tecnologia de Alimentos: Componentes dos Alimentos e Processos**. V.1, São Paulo: Artmed, 2005.

OTHMAN, R.; MOHAMMAD, A. W.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production. **Journal of Membrane Science**, v. 348, p.287-297, 2010.

PAGLIERO, C., MATTEA, M., OCHOA, N., MARCHESE, J.. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil. **Journal of Food Engineering**, 78(1), 194-197, 2007.

PAGLIERO, C.; OCHOA, N. A.; MARTINO, P.; MARCHESE, J.. **Separation of Sunflower Oil from Hexane by Use of Composite Polymeric Membranes**. J Am Oil Chem Soc, 88:1813–1819, 2011.

PAULSON, D.J.; WILSON, R.L.; SPATZ, D.D. Crossflow membrane technology and its applications. **Food Technology**, v.12, p.77-87, 1984.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. Introdução à Espectroscopia. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.

PESHEV, D.; PEEVA, L.G.; PEEV, G.; BAPTISTA, I.I.R.; BOAM, A.T. Application of organic solvent nanofiltration for concentration of antioxidant extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*). **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, p. 318-327, 2011.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de sucos de frutas**. 139f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas – SP, 1997.

PIGHINELLI, ANNA LETICIA MONTENEGRO TURTELLI; PARK, KIL JIN ; RAUEN, A. M. ; BEVILAQUA, G. ; FILHO, JOÃO ANDRÉ GUILLAUMON . Otimização da prensagem a frio de grãos de amendoim em prensa contínua tipo expeller. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 66-71, 2008.

RAFE, A.; RAZAVI, S.M.A. Water and hexane permeate flux through UF polysulfone amide membrane. **Desalination**. v.236, p.39-45, 2009.

RAMOS, G. L. **Palmáceas Alternativas para a Produção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Agronegócios). Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília. Brasília – DF, 2010.

RAMOS, M.I.L.; RAMOS FILHO, M.M.; HIANE, P.A.; BRAGA NETO, J.A.;

REIJERKERK, S.R., WESSLING, M., NIJMEIJER, K. Pushing the limits of block copolymer membranes for CO₂ separation, **Journal of Membrane Science**, 378 (1-2), 2011.

SIQUEIRA, E.M.A. Qualidade nutricional da polpa de bociuiva *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 90-94, 2008.

REZENDE, J. R. **Desacidificação De Óleo De Macaúba Por Extração Líquido-líquido, Para Produção De Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos de Alimentos). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga – BA, 2009.

REZZADORI, K. ; PETRUS, R. ; BENEDETTI, S. ; CARMINATTI, C. ; PETRUS, J. C. C. . Effects of tangential microfiltration and pasteurisation on the rheological, microbiological, physico-chemical and sensory characteristics of sugar cane juice. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, p. 1-9, 2013.

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

RODRIGUES, H. S.. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir da palmeira latino-americana macaúba, (*Acrocomia Aculeata*)**. Tese (Doutorado em Ciências, área Química), Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto – SP, 2007.

ROUNDMAN, A. R.; DIGIANO, F. A.. Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: Effects of wetting and natural organic matter fouling. **Journal of Membrane Science**, 175, 61-73, 2000.

RUSSEL J. B. **Química Geral**. 2. ed. Vol. 1 e 2 São Paulo: Makron Books, 1994.

RUSSIN, T. A.; BOYE, J. I.; ARCAND, Y.; RAJAMOHAMED, S. H.. Alternative Techniques for Defatting Soy: A Practical Review. **Food Bioprocess Technol** 4:200–223, 2011.

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

SCHAEP, J.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C.; WILMS, D. Influence of ion size and charge in nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v.14, p.155-162, 1998.

SEVERO, J. B.; ALMEIDA, S. S.; NARAIM, N.; SOUZA, R. R.; SANTANA, J. C. C.; TAMBOURGI, E. B.. Wine Clarification from *Spondias lutea* L. Pulp by Hollow Fiber Membrane System. **Process Biochemistry**, 42 (11), 1516-1520, 2007.

SHUKLA, R.; CHERYAN, S.. Performance of ultrafiltration membranes in ethanol-water solutions: effect of membrane conditioning. **Journal of Membrane Science**, 198, 75-85, 2002.

SILVA, E.C.; PAOLA, M.V.R.V.; MATOS, J.R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira Ciência Farmacêuticas**, v.43, n.3, 2007.

SILVA I.C.C.. **Uso de processos combinados para aumentar do rendimento da extração e a qualidade do óleo de macaúba**. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro – RJ, 2009.

SILVA, P.; PEEVA, L. G.; LIVINGSTON, A.G. Organic solvent nanofiltration (OSN) with spiral-wound membrane elements - Highly rejected solute system. **Journal of Membrane Science**. v.349, p.167-174, 2010.

SILVESTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 7th edition, LTC, 2007.

SOUZA, C. F. T.; FAVARO, S. P.; ROSCOE, R.; CICONINI, G.; MIYAHIRA, M. A. M.; PLEIN, G. S.; SANTOS, G. P.; SOUZA, A. D. V.; BISOLI, E.. **Caracterização Físico-Química Do Óleo Da Polpa De Macaúba Obtido De Frutos Secos A Diferentes Tempos**. IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB – 2010.

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

SZPIZ, R. R.; LAGO, R. C. A.; JABLONKA, F. H.; PEREIRA, D. A. **Óleos de macaúba: uma alternativa para a oleoquímica**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA, 1989. p.1-10.

TANG, C. Y.; KWON, Y.; LECKIE, J. O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. **Desalination**, 242, 149-167, 2009.

TARLETON, E.S.; ROBINSON, J.P.; SMITH, S.J.; NA, J.J.W. New experimental measurements of solvent induced swelling in nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**. v.261 p.129-135, 2005.

TEELA, A.; HUBER, G.W.; FORD, D.M. Separation of acetic acid from the aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v.378, p.495- 502, 2011.

TENA, A.; FERNÁNDEZ, A. M.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; ABAJO, J.; PALACIO, L.; PRÁDANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. Thermally treated copoly(ether-imide)s made from bpda and alifatic plus. **Journal of Membrane Science**, 387– 388, 54– 65, 2012.

TEIXEIRA, E. *Acrocomia aculeata* In: TASSARO, H. **Frutas no Brasil**. Sao Paulo: Empresa das Artes, 1996. p.15.

TRES, M.V.; FERRAZ, H.C.; DALLAGO, R.M.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J.V. Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation. **Journal of Membrane Science**, v.362, p.495-500, 2010.

TSUI, E.; CHERYAN, M.; Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, **Journal of Membrane Science**, v. 237, p.61-69, 2004.

v. 1. p. 69-69, 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 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.

WALHA, K.; AMAR, R. B.; MASSÉ, A.; BOURSEAU, P.; CARDINAL, M.; CORNET, J.; PROST, C.; JAOUEN, P.

Aromas potentiality of tuna cooking juice concentrated by nanofiltration. **LWT - Food Science and Technology**, 44, 153-157, 2011.

WAN, Y H; LU, J.; CUI, Z.. Separation of lysozyme from chicken egg white using ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, Volume 48, Issue 2, Pages 133-142, 2006.

WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. Chemical analysis, v.19, 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. p.1.

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

ZWIJNENBERG, H.J.; DUTCZAK, S.M.; BOERRIGTER, M.E.; HEMPENIUS, M.A.; LUITEN-OLIEMAN, M.W.J.; BENES, N.E.; WESSLING, M.; STAMATIHALIS, D.Important factors influencing molecular weight cut-off determination of membranes in organic solvents. **Journal of Membrane Science**, v.390- 391, p.211- 217, 2001.