

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Luan Saturnino de Britto

**Nanofiltração para a concentração e purificação de extratos obtidos a partir de
resíduos da indústria do tabaco**

Florianópolis
2023

Luan Saturnino de Britto

**Nanofiltração para a concentração e purificação de extratos obtidos a partir de
resíduos da indústria do tabaco**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel do curso de Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Alan Ambrosi
Coorientador: Prof. Dr. Acácio Antônio Ferreira Zielinski

Florianópolis

2023

Britto, Luan Saturnino de

Nanofiltração para a concentração e purificação de extratos obtidos a partir de resíduos da indústria do tabaco / Luan Saturnino de Britto ; orientador, Alan Ambrosi, coorientador, Acácio Antônio Ferreira Zielinski, 2023.

47 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. nanofiltração. 3. membranas. 4. solanesol. 5. nicotina. I. Ambrosi, Alan. II. Zielinski, Acácio Antônio Ferreira. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Luan Saturnino de Britto

Nanofiltração para a concentração e purificação de extratos obtidos a partir de resíduos da indústria do tabaco

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Bacharel” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Alimentos.

Florianópolis, 3 de julho de 2023.

Prof. Dr. Marco di Luccio
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alan Ambrosi
Orientador
UFSC

Prof. Dr. Acácio Antônio Ferreira Zielinski
Coorientador
UFSC

Profa. Dra. Patrícia Poletto
Avaliadora
UFSC

Dra. Giordana Demaman Arend
Avaliadora
UFSC
Florianópolis, 2023.

Este trabalho é dedicado à minha mãe, Amanda, à minha tia, Monique, ao meu afilhado, Vicente, aos meus avós, Lisete e Nilson e ao departamento de Eng. Química e Eng. De Alimentos da UFSC.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Amanda, minha maior inspiração de vida, que sempre está do meu lado e faz de tudo por mim. À minha tia, Monique, por todos os conselhos, por sua inteligência emocional e pelos momentos de apoio. Aos meus avós, Lisete e Nilson, pelo imenso amor e apoio, e por estarem sempre presentes a mim. À minha prima, Janayna, que sempre está disposta a me ajudar. Ao meu tio, Alexandre e à minha bisavó, Nazira, que infelizmente partiram neste ano, mas que estarão sempre no meu coração.

Aos meus grandes amigos Rodrigo, Emanuel, Isadora, Ana Beatriz, Carol, Mariana, Amanda, Ágata, Luiza, Ana Carolina e Beatriz, que estão sempre colocando um sorriso no meu rosto e fazem a vida valer a pena. A todos meus amigos da faculdade, pelos momentos de diversão e descontração, em especial à Camila, que sempre me ajuda com todos os meus problemas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alan Ambrosi que me ajudou imensamente neste projeto, por sua grande dedicação e por sempre estar disposto a me responder e tirar minhas dúvidas. Ao Prof. Dr. Acácio, ao Ricardo, ao Artur, ao Anderson, à equipe da central de análises do depto de Química e a todos os pesquisadores e professores do LabSem, por me ajudar imensamente com diversos experimentos.

À Universidade Federal de Santa Catarina, por sua estrutura, seus professores, e por me formar um engenheiro. E por fim, a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

“Je ne suis rien, je le sais, mais je compose mon rien avec un petit morceau de tout.” - Victor Hugo, Le Rhin.

RESUMO

A nicotina e o solanesol são compostos fenólicos que possuem alto valor comercial e industrial e podem ser extraídos de resíduos da indústria de tabaco. Entre os métodos de extração de compostos fenólicos do tabaco, a extração por fluido supercrítico é considerada não convencional, com alta seletividade e ambientalmente favorável ao não deixar resíduos de solvente no produto. Entretanto, é muito difícil realizar a extração de solanesol sem extrair nicotina e outras impurezas, sendo então importante aplicar um processo para separá-los e purificá-los. O processo de nanofiltração por membranas se destaca por ser viável para aplicações industriais. Além disso, o solanesol e a nicotina possuem uma grande diferença de massa molecular (4 vezes maior), o que torna este processo interessante. Esta pesquisa teve como objetivo investigar o processo de separação de nicotina e solanesol por membranas de nanofiltração. Inicialmente, foram realizados estudos de solubilidade de Hansen, determinação de permeância de hexano, etanol e isopropanol em três membranas diferentes de nanofiltração. Em seguida, uma das membranas e um solvente foram selecionados para verificar a concentração de extrato obtido por CO₂ supercrítico de farelos de tabaco. Para estudar a eficácia da purificação por nanofiltração, foi realizada GC-FID para quantificar a nicotina e HPLC para quantificar o solanesol das alimentações, dos concentrados e dos permeados do extrato e da solução padrão. Os resultados mostraram que o isopropanol foi o solvente com melhor interação com as duas substâncias, e a membrana organofílica NF70706 apresentou melhor permeação com o isopropanol. Ao testar a permeação com o extrato, a membrana não rejeitou a nicotina, o que era esperado por conta da massa de corte da membrana. Porém, a membrana também não rejeitou o solanesol, o que pode ser explicado por sua forte interação com o solvente. Essa pesquisa pode ser usada como base para futuros estudos que testem a permeação com maior concentração de água, para otimizar a separação por meio da precipitação do solanesol.

Palavras-chave: solanesol, nicotina, nanofiltração, membranas, folhas de tabaco, compostos bioativos.

ABSTRACT

Nicotine and solanesol are biocompounds that have high commercial and industrial value and can be extracted from industrial waste from the tobacco industry. Among the methods of extracting phenolic compounds from tobacco, the supercritical fluid extraction is a non-conventional method that has high selectivity and is environmentally friendly as it does not leave solvent residues in the product. However, it is very difficult to extract solanesol without extracting nicotine and other impurities, making it important to apply a separation process to purify. The membrane nanofiltration process stands out for being viable for industrial applications. In addition, solanesol and nicotine have a large difference in molecular weight, which makes this process interesting. This research aimed to investigate the process of separating nicotine and solanesol by nanofiltration membranes. Initially, Hansen solubility studies, permeance determination of hexane, ethanol, and isopropanol in three different nanofiltration membranes were carried out. Then, one of the membranes and a solvent were selected to check the concentration of CO₂ supercritical extract from tobacco bran. To study the effectiveness of purification by nanofiltration, GC-FID was performed to quantify the nicotine and HPLC to quantify the solanesol in the feeds, concentrates, and permeates of the extract and standard solution. The results showed that isopropanol had the best interaction with both substances, and the organophilic membrane NF70706 exhibited better permeation with isopropanol. When testing the permeation with the extract, the membrane did not reject nicotine, as expected due to the membrane's cut-off mass. However, the membrane also did not reject solanesol, which can be explained by its strong interaction with the solvent. This research can serve as a basis for future studies that explore permeation with higher water concentrations to optimize the separation through solanesol precipitation.

Keywords: solanesol, nicotine, nanofiltration, membranes, tobacco leaves, bioactive compounds.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Resíduos provenientes da indústria de tabaco.	17
FIGURA 2 – Estrutura molecular do solanesol.....	19
FIGURA 3 – Estrutura molecular da nicotina.	20
FIGURA 4 – Farelo de tabaco utilizado no estudo.	29
FIGURA 5 – Fotografias do módulo de membrana, com detalhes.	31
FIGURA 6 – Representação esquemática de unidade de membrana tipo <i>dead-end</i>	32
FIGURA 7 – Permeância da membrana NFW em solventes orgânicos.....	36
FIGURA 8 – Permeância da membrana NFX em solventes orgânicos.....	37
FIGURA 9 – Permeância da membrana NF070706 em solventes orgânicos.....	38
FIGURA 10 – Comparação da permeância das membranas NFX, NFW e NF070706 em álcool isopropílico.	38
FIGURA 11 – Comportamento do fluxo permeado do extrato obtido por extração supercrítica e do extrato padrão usando os compostos sintéticos com o tempo.	39
FIGURA 12 – Concentração de nicotina da alimentação, concentrado e permeado das amostras com extrato.	40
FIGURA 13 – Concentração de solanesol da alimentação, concentrado e permeado das amostras com extrato.	41
FIGURA 14 – Gráficos de compactação da membrana NFW em solventes orgânicos.	47
FIGURA 15 – Gráficos de compactação da membrana NFX em solventes orgânicos.	47
FIGURA 16 – Gráficos de compactação da membrana NF070706 em solventes orgânicos.....	47

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Parâmetros de Hansen calculados por COSMOquick – QSPR.	34
TABELA 2 – Parâmetros de Hansen calculados por COSMOquick – COSMO-RS.	34
TABELA 3 – Parâmetros de Hansen calculados por HSPiP.	35
TABELA 4 – Distância de Hansen calculada por COSMOquick – QSPR.	35
TABELA 5 – Distância de Hansen calculada por COSMOquick – COSMO-RS.	35
TABELA 6 – Distância de Hansen calculada por HSPiP.	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>N. tabacum</i>	<i>Nicotiana tabacum L.</i>
wt%	Porcentagem por peso (<i>percentage by weight</i>)
CO ₂	Dióxido de carbono
EFS	Extração por Fluido Supercrítico
EHRE	Extração etanólica sob refluxo (<i>ethanolic heat reflux extraction</i>)
PDMS	Polidimetilsiloxano
PAN	Poliacrilonitrila
QSPR	Relação Quantitativa de Atividade Estruturada (<i>quantitative structure-activity relationship</i>)
GC	Cromatografia Gasosa (<i>gas chromatography</i>)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (<i>high performance liquid chromatography</i>)
FID	Detector de Ionização de Chama (<i>flame ionization detector</i>)
SMILES	Sistema Simplificado de Entrada de Linha Molecular (<i>simplified molecular-input line-entry system</i>)
TFC	Polyamide Thin Film Composite

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO GERAL	14
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	O Tabaco	16
2.1.1	<i>Nicotiana tabacum L.</i>	16
2.1.2	Compostos bioativos presentes na <i>Nicotiana tabacum L.</i>	17
2.2	Extração de compostos bioativos	20
2.2.1	Extração convencional por solventes	21
2.2.2	Extração de solanesol e nicotina por fluido supercrítico	22
2.3	Purificação de compostos bioativos	24
2.3.1	Processos de separação por membranas	26
2.3.2	Purificação de solanesol e nicotina por nanofiltração	26
2.4	Considerações gerais	27
3	MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1	Material.....	29
3.2	Extração	29
3.3	Separação e concentração por nanofiltração	30
3.3.1	Solubilidade do extrato.....	30
3.3.2	Permeância das membranas a solventes orgânicos	31
3.3.3	Nanofiltração de extrato e solução padrão	32
3.4	Determinação das concentrações de nicotina e solanesol	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Extração supercrítica	34
4.2	Afinidade do extrato com solventes	34
4.3	Avaliação da permeância das membranas a solventes orgânicos.....	36
4.4	Purificação por membranas	39
5	CONCLUSÃO.....	43
	REFERÊNCIAS	44
	APÊNDICE A	47

1. INTRODUÇÃO

O tabaco é uma planta que possui diversos compostos bioativos em sua composição, sendo também uma das plantas mais cultivada no mundo. Ele possui enorme valor social, econômico e agrícola, sendo utilizado principalmente para o fumo e produção de cigarros. Os resíduos sólidos, entre eles caules, talos e pedaços de folhas, além dos efluentes gerados pela indústria de tabaco são altamente tóxicos e poluentes se não forem devidamente tratados.

Por outro lado, os resíduos das indústrias de tabaco contêm uma grande quantidade de compostos de interesse e alto valor comercial que podem ser extraídos, gerando um benefício ambiental e econômico para essas indústrias. Entre eles, o solanesol e a nicotina.

O solanesol é um álcool terpenoide encontrado principalmente nas folhas de tabaco, onde seu conteúdo varia de 0,3 a 3% das folhas de tabaco seco (RODRIGUEZ, A. et al., 2008). Industrialmente, ele é utilizado pela indústria farmacêutica como um intermediário na síntese de quinonas metabolicamente ativas, como a coenzima Q₁₀ e análogos da vitamina K. Além disso, por conta de suas propriedades químicas, o solanesol puro pode ser utilizado como estimulante cardíaco, antioxidante lipídico e antibiótico, além de utilizado na produção de medicamentos de doenças cardiovasculares.

A nicotina é o principal alcaloide bioativo encontrado no extrato de tabaco, sendo considerada a principal substância viciante responsável pelo comportamento tabagista sustentado, sendo que um cigarro possui, em média, um conteúdo de 8 mg de nicotina (BUERGE, I. et al. 2008). Apesar de extremamente viciante, as ações farmacológicas da nicotina são complexas, afetando um alto número de neurotransmissores. Estudos indicam que ela melhora as condições de saúde de pacientes com transtorno de demência e esquizofrenia, além de reduzir a ingestão de substâncias nocivas de fumantes na cessação de tabagismo auxiliada pela nicotina. Possuindo atividades antimicrobicas e inseticidas, ela tem um potencial uso como inseticida natural facilmente degradável e não poluente.

A nicotina e o solanesol podem ser extraídos do tabaco por diversos métodos, tais como extração sob refluxo, extração assistida por micro-ondas ou extração supercrítica. A extração por fluidos supercríticos é um método não convencional, desenvolvido nos últimos 50 anos, com vantagens operacionais em comparação aos métodos convencionais, como maior eficiência no processo de extração, possibilidade de

acoplamento direto com técnicas de cromatografia analítica e utilização de solventes baratos e não poluentes, tais como a água e o CO₂.

É muito difícil extrair solanesol sem extrair nicotina e outras impurezas junto. Dessa forma, é importante aplicar um processo de separação para purificar e concentrar estas substâncias de interesse comercial. Um dos métodos mais comuns para separação de solanesol e nicotina é por colunas cromatográficas, interessante para a escala laboratorial; porém, este método envolve uma grande quantidade de solventes e operações muito demoradas, inviável à escala industrial.

O processo de nanofiltração por membranas possui propriedades entre a ultrafiltração e a osmose inversa. Algumas de suas características chaves de distinção são a baixa rejeição de íons monovalentes, alta rejeição de íons divalentes e maior fluxo comparado com membranas de osmose inversa, fazendo com que esse processo seja aplicável em várias áreas. A nanofiltração por membranas é efetiva para a separação de substâncias que possuam uma grande diferença de massa molecular. O solanesol possui uma massa molecular quase quatro vezes maior que a da nicotina. Assim, esse trabalho visa investigar o processo de nanofiltração por membranas para a purificação e concentração do solanesol e da nicotina extraídos de resíduos industriais do tabaco como um potencial método a ser aplicado em escala industrial.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a separação e a concentração de solanesol a partir de extrato de resíduo da indústria de tabaco.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

- avaliar o rendimento de solanesol e nicotina a partir do método de extração supercrítica;
- definir a estratégia de diluição do extrato obtido na extração para ser levado à separação e concentração por membrana;
- avaliar o desempenho de diferentes membranas na separação dos compostos
- identificar a presença de solanesol e de nicotina nas frações concentrado e permeado provenientes da nanofiltração.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão abordados os principais tópicos deste estudo, que incluem o tabaco, os compostos bioativos presentes nele (em destaque o solanesol e a nicotina), métodos de extração e purificação destes compostos.

2.1 O Tabaco

O tabaco faz parte da família *Solanaceae*, assim como batatas e tomates, e é a planta não comestível mais cultivada do mundo. O tabaco é nativo da América do Sul, mas é utilizado no mundo inteiro, sendo a China a maior produtora e consumidora de tabaco no mundo, com uma produção anual que atinge 400 – 500 milhões de toneladas (BANOZIC, M. et al., 2019).

2.1.1 *Nicotiana tabacum L.*

A planta do tabaco possui uma história longa e fascinante. Após ser introduzida à Espanha e a Portugal, em 1559, pelas Américas, onde fora cultivada pelos povos indígenas, o tabaco chegou à França e à Itália, onde começou a ser usado principalmente para o fumo (UJVÁRY, I., 1999).

O tabaco é uma planta que possui enorme valor econômico, social e agrícola. Ele é amplamente utilizado para fumar, mascar e cheirar. Há mais de 600 espécies de tabaco conhecidas; apenas duas delas são usadas para o consumo humano, sendo a *Nicotiana tabacum L.* a mais utilizada. Na biotecnologia, as plantas de tabaco são normalmente utilizadas como plantas modelo para produzir cultura de células e engenharia genética, porque o ciclo de vida do tabaco dura apenas 3 meses. Além disso, até mesmo a primeira planta transgênica foi o tabaco. Ele contém em torno de 4000 substâncias, incluindo partículas e gases, das quais cerca de 1000 são liberadas durante o ato de fumar (BANOZIC, M. et al., 2020).

A composição química das folhas de tabaco sofre mudanças durante a maturação, secagem, fermentação, processamento e armazenamento, e é afetada pela variedade, método de cultivo, área climática, entre outros. Diversos pesquisadores têm reportado diferentes grupos de substâncias no tabaco, tais como alcaloides, polifenóis, terpenoides, óleos essenciais, compostos aromáticos, limoneno, indol, piridina, álcoois graxos e fitosteróis (BANOZIC, M. et al., 2020).

Nas indústrias de cultivo de tabaco e fabricação de cigarros, mais de 200 milhões de toneladas de resíduos de tabaco são produzidos anualmente. O material desperdiçado

– que inclui caules, nervuras das folhas, raízes de plantas de tabaco, folhas de tabaco defeituosas e de baixa qualidade – possui um forte odor e causa séria contaminação ambiental (HU et al., 2015).

De acordo com Wang et al. (2018), a extração de compostos de interesse comercial do tabaco pode ajudar a promover a eficácia econômica da fabricação de cigarros e diminuir o impacto negativo ambiental, além de ser uma tarefa importante para pesquisadores e para a indústria de tabaco. O material desperdiçado, mostrado na Figura 1, inclui migalhas de tabaco (a), que são pequenos pedaços de folhas de tabaco quebrados durante o processamento, nervura (b), parte da folha do tabaco, removida durante o processo de manufatura e poeira de tabaco (c), que não é apropriada para nenhuma finalidade e, portanto, descartada.

Figura 1 - Resíduos provenientes da indústria de tabaco.



Fonte: Banozic (2020). (a) Migalhas das folhas de tabaco, (b) nervura, (c) poeira de tabaco.

2.1.2 Compostos bioativos presentes na *Nicotiana tabacum* L.

Compostos bioativos possuem diversas funções no tratamento e na prevenção de doenças. Estes compostos têm diferentes efeitos benéficos pela redução do estresse oxidativo celular, redução no desenvolvimento de tumores, efeitos anti-inflamatórios e redução de lipoproteínas de baixa densidade. Compostos bioativos de plantas podem ser divididos em três grupos: a) terpenos e terpenoides, b) alcaloides e c) compostos fenólicos. Há diversos estudos relatando que os resíduos de tabaco pode ser fonte de alcaloides, substâncias aromáticas, frações de proteínas e compostos fenólicos. A extração destes compostos atrai cada vez mais a atenção dos cientistas (WANG, Y. et al., 2018; BANOZIC, M., 2020; HU, RS. et al., 2015).

O solanesol é um álcool terpenoide de cadeia longa encontrado em plantas da família *Solanaceae*, tais como tomate, batata e principalmente tabaco (TANG, D. et al.,

2007). Sua massa molar é de 631,07 g/mol e o conteúdo de solanesol em folhas de tabaco seca varia de 0,3 a 3%, fazendo com que o tabaco seja um recurso natural para sua extração (RODRIGUEZ, A. et al., 2008). O solanesol puro é um sólido branco e ceroso em temperatura ambiente, não polar ou fracamente polar, opticamente inativo, insolúvel em água, levemente solúvel em metanol e etanol e facilmente solúvel em hexano, clorofórmio e acetona (YAN, N. et al., 2015).

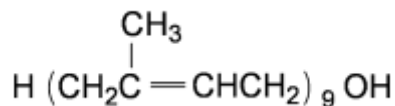
O solanesol foi isolado pela primeira vez de tabaco curado por combustão em 1956 por Rowland et al. O solanesol pode ser encontrado tanto nas formas livre e esterificada; diversos autores têm investigado tanto o conteúdo de solanesol livre quanto esterificado no tabaco, descobrindo concentrações que variam até 3% do peso de folha seca para o álcool livre, fazendo com que o solanesol seja o terpenoide mais abundante do tabaco. Além disso, foi mostrado que o solanesol está presente na lâmina da folha do tabaco, enquanto ausente do caule e do talo. O conteúdo de solanesol do tabaco depende de diversos fatores, incluindo o tipo e a variedade do tabaco, a posição do talo, duração do crescimento e método de cura (TANG, D. et al., 2007).

Industrialmente, o solanesol é usado pela indústria farmacêutica como um intermediário na síntese de quinonas metabolicamente ativas, como a coenzima Q₁₀ e análogos da vitamina K. A demanda por solanesol aumenta de forma escalar, já que a coenzima Q₁₀ entrou no mercado como um suplemento alimentar, sendo efetiva no tratamento de doenças cardíacas, cânceres e úlceras (HU, R. et al., 2015). De acordo com Yan et al. (2015), o solanesol possui forte bioatividade e é susceptível às reações de oxidação, adição, rearranjo e desidrogenação; sua estabilidade é baixa, e sua estrutura pode ser facilmente alterada sob condições ácidas e alcalinas. Além do mais, existem várias ligações duplas não conjugadas na estrutura do solanesol, como pode ser visto na Figura 2, proporcionando à molécula capacidade de absorção de radicais livres. Por conta disso, o solanesol em si pode ser utilizado como estimulante cardíaco, antioxidante lipídico e antibiótico, além de que testes clínicos estão desenvolvendo o uso de solanesol como uma droga anti-câncer (ZHOU, H.; LIU, C., 2006). O solanesol também pode ser utilizado na produção de novos medicamentos para vírus relacionados à AIDS e doenças cardiovasculares (BANOZIC, M. et al., 2019).

Como a síntese do solanesol é difícil, ele é principalmente extraído por plantações solanáceas. Os resíduos destas plantações, como as folhas, são geralmente incinerados ou descartados para decomposição, afetando assim de forma negativa o meio ambiente. A produção e o uso de solanesol das folhas residuais de plantações solanáceas pode

promover a reciclagem de recursos e garantir o máximo proveito destes resíduos, apoiando a agricultura sustentável (YAN, N. et al., 2015).

Figura 2 - Estrutura molecular do sonalesol.



Fonte: Tang (2007).

A nicotina é o principal alcaloide bioativo encontrado no extrato de tabaco. Após a Segunda Guerra Mundial, o consumo de nicotina como inseticida chegou a mais de 2.500 toneladas mundiais, com sua maior parte sendo extraída dos resíduos industriais de tabaco (UJVÁRY, I. 1999). Possuindo um massa molar de 162,23 g/mol, a nicotina foi isolada pela primeira vez por Posselt e Reimann em 1828, os quais a nomearam em homenagem a Jean Nicot, que introduziu o tabaco à corte francesa por volta de 1560. Sua estrutura foi determinada por Pinner, em 1893. Em estado puro, a nicotina é um líquido pouco volátil sem cor e virtualmente sem odor. Há diversos estudos sobre a química, biossíntese, metabolismo e atividade inseticida da nicotina. A nicotina possui uma ação de vapor rápida e é altamente tóxica a mamíferos (UJVÁRY, I. 1999).

Como uma constituinte da fumaça do tabaco, a nicotina é regularmente consumida por uma grande parte da população mundial. Além disso, os humanos são expostos de forma não intencional à nicotina por tabagismo passivo. Aproximadamente 5,5 trilhões de cigarros são produzidos globalmente cada ano pela indústria de tabaco. Considerando um conteúdo de nicotina típico de aproximadamente 8 mg/cigarro, o consumo anual de nicotina pode ser estimado como algo próximo de 5×10^4 toneladas. Assim, a nicotina seria classificada como um produto químico de alto volume de produção se fosse um composto sintético. O alcaloide é tóxico por inalação, ingestão e toque. A dose oral letal para o ser humano é estimada de 40-60 mg (BUERGE, I. et al. 2008).

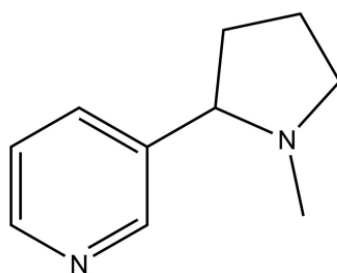
Possuindo uma ampla variedade de efeitos comportamentais e cognitivos, a nicotina é extremamente viciante; porém, enquanto mais de dois mil compostos diferentes foram reconhecidos na fumaça de cigarro, a nicotina é geralmente reconhecida como a substância viciante responsável pelo comportamento tabagista sustentado (KUMARI, V.; POSTMA, P. 2005). Por conta disso, ela é amplamente utilizada em indústrias químicas, farmacêuticas, agrícolas e mesmo na indústria de tabaco como um viciante essencial do

cigarro. Por outro lado, estudos relatam que a nicotina melhora as condições de saúde de pacientes com transtornos de demência, esquizofrenia, neurônios e axônios dopaminérgicos, disfunção cognitiva leve de pele, discinesia induzida por levodopa, além de reduzir a ingestão de substâncias nocivas de fumantes na cessação de tabagismo auxiliada por nicotina (HU, R. et al. 2015).

As ações farmacológicas da nicotina são complexas, afetando um número de neurotransmissores. Após a inalação, a nicotina é rapidamente absorvida na circulação sistêmica, a qual age em quase todo o sistema fisiológico. A forma farmacologicamente ativa da nicotina se parece bastante com a molécula de acetilcolina (ACh), apesar da nicotina ser menos flexível e apenas se lidar com um dos dois tipos de receptores colinérgicos, conhecidos como receptores colinérgicos nicotínicos; este sítio de ação específico foi identificado quando comparando os efeitos do neurotransmissor ACh com os da nicotina e do alcaloide muscarina, o qual age nos receptores muscarínicos (KUMARI, V.; POSTMA, P. 2005).

A nicotina é tóxica para insetos. No passado, esse composto foi amplamente utilizado como um inseticida contra pulgões, tripés, moscas brancas e outros insetos sugadores em uma variedade de plantações, incluindo frutas, trepadeiras e vegetais e ornamentais (BUERGE, I. et al. 2008). Assim, possuindo atividades antimicrobicas e inseticidas, ela tem um potencial uso como inseticida natural facilmente degradável e não poluente (HU, R. et al. 2015). A Figura 3 apresenta a estrutura molecular da nicotina.

Figura 3 - Estrutura molecular da nicotina.



Fonte: Banozic (2020)

2.2 Extração de compostos bioativos

Diferentes técnicas de extração são utilizadas em diversas condições para entender a seletividade da extração a partir de uma variedade de fontes naturais. Muitas delas podem ser utilizadas para extrair compostos bioativos e várias continuam virtualmente as mesmas após centenas de anos. Todas essas técnicas possuem objetivos em comum: (a)

extrair compostos bioativos visados de uma amostra complexa de planta, (b) aumentar a seletividade de métodos analíticos, (c) aumentar a sensibilidade do bioensaio, aumentando a concentração dos compostos visados, e (d) providenciar um método forte e reprodutível que seja independente de variações na matriz da amostra (AZMIR, J. et al., 2013).

Os fatores mais comuns que afetam os processos de extração são as propriedades da matriz da parte da planta, solvente, temperatura, pressão e tempo. O aumento do conhecimento sobre a dinâmica da natureza química das diversas moléculas bioativas é um combustível pioneiro para o progresso da análise bioativa durante a última década (AZMIR, J. et al., 2013).

O tabaco é a fonte principal para o isolamento de nicotina e solanesol. Protocolos foram publicados para a extração de nicotina e solanesol de folhas e resíduos de tabaco, os quais incluem extração por refluxo, extração em fase sólida, extrações ultra assistidas ou assistidas por micro-ondas e extração supercrítica (HU et al., 2015).

A nicotina pode ser extraída de folhas de *N. tabacum* por métodos de extração como extração por ultrassom, extração por líquido iônico, pirólise com extração em leito fluidizado, maceração em vaso agitado, agitação mecânica e por fluido supercrítico. Mesmo assim, o rendimento desses métodos varia de apenas 0,3 a 3,6 wt% (FAUZANTORO, A. et al., 2017).

Muitos métodos foram descritos na literatura para extração e purificação de solanesol do tabaco. Um novo processo de extração envolvendo saponificação seguido de extração assistida por ultrassom foram reportados. Extração assistida por micro-ondas (MAE) junto de saponificação foi reportada como efetiva para extração de solanesol de folhas de tabaco. Porém, MAE e sonicação de ultrassom consomem muita energia para produção comercial (GU, Z. et al., 2013).

Após a extração de nicotina e solanesol, os resíduos da planta podem ser utilizados para diversos propósitos, tais como placas de fibra, polpa e fertilizadores orgânicos (HU et al., 2015).

2.2.1 Extração convencional por solventes

Diversas técnicas convencionais foram utilizadas para a extração de tabaco e de seus resíduos, usando etanol, metanol, acetato de etila, acetona, ou clorito de metileno como solvente para extração para extratos de tabaco com atividade antimicrobiana,

soluções de metanol para extratos ricos em polifenóis, ou extração de solventes por acetona e água para obtenção de extratos ricos em ácido clorogênico. O método mais convencional para extração de solanesol de folhas de tabaco é a extração sob refluxo, porém a extração por solvente usando hexano, acetona, etanol, metanol e acetato de etila também foram reportadas (BANOZIC et al., 2020).

A extração sob refluxo é um processo trabalhoso e que consome muito tempo, além de envolver longas etapas de operação, grande quantidade de solvente e, finalmente, decomposição térmica das moléculas alvo em alta temperatura. Mais recentemente, alguns autores desenvolveram novos métodos na literatura para extração de solanesol em tabaco, como cromatografia de contracorrente rotativa contínua ou de alta velocidade ou lenta, saponificação dinâmica, extração em fase sólida e extrações assistidas por micro-ondas ou ultrassom. Por mais que estes métodos apresentem menores tempos de extração, além de um menor consumo de solvente, em comparação aos métodos de extração convencionais, todos eles empregam solventes orgânicos em algumas etapas de seus processos de extração (HUANG, W. et al. 2008).

Sun et al. (2013) utilizaram hexano como um solvente com método de pré-tratamento de lixiviação de amônia e Wang et al. (2013) utilizaram extração bioenzimática para extração de solanesol. De acordo com Banozic et al. (2020), há uma tendência para reduzir o uso de solventes orgânicos convencionais, como eles são geralmente prejudiciais, difíceis de separar do extrato e perigosos para o meio ambiente.

Os estudos de Fauzantoro et al. propuseram um método de extração sob refluxo etanólica com temperatura a um sistema refrigerado de 0 °C e um ultrassom aplicado antes do processo de extração etanólica sob refluxo (EHRE). A extração foi realizada sob baixas temperaturas e um tempo de extração moderado para aumentar o rendimento de nicotina da *N. tabacum*. O maior rendimento de nicotina (6,3 wt%) foi alcançado no tempo de 6 horas. O refluxo ótimo na EHRE aumentou o rendimento de nicotina para 60% a mais que o rendimento mais alto registrado na literatura.

2.2.2 Extração de solanesol e nicotina por fluido supercrítico

Fluidos supercríticos são substâncias que se encontram à pressão e à temperatura acima dos seus pontos críticos. O fluido supercrítico possui uma combinação especial de viscosidade e difusividade semelhantes a gases, e densidade e propriedades de solvatação semelhantes a líquidos, tornando-o excelente para diversas aplicações. Os processos

envolvendo fluidos supercríticos são sustentáveis, ecológicos e com um bom custo-benefício, além de oferecer a possibilidade de obter novos produtos. Suas principais vantagens se dão na possibilidade de separação e secagem do produto por expansão simples, enquanto o gás pode ser recuperado, reciclado e reutilizado sem a necessidade de etapas de purificação. Os benefícios ambientais da utilização de fluidos supercríticos em processos industriais, tais como baixo consumo de energia durante a operação, mostram o potencial dos mesmos de substituir os solventes orgânicos convencionais, os quais são muito mais perigosos para o meio ambiente; dessa forma, fluidos supercríticos são muitas vezes chamados de “solventes verdes do futuro” (KNEZ et al., 2014).

A EFS é considerada um método de extração não convencional. De acordo com Azmir et al. (2013), métodos não convencionais foram desenvolvidos durante os últimos 50 anos, sendo mais amigáveis ao meio ambiente por conta do menor uso de produtos químicos orgânicos e sintéticos, redução de tempo de operação e melhor rendimento e qualidade do extrato.

Fluidos supercríticos providenciam diversas vantagens operacionais em comparação a métodos de extração convencionais, já que eles usam solventes supercríticos, com diferentes propriedades físico-químicas tais como densidade, difusividade, viscosidade e constante dielétrica. Por conta da sua baixa viscosidade e difusividade relativamente alta, fluidos supercríticos possuem propriedades de transporte melhores que líquidos, podem difundir facilmente por materiais sólidos e, portanto, ocasionam em maiores taxas de extração. Uma das principais características de um fluido supercrítico é a possibilidade de modificar a densidade do fluido mudando sua pressão ou temperatura. Como a densidade é relacionada à solubilidade, alterando a pressão de extração, a força de solvatação do fluido pode ser modificada. Algumas outras vantagens, comparando com outras técnicas de extração, são o uso de solventes geralmente reconhecidos como seguros (GRAS, do inglês ‘generally recognized as safe’), a maior eficiência do processo de extração em termos de aumentar rendimentos e menores tempos de extração, e a possibilidade de acoplamento direto com técnicas de cromatografia analítica como cromatografia gasosa (CG) ou cromatografia por fluido supercrítico (CFS) (DA SILVA, R. et al., 2015).

Extração por Fluido Supercrítico (EFS) com CO₂ é principalmente aplicada a matrizes de plantas, providenciando extratos sem a presença de resíduos químicos e de solventes nos produtos finalizados, alcançando todos os requerimentos legais. EFS foi previamente aplicada como um processo de refinamento de solanesol de seu creme bruto

e, no tabaco, como um método para extrair nicotina, mas principalmente, como um método de extração de pesticidas em tabacos com e sem fumaça (RODRIGUEZ et al., 2007).

EFS foi também utilizada como um método para extrair solanesol de alta pureza de folhas de tabaco residuais como uma matéria prima, por mais que os métodos descritos envolvem diversos tratamentos prévios da amostra e passos para extração. A composição química dos extratos de CO₂ supercrítico de tipos de tabaco selecionados, obtidos em duas pressões de extração diferentes (10 e 30Mpa) foi dado por Stojanovic et al. e Palic et al. (2000). Infelizmente, a identificação de solanesol feita por esses autores na composição final dos extratos foi incorreta, já que a análise de solanesol por cromatografia gasosa requer uma etapa de pré-tratamento. Isso normalmente envolve uma derivação do solanesol em ordem de aumentar sua volatilidade. O mesmo grupo de pesquisa publicou um estudo na extração de tabaco com CO₂ perto do ponto crítico, onde foi identificado 4,8,13-duvatrieno-1,3-diol como o composto previamente identificado como solanesol (RODRIGUEZ et al., 2007).

O processo de EFS é tipicamente realizado em temperaturas próximas à ambiente e na ausência de ar, parâmetros que reduzem requisitos de calor e evitam dano térmico e oxidativo em compostos lábeis, atendendo todos os protocolos legais e de segurança. Essas vantagens atraem cada vez mais o interesse no desenvolvimento e na aplicação da técnica na extração de compostos bioativos de materiais vegetais naturais e em examinar suas capacidades anti-oxidativas. Foi encontrado que, por conta do caráter apolar do CO₂, ele possui algumas limitações para a extração de solanesol com fraca polaridade, enquanto a adição de um modificador orgânico, tal como o etanol, pode melhorar substancialmente a eficiência de extração de solanesol, por aumentar a solubilidade ou a seletividade extrativa do CO₂. A solubilidade e a seletividade do CO₂ podem ser manipuladas variando as condições de operação, como a temperatura e pressão de extração. Visando isso, estudos de Huang et al. (2008) demonstraram que extração usando CO₂ supercrítico modificado com etanol pode ser uma alternativa à extração sob refluxo, para uma alta porcentagem de solanesol extraída com alta bioatividade.

2.3 Purificação de compostos bioativos

A purificação e isolamento de compostos bioativos de plantas tem se desenvolvido bastante nos últimos anos. Técnicas modernas oferecem a habilidade de acompanhar o

desenvolvimento de muitos bioensaios, além de fornecer métodos precisos de isolamento, separação e purificação. Ao procurar por compostos bioativos, o objetivo é encontrar um método apropriado que possa rastrear o material de origem quanto à bioatividade, como antioxidante, antibacteriano ou citotoxicidade, combinado com especificidade, simplicidade e velocidade. Os métodos de coluna cromatográfica e camada de papel fino (TLC) são ainda usados principalmente por conta de suas conveniências, economias e disponibilidade em diversas fases estacionárias. Os materiais vegetais incluem grandes quantidades de fitoquímicos complexos, o que dificulta uma boa separação. Assim, aumentar a polaridade usando múltiplas fases móveis é útil para separações de alto valor (ALTEMIMI, A. et al., 2017).

O método convencional para a separação de solanesol é normalmente realizado por meio de extração com solvente orgânico. No entanto, apenas solanesol de baixa pureza é extraído usando esse método. O solanesol de grau farmacêutico deve ser da mais alta pureza para qualidade, segurança e eficácia dos produtos. Portanto, é muito importante desenvolver processos que podem extrair e purificar seletivamente o solanesol dos outros extratos de folhas de tabaco (GU, Z. et al., 2013).

A separação e purificação de solanesol usou mais de uma vez de etapas cromatográficas, incluindo cromatografia em gel de sílica, cromatografia em gel Bio-Beads ou Sephadex LH-20, cromatografia em contracorrente, ou suas combinações. Estes métodos não são rentáveis para a utilização abrangente dos resíduos de tabaco (HU, RS. et al., 2015).

Tang et al. (2007) propôs um processo de extração com éter de petróleo sob refluxo a 50 °C seguido de cromatografia em coluna de gel de sílica para isolamento e purificação de solanesol em folhas de tabaco. Porém, os processos de extração sob refluxo envolvem uma grande quantidade de solventes e operações muito demoradas.

Hu et al. (2015) reportou um método de extração por coluna cromatográfica altamente eficiente (CCE) para a extração de compostos naturais de materiais biológicos. Neste estudo, reportaram um procedimento único para extração simultânea de nicotina e solanesol e hidrolisar formas ligadas ou formas de éster de nicotina e solanesol utilizando um volume mínimo do solvente ótimo, seguido por separação automática e purificação simples para produzir economicamente nicotina e solanesol altamente purificados usando os resíduos de tabaco.

2.3.1 Processos de separação por membranas

Membranas podem ser definidas como uma barreira seletiva entre duas fases que restringe o transporte de diversas espécies químicas. A corrente de alimentação da membrana é separada em duas: o retentado e o permeado. Tanto o retentado como o permeado podem ser a corrente de produto desejada. As membranas são geralmente sintetizadas a partir de qualquer material que possa formar filmes finos estáveis. Assim, polímeros, cerâmicas, vidros, metais e líquidos de monocamada podem ser utilizados como membranas. A separação por membranas ocorre principalmente a partir da diferença de tamanho de poros das membranas com o das partículas ou espécies na solução, ou ainda a partir da diferença de afinidade das espécies com o material da membrana (TAWALBEH, M. et al., 2018).

A tecnologia de separação por membranas é um tipo de tecnologia de separação de alta eficiência desenvolvida rapidamente nas décadas recentes. Por conta de seu baixo consumo energético, alta eficiência em estágio único, processos simples e ausência de poluição ao meio ambiente, ela está sendo altamente usada nas indústrias químicas, ambientais, alimentícias, farmacêuticas, eletrônicas e outros campos industriais. Ela é reconhecida como uma das tecnologias mais promissoras do fim do século XX até meados do século XXI (ZHANG, R. et al., 2018).

2.3.2 Purificação de solanesol e nicotina por nanofiltração

O processo de nanofiltração por membranas percorreu um longo caminho desde que foi reconhecido pela primeira vez no final dos anos 80. Com propriedades entre ultrafiltração e osmose inversa, as membranas de nanofiltração possuem um tamanho de poro tipicamente de 1 nm, o que corresponde à massa molecular de corte (MWCO) entre 300 e 500 Da. As membranas em contato com solução aquosa são também levemente carregadas por conta da dissociação dos grupos funcionais da superfície ou adsorção de soluto de carga. Por exemplo, membranas poliméricas contêm grupos ionizáveis, tais como grupos carboxílicos e de ácido sulfônico, os quais resultam uma superfície carregada na separação de sais inorgânicos e moléculas orgânicas pequenas. Características-chaves de distinção das membranas de nanofiltração são a baixa rejeição de íons monovalentes, alta rejeição de íons divalentes e maior fluxo comparado com membranas de osmose inversa. Estas propriedades permitiram à nanofiltração ser usada em aplicações de nicho em várias áreas, especialmente para tratamento de água e

efluentes, farmacêutica, biotecnológica e na engenharia de alimentos (MOHAMMAD, A.W. et al., 2015).

O processo de nanofiltração tem sido usado em diversas aplicações, tais como recuperação de efluentes industriais, produção de água, abrandamento de água e separação de compostos com diferentes massas moleculares. Em ordem de garantir o bom uso de recursos, de uma perspectiva ambiental e econômica, a superfície, propriedades químicas e a química de membranas de nanofiltração são de importância científica em muitas áreas de pesquisa. Deste modo, a avaliação do desempenho de membranas de nanofiltração é essencial para avaliar sua adequação para aplicação em diferentes indústrias, como galvanoplastia, mineração e indústrias farmacêuticas (AGBOOLA, O. et al., 2014).

Abdellah et al. (2018) avaliaram o desempenho da nanofiltração por membranas resistentes a solvente orgânico, o qual era composto de polidimetilsiloxano/poliacrilonitrila (PDMS/PAN) na recuperação dos terpenoides pineno, limoneno e cimeno de suas misturas binárias com óleo de canola como soluto. Os resultados deste estudo indicam que a separação por nanofiltração possui potencial como uma alternativa à evaporação por solventes para a recuperação de terpenos de misturas de óleos vegetais.

O solanesol, possuindo uma massa molecular de 631,07 g/mol, é um composto com alta massa molecular e alto ponto de ebulição (YAN, N. et al., 2019). Já a nicotina possui massa molecular de 162,23 g/mol, sendo assim um composto com baixa massa molecular em relação ao solanesol (GURUSAMY, R., SAKTHIVEL, N. 2013). A diferença entre as massas moleculares dos dois compostos indica a possibilidade de obter certa separação utilizando membrana de nanofiltração adequada.

2.4 Considerações gerais

O tabaco é uma planta rica em compostos bioativos e muito utilizada comercialmente no mundo inteiro, principalmente para o fumo e para a fabricação de cigarros. Porém, a indústria de cigarros gera muitos resíduos contendo tabaco, o qual é extremamente nocivo ao meio ambiente se não for devidamente tratado.

O solanesol e a nicotina são compostos bioativos presentes nos resíduos industriais do tabaco com um alto valor comercial e terapêutico. Dessa forma, a extração destes compostos de efluentes pode ser visto como um reaproveitamento benéfico para o

meio ambiente - por tratar resíduos tóxicos que seriam descartados no ecossistema – e para a economia, gerando compostos de alto valor comercial.

Além da extração destes compostos, a separação e a purificação são igualmente importantes para gerar produtos interessantes para o mercado farmacêutico. Existem muitos trabalhos que separam solanesol e nicotina por coluna cromatográfica. Porém, deve-se levar em consideração que a técnica de separação por coluna cromatográfica é mais indicada para a purificação de compostos em escala de laboratório, não sendo viável para escala industrial.

O método de separação por nanofiltração por membranas apresenta diversas vantagens econômicas e ambientais, além de ser viável para aplicação em escala industrial. Há diferença na massa molecular do solanesol e da nicotina, sendo a primeira, quase quatro vezes maior. Isso faz com que seja provável obter a sua separação a partir do uso da nanofiltração.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Farelo de lâminas destalhadas e picadas foram obtidas e utilizadas na obtenção de extrato. A Figura 4 mostra fotografias do material.

Figura 4 – Farelo de tabaco utilizado no estudo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Na etapa de extração, foi utilizado dióxido de carbono pureza grau 99.9% em fase líquida, providenciado pela White Martins S.A. Na etapa de nanofiltração, álcool etílico, álcool isopropílico e hexano grau P.A. foram testados, por conta da afinidade dos mesmos com a amostra. Levando em consideração a massa molar de corte da nicotina (162,23 g/mol) e do solanesol (631,07 g/mol), foram selecionadas as membranas hidrofílicas da Synder Filtration NFW (300 – 500 Da), NFX (150 – 300 Da) e a membrana organofílica da SolSep NF070706 (~250 Da). As membranas NFW e NFX são ambas produzidas a partir de TFC (*Thin film Composite*) com uma camada de poliamida, um polímero proprietário de sua respectiva empresa. A membrana NF070706 é composta de polidimetilsiloxano (PMDS).

3.2 Extração

Para a extração do solanesol e nicotina dos resíduos de tabaco, foi utilizado o método de extração supercrítica, utilizando dióxido de carbono supercrítico para arrastar os compostos bioativos presentes no farelo. A unidade de extração é composta de três reservatórios de CO₂, sendo um de reciclo e outro de co-solvente, dois trocadores de calor,

duas bombas, um misturador, um extrator e um separador. Mais detalhes da unidade podem ser encontrados em Michielin et al (2005).

O CO₂ é refrigerado para entrar na bomba, onde é comprimido até se tornar supercrítico. O farelo é colocado no extrator – o qual é mantido sob temperatura constante por um banho de aquecimento, onde o CO₂ supercrítico passa por ele, arrastando os compostos extraíveis. A válvula então é expandida e o CO₂ se torna gás novamente, sendo liberado para a atmosfera. O extrato foi obtido a partir de 20,6482 gramas de farelo, usando uma pressão de 300 bar, temperatura de 60 °C e vazão de 1,0 kg/h.

3.3 Separação e concentração por nanofiltração

3.3.1 Solubilidade do extrato

Uma vez que o extrato obtido a partir da extração supercrítica com CO₂ tem aspecto ceroso, com alta viscosidade, ele foi diluído em solvente para ser submetido à nanofiltração. Para escolher o solvente a ser utilizado, foi feita uma análise dos parâmetros de solubilidade de Hansen, os quais correlacionam a interação de compostos biológicos com diversos solventes. O parâmetro de dispersão (δ_D) mede a atração intermolecular devido às forças de London, representando quantitativamente a densidade de coesão decorrente de interações atômicas do tipo dispersão. O parâmetro de dipolaridade (δ_P) reflete a capacidade de uma molécula interagir eletronicamente, estando relacionado à presença de grupos funcionais polares. Por fim, o parâmetro de ligação de hidrogênio (δ_H) representa a capacidade de doação ou aceitação de ligações de hidrogênio pela molécula. Para saber se duas moléculas possuem uma boa interação, esses parâmetros são utilizados para calcular a “distância” entre as moléculas (R_a), dada pela equação 1 a seguir (HANSEN, C., POULSEN, T., 2007):

$$Ra^2 = 4(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2$$

A combinação dos três parâmetros de Hansen é dada por δT , o qual é chamado de parâmetros totais e pode ser dado pela equação 2:

$$\delta T^2 = \delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2$$

Quanto menor o valor de R_a , maior a interação entre elas. Uma vez que os valores dos parâmetros de Hansen relacionado à interação entre as moléculas de nicotina,

solanesol, água, etanol, hexano e álcool isopropílico do solanesol e nicotina não foram encontrados na literatura, foram utilizados os softwares COSMOquick e HSPiP para estimá-los.

3.3.2 Permeância das membranas a solventes orgânicos

Para decidir qual a melhor membrana a ser utilizada no estudo da purificação do extrato, foi realizado o cálculo de permeância das membranas hidrofílicas Synder NFW e NFX e da membrana organofílica SolSep NF70706. As membranas foram colocadas em um módulo de permeação de aço inox do tipo *dead-end*, no qual se coloca a alimentação com um volume máximo de 25 mL e com área efetiva de permeação de 3,5 cm², pressurizado com gás nitrogênio (Figura 5). Para as três membranas foi realizada a compactação e calculado o fluxo permeado em vários intervalos de tempo, com os solventes álcool etílico, álcool isopropílico e hexano.

Figura 5 – Fotografias do módulo de membrana, com detalhes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Porém, após a determinação da permeância das membranas aos solventes orgânicos, a rosca de uma das peças do módulo foi danificada, não sendo mais possível seu uso para os experimentos seguintes. Dessa forma, os experimentos com o extrato e

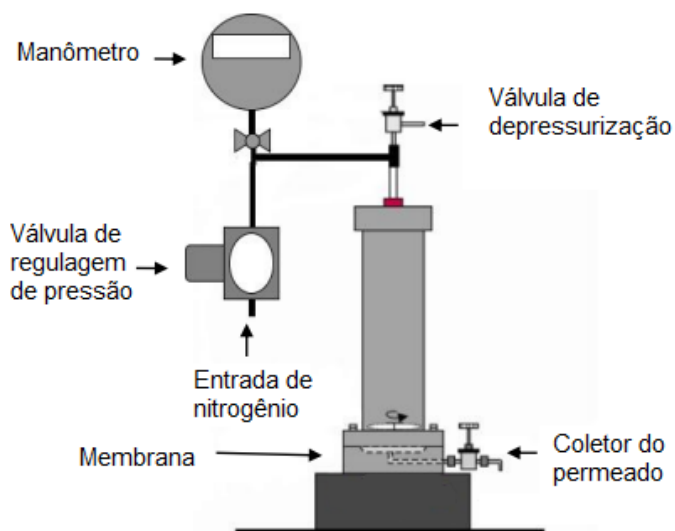
com a solução padrão de nicotina e solanesol foram realizados em outro módulo tipo *dead-end*, detalhado a seguir.

3.3.3 Nanofiltração de extrato e solução padrão

Os testes de nanofiltração foram realizados com o extrato obtido a partir da extração supercrítica e a partir de uma solução padrão contendo nicotina e solanesol. Eles foram realizados em um módulo de membrana tipo *dead-end*, com capacidade para 250 mL e área de filtração efetiva de 10,76 cm². A Figura 6 mostra uma representação esquemática do sistema.

Três fluxos foram medidos em três pressões diferentes para calcular a média da permeância de uma determinada membrana em um solvente específico. As pressões foram selecionadas com base na pressão de compactação da membrana, e um gráfico de pressão versus fluxo foi plotado usando as três médias de fluxo obtidas. O coeficiente angular deste gráfico representa a permeância da membrana no solvente avaliado. Esse procedimento é uma técnica comum para determinar a permeância de membranas e pode ser descrito como uma medição de fluxo a diferentes pressões para obter uma curva de calibração da permeância.

Figura 6 – Representação esquemática de unidade de membrana tipo *dead-end*.



Fonte: Adaptado de Marques (2017)

O extrato de tabaco utilizado na filtração foi preparado diluindo 0,3 g do extrato, o qual possui 14,86% de composição de solanesol, em 10 mL de álcool isopropílico, o qual depois foi diluído em 25x, obtendo assim uma concentração aproximada de 0,17832 g/L de solanesol e 0,039012 g/L de nicotina. A solução padrão de nicotina e solanesol foi preparada usando 6,9 mL de solução estoque e completando com 33,1 mL de álcool isopropílico, para atingir aproximadamente 100 ppm de nicotina e solanesol.

As membranas foram previamente lavadas e compactadas com o solvente puro. Então, o extrato diluído ou a solução padrão foram inseridos no módulo e a pressão de alimentação ajustada para 20 bar. O permeado foi coletado em eppendorfs em intervalos de tempo de 5 minutos, sendo que cada intervalo correspondia a um frasco diferente. Os frascos foram pesados e, com isso, foi calculado o fluxo para cada intervalo de tempo.

3.4 Determinação das concentrações de nicotina e solanesol

Para comprovar a eficácia da separação do solanesol e da nicotina a partir dos extratos, foi necessário determinar a concentração de ambos os solutos nas amostras coletadas dos testes com membrana. As concentrações de nicotina foram quantificadas por meio de cromatografia gasosa e as de solanesol por cromatografia líquida de alta eficiência.

A cromatografia gasosa foi realizada para quantificar a nicotina utilizando um volume de injeção de 1 μ L com proporção de 10:1. A temperatura de injeção foi de 260 °C, gás hélio com vazão de 2 mL/min. Após a injeção, a temperatura do programa foi diminuída para 120 °C e, após 2 minutos, foi aumentada para 250 °C em uma taxa de 15 °C/min. Essa temperatura foi mantida por 2 minutos, após isso a temperatura do detector foi ajustada para 260 °C e o alcance para 1 com atenuação de 5. A concentração de nicotina foi determinada a partir de uma curva de calibração de 19 pontos, com concentração entre 0,581 e 3,341 mg/L (WANG et al, 2018).

A cromatografia líquida de alta eficiência foi realizada para quantificar o solanesol usando uma fase móvel de 100% de metanol a uma taxa de fluxo de 0,8 mL/min e detectado em 215 nm. A pressão da fase móvel foi mantida constantemente em 0,1 MPa com o volume de injeção definido em 5 μ L (CHULURKS, 2020).

4. RESULTADOS E DICUSSÃO

4.1 Extração supercrítica

A etapa de extração obteve um rendimento global de 1,668% (m/m), calculado a partir da massa da amostra (20,6482 g) e a massa do extrato (0,3445 g). As massas de solanesol e de nicotina presentes no extrato foram de 0,0512 g e de 0,0112 g, respectivamente. Dessa forma, o extrato possui 14,86% de solanesol e 3,24% de nicotina em sua composição. Em relação à massa inicial de amostra seca, o rendimento global de solanesol foi de 0,2479% e o de nicotina foi de 0,0541%. Na literatura, é possível encontrar que as proporções de solanesol para nicotina variam de 18 a 4 e o rendimento médio de solanesol extraído é de 0,188% (Rodriguez, 2007).

4.2 Afinidade do extrato com solventes

Os valores das Tabelas 1, 2 e 3 representam os parâmetros calculados pelos três métodos utilizados (QSPR, COSMO-RS e HSPiP).

Tabela 1 – Parâmetros de Hansen calculados por COSMOquick - QSPR.

Substância	δD (Dispersão)	δP (Polaridade)	δH (Ligação de hidrogênio)	δT
Nicotina	18,93	7,01	6,79	21,30
Solanesol	16,06	4,95	8,81	18,97
Etanol	15,70	8,50	18,47	25,68
Hexano	14,91	0,03	0,02	14,91
Água	16,22	17,08	25,34	34,60
Isopropílico	15,71	6,68	16,28	23,59

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 2 – Parâmetros de Hansen calculados por COSMOquick – COSMO-RS.

Substância	δD (Dispersão)	δP (Polaridade)	δH (Ligação de hidrogênio)	δT
Nicotina	16,51	6,51	9,41	20,09
Solanesol	16,31	6,73	7,88	19,33
Etanol	16,80	11,68	18,65	27,68
Hexano	15,84	0,12	0,00	15,84
Água	20,79	22,45	15,46	34,28
Isopropílico	16,93	10,00	15,75	25,19

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 3 – Parâmetros de Hansen calculados por HSPiP.

Substância	δD (Dispersão)	δP (Polaridade)	δH (Ligação de hidrogênio)	δT
Nicotina	18,50	7,80	6,50	21,10
Solanesol	17,00	1,40	1,60	17,13
Etanol	15,80	8,80	19,40	26,52
Hexano	14,90	0,00	0,00	14,90
Água	15,50	16,00	42,30	47,81
Isopropílico	15,80	6,10	16,40	23,58

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A partir dos parâmetros de Hansen, o valor da distância de Hansen da nicotina e do solanesol nestes solventes foi calculado, apresentado nas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4 – Distância de Hansen calculada por COSMOquick - QSPR.

Ra	Etanol	Hexano	Isopropílico	Água
Solanesol	108,1	122,4	60,8	421,1
Nicotina	305,5	352,5	255,1	562,6

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 5 – Distância de Hansen calculada por COSMOquick – COSMO-RS.

Ra	Etanol	Hexano	Isopropílico	Água
Solanesol	144,2	109,5	78,7	624,9
Nicotina	113,3	136,8	55,1	582,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 6 – Distância de Hansen calculada por HSPiP.

Ra	Etanol	Hexano	Isopropílico	Água
Solanesol	394,6	75,1	264,2	1905,7
Nicotina	284,1	310,5	217,5	1492,9

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Os valores de dispersão (δD), interações dipolares (δP) e ligações de hidrogênio (δH) são utilizados para calcular a distância de Hansen (Ra), onde, quanto menor a distância, maior a interação entre os dois compostos. Dessa forma, é desejado um solvente que possua um baixo valor de distância com os dois compostos, o que resultará em uma maior solubilidade entre eles.

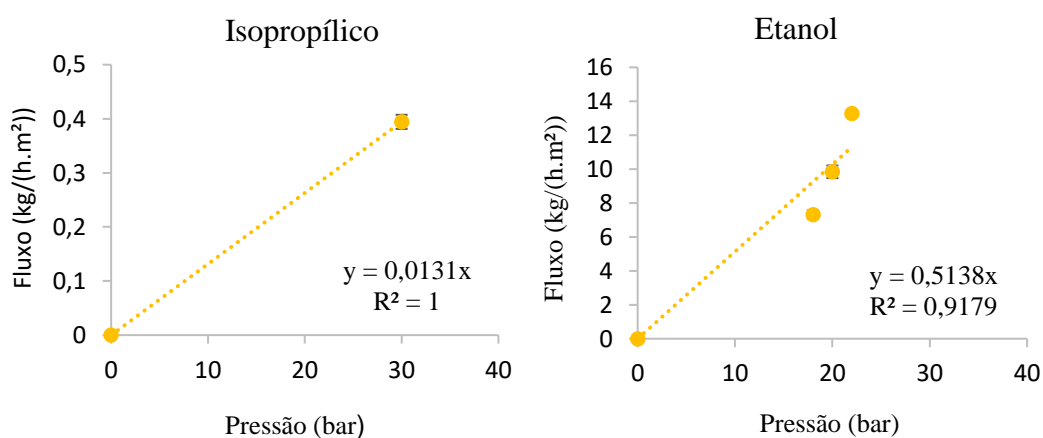
Pode-se perceber que, mesmo com variações nas metodologias utilizadas, em todos os resultados, o solvente que possui maior interação com a nicotina e o solanesol é o álcool isopropílico. Por conta disso, ele foi escolhido como solvente do extrato da extração supercrítica.

4.3 Avaliação da permeância das membranas a solventes orgânicos

Embora os parâmetros de Hansen tenham indicado que o álcool isopropílico poderia ser o melhor solvente, ainda é necessário realizar testes para avaliar sua interação com a membrana. Considerando isso, após compactar as membranas com o solvente puro (gráficos de compactação das membranas podem ser encontrados no Apêndice A), o fluxo permeado de solvente foi determinado para diferentes valores de pressão. Assim, seria possível obter, a partir da inclinação da curva fluxo versus pressão, a permeância da membrana ao solvente, em $L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$.

Entretanto, os testes se mostraram bastante complexos, uma vez que cada membrana apresentou comportamento bastante distinto aos diferentes solventes. A Figura 7 mostra a variação do fluxo permeado com a pressão de alimentação aplicada para a membrana NFW a dois dos solventes, o álcool isopropílico e o etanol. Uma vez que o fluxo de álcool isopropílico foi muito baixo na pressão de 30 bar, máxima suportada pelo sistema, não foi possível obter valores em pressões menores. Ainda, não foi detectado fluxo permeado de hexano em 30 bar.

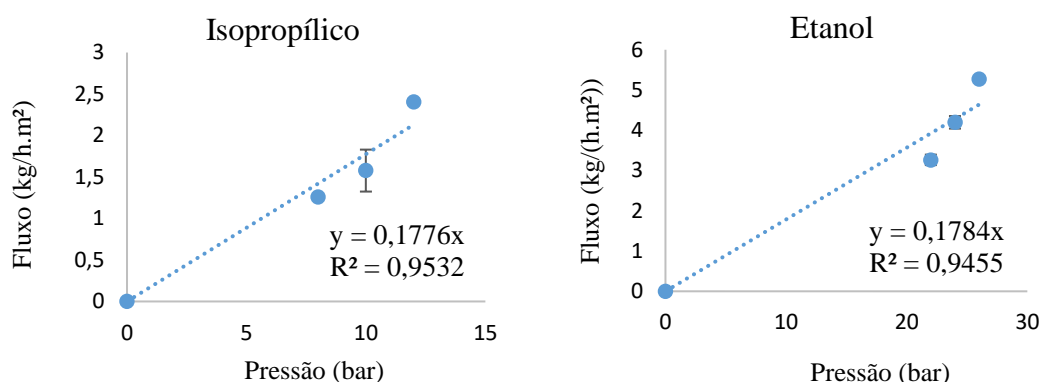
Figura 7 – Permeância da membrana NFW em solventes orgânicos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A Figura 8 mostra os resultados obtidos para a membrana NFX. Pode-se observar que o fluxo dessa membrana foi mais baixo para etanol, mas mais alto para o álcool isopropílico. Embora tanto a NFX como a NFW são TFC, com camada seletiva de poliamida, e comercialmente a principal distinção entre elas reside na massa molar de corte (NFX entre 150 e 300 Da, e NFW entre 300 e 500 Da), é possível que exista alguma diferença na natureza química dos polímeros utilizados em sua fabricação, ou ainda na sua estrutura que possa levar a diferenças nas interações moleculares com as moléculas dos solventes. Entretanto, para suportar isso, outras análises como Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, entre outras, devem ser utilizadas.

Figura 8 – Permeância da membrana NFX em solventes orgânicos.

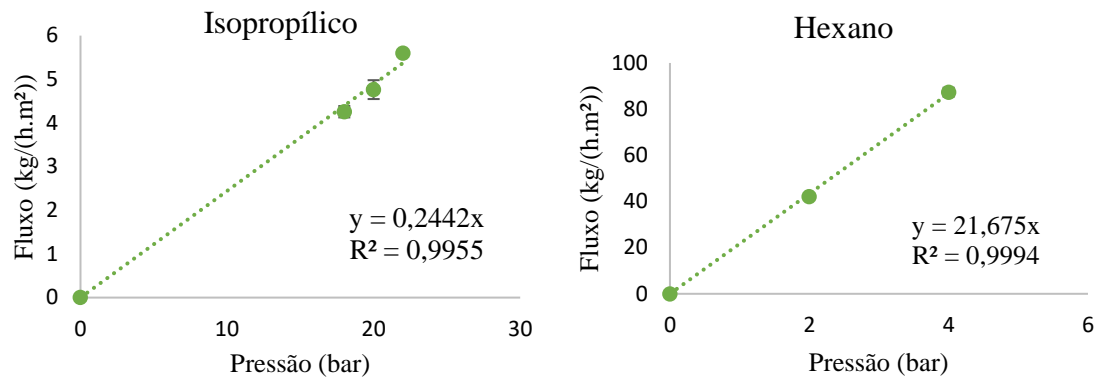


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A Figura 9 mostra a variação do fluxo permeado dos solventes puros álcool isopropílico e hexano para a membrana organofílica NF070706. Para esta membrana, o fluxo de etanol foi tão elevado que, mesmo em pressão abaixo de 1 bar (valor mínimo de pressão possível de trabalhar neste sistema de membrana), não foi possível mensurar o fluxo. Isso indica que a membrana possui alta interação com o solvente.

A membrana NF070706 é composta de PMDS, um polímero de silicone altamente versátil e característico por sua capacidade de formar uma camada de superfície hidrofóbica. Isso ocorre, pois, esse polímero é composto principalmente por cadeias polidimetilsiloxano, nas quais os átomos de silício estão ligados ao grupo metil, conferindo ao material uma camada que repele água e moléculas polares (JIN et al., 2005). A natureza hidrofóbica do PDMS faz com que ele seja compatível com compostos orgânicos.

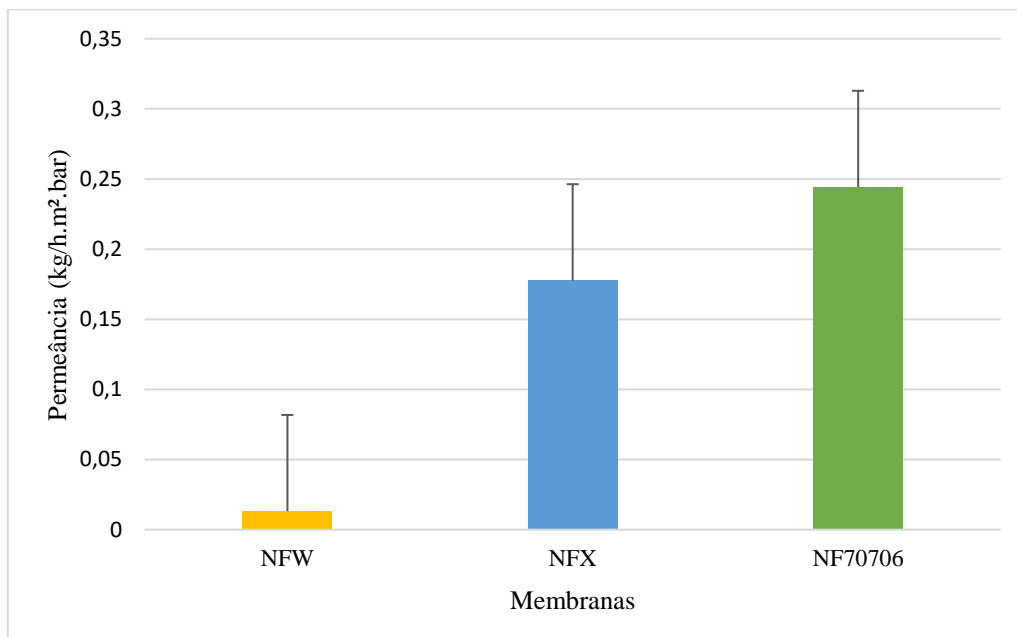
Figura 9 – Permeância da NF070706 em solventes orgânicos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Uma vez que o álcool isopropílico foi escolhido para realizar a diluição do extrato e os testes, a Figura 10 mostra uma comparação da permeância das três membranas para este solvente.

Figura 10 – Comparação da permeância das membranas NFX, NFW e NF070706 em álcool isopropílico.



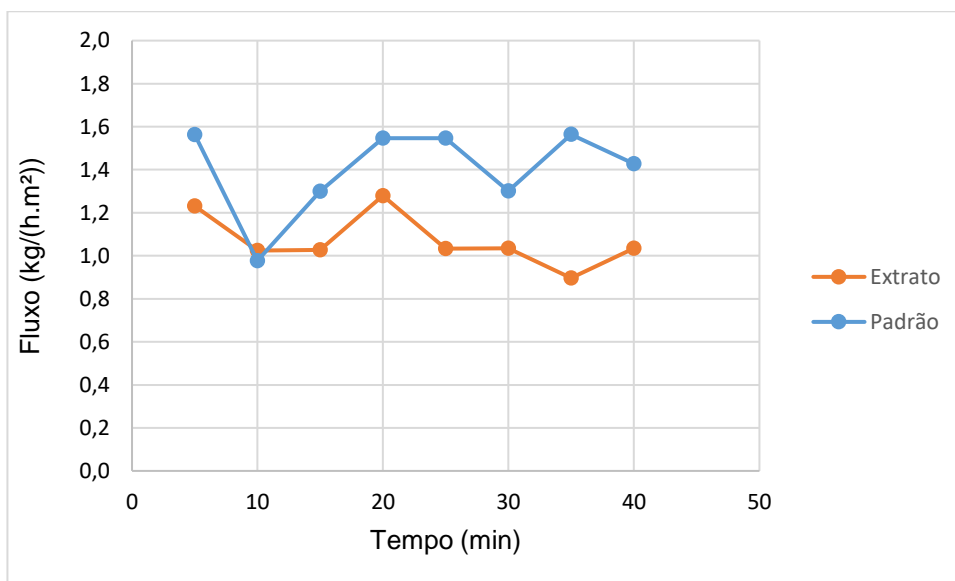
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Pode-se notar que a membrana NF070706 possui a maior permeância ao solvente desejado. Por isso, ela foi escolhida para investigar a permeação do extrato e da solução padrão contendo nicotina e solanesol.

4.4 Purificação por membranas

A Figura 11 mostra o comportamento do fluxo permeado com o tempo para o teste realizado com a solução padrão e com a solução diluída do extrato.

Figura 11 – Comportamento do fluxo permeado do extrato obtido por extração supercrítica e do extrato padrão usando os compostos sintéticos com o tempo.



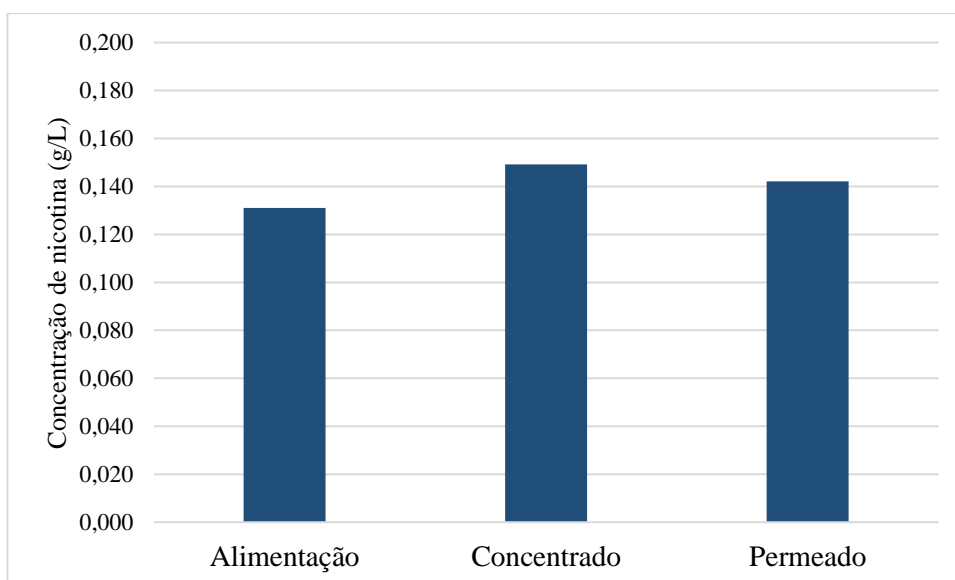
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Ao comparar os fluxos de permeado através da membrana, observou-se que o extrato apresentou um fluxo menor do que a solução padrão. Uma possível explicação para essa diferença pode estar relacionada à composição química das duas misturas. O extrato de tabaco contém uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, que podem interferir com a permeabilidade da membrana ou aderir a ela, reduzindo o fluxo. Essa aderência indesejada, conhecida como *fouling*, ocorre quando substâncias presentes na mistura se depositam ou acumulam na superfície ou nos poros da membrana, afetando sua eficiência de separação. No caso do uso de soluções reais, como o extrato de tabaco, o *fouling* pode se tornar um fator adicional que contribui para a redução do fluxo. Componentes presentes no extrato, como materiais particulados, resíduos ou substâncias insolúveis, podem causar obstruções ou bloqueios na membrana, afetando ainda mais a permeabilidade e reduzindo o fluxo.

Por outro lado, a solução padrão é uma mistura mais pura de nicotina e solanesol em álcool isopropílico, o que pode resultar em uma melhor permeabilidade da membrana e, portanto, um fluxo maior. É importante ressaltar que o processo de separação por membranas é altamente dependente das propriedades da membrana, das condições experimentais e da composição da mistura a ser separada, e outros fatores podem estar influenciando os resultados observados.

As concentrações de nicotina das amostras da alimentação, permeado e concentrado dos testes realizados com a solução padrão e com o extrato são apresentadas na Figura 12, enquanto as do solanesol são apresentados na Figura 13.

Figura 12 – Concentração de nicotina da alimentação, concentrado e permeado das amostras com extrato.



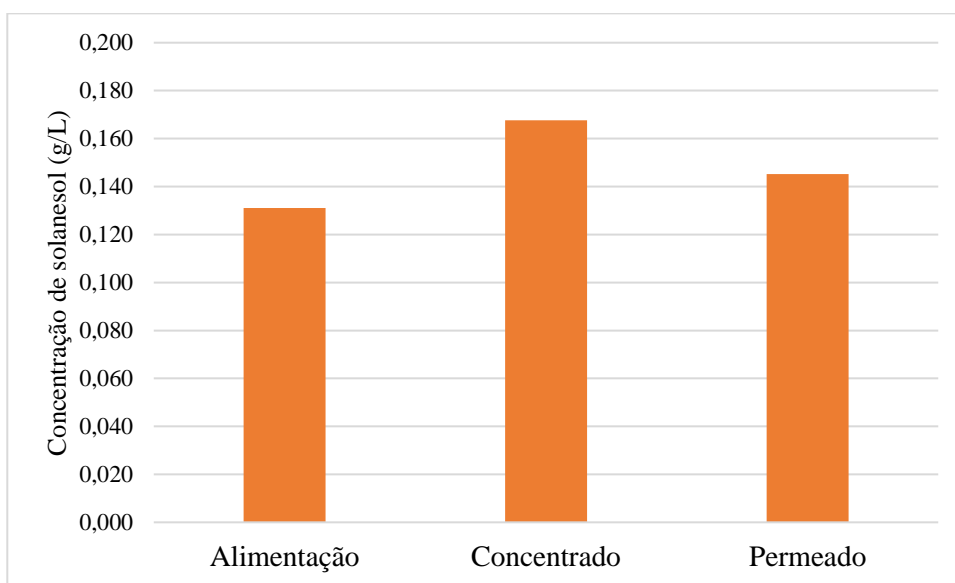
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

É possível notar que a concentração de nicotina no concentrado e no permeado aumentou sensivelmente em relação à alimentação. Realizando um balanço de massa, considerando que foi utilizado 50 mL de alimentação e foi obtido 10 mL de permeado, observou-se que a soma da quantidade de nicotina no concentrado e permeado ($7,38 \times 10^{-3}$ g) é ligeiramente maior que a quantidade de nicotina na alimentação ($6,55 \times 10^{-3}$ g), o que pode estar relacionado a erros na medição, provavelmente ocasionados pela diluição

muito alta das amostras em relação à curva de concentração base, a qual está na faixa de 0,2 – 0,7 g/L.

Os resultados mostram que a membrana NF070706 não promoveu a rejeição da nicotina, o que está de acordo com a diferença existente entre a massa molecular da espécie (162,23 Da) e da massa molecular de corte da membrana (~250 Da). Considerando que a eficiência de separação da membrana não depende apenas do tamanho da molécula, mas também de fatores como geometria, carga e interação com a membrana, este é um resultado positivo.

Figura 13 – Concentração de solanesol da alimentação, concentrado e permeado das amostras com extrato.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

No caso do solanesol, a concentração do concentrado foi pouco maior que a do permeado. Realizando um balanço de massa, considerando que foi utilizado aproximadamente 50 mL de alimentação e foi obtido 10 mL de permeado, observou-se que a soma da quantidade de solanesol no concentrado e permeado ($8,17 \times 10^{-3}$ g) é ligeiramente maior que a quantidade de solanesol na alimentação ($6,55 \times 10^{-3}$ g), novamente podendo estar relacionado a erros na medição, tanto dos volumes precisos no cálculo dos balanços quanto pela diluição das amostras em relação à curva de concentração base, a qual está na faixa de 0,05 – 0,2 g/L.

Os resultados mostram que, apesar da diferença existente entre a massa molar de corte da membrana (~250 Da) e a massa molar da substância (631,07 Da), a membrana não demonstrou rejeição. Isso pode ser atrelado à alta afinidade do solanesol com o álcool isopropílico, como foi mostrado nos cálculos da distância de Hansen, que pode ter promovido um “arraste” do soluto. Também é importante destacar que a geometria das moléculas influencia no processo de permeação; a nicotina apresenta anéis aromáticos e uma estrutura molecular bem diferente da do solanesol, que é praticamente linear. Dessa forma, mesmo a massa do solanesol sendo maior que a massa de corte da membrana, sua geometria molecular e a alta interação com o solvente pode ter promovido sua permeação.

Estudos futuros podem se concentrar no aprimoramento do processo de separação do solanesol por meio da mistura do extrato alcoólico com água. O solanesol é pouco solúvel com a água, assim, esta poderia promover a precipitação do soluto ou auxiliar na separação ao utilizar uma membrana hidrofílica.

CONCLUSÃO

O tabaco é uma das plantas mais cultivadas no mundo; por mais que seu principal uso seja para o fumo, é uma planta que dispõe de uma riqueza de compostos fenólicos bioativos. Verificou-se que os compostos bioativos presentes no tabaco podem agregar valor às indústrias química e alimentícia, possuindo aplicações na formulação de fármacos, fertilizantes e inseticidas. Este trabalho investigou o uso da nanofiltração para promover a separação de nicotina e solanesol a partir de extrato obtido por extração supercrítica de resíduos de folhas de tabaco. Inicialmente, observou-se teoricamente que o isopropanol possui boa interação com nicotina e solanesol, tendo sido escolhido como solvente para diluição do extrato ceroso obtido na extração supercrítica. Após, a permeância de membranas comerciais de nanofiltração foi determinada com solventes orgânicos, indicando que a membrana organofílica tem melhor desempenho em termos de fluxo permeado ao isopropanol. Os resultados dos testes com extrato diluído mostraram que a membrana não rejeitou a nicotina, como esperado. Porém ela também não rejeitou o solanesol, o que pode ser explicado por sua alta interação com o isopropanol. Dessa forma, estudos futuros podem explorar a adição de água ao solvente para promover a precipitação do solanesol e otimizar a separação, além de investigar outras membranas organofílicas para avaliar sua interação com as substâncias. Embora esse estudo tenha sido limitado por algumas questões operacionais, como módulo danificado, impossibilidade de operar a temperaturas diferentes ou pressões mais elevadas, ele serve como base para futuras pesquisas na área de purificação de compostos bioativos por membranas, em especial daqueles provenientes de resíduos da indústria do tabaco e com afinidade por solventes orgânicos. O despertar de consciência da sociedade em relação às mudanças climáticas faz com que a sustentabilidade seja um tema de extrema relevância e, por consequência, destaca a importância de estudos como esse, que investigam o reaproveitamento dos rejeitos poluentes das indústrias. É papel da ciência e da engenharia defender o meio ambiente e fazer com que a economia se torne mais circular.

REFERÊNCIAS

- HU, R. S. et al. **Simultaneous extraction of nicotine and solanesol from waste tobacco materials by the column chromatographic extraction method and their separation and purification.** Separation and Purification Technology. 146, 1-7. 2015.
- BANOZIC, M. et al. **Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Some Bioactive Compounds from Tobacco Waste.** Molecules. 2019.
- BANOZIC, M. et al. **Recent advances in extraction of bioactive compounds from tobacco industrial waste-a review.** Industrial Crops & Products. 144, 112009. 2020.
- WANG, Y. et al. **Study on supercritical fluid extraction of solanesol from industrial tobaccowaste.** The Journal of Supercritical Fluids. 138, 228-237. 2018.
- CHULURKS, S. **Preservation of nicotine and solanesol from tobacco by cyclodextrins nanoencapsulation (Master's thesis).** Thammasat University, Thailand. 2020.
- RODRIGUEZ, A. et al. **Supercritical fluid extraction of tobacco leaves: A preliminary study on the extraction of solanesol.** The Journal of Supercritical Fluids. 45, 171 – 176. 2008.
- BANOZIC, M. et al. **Optimization of MAE for the Separation of Nicotine and Phenolics from Tobacco Waste by Using the Response Surface Methodology Approach.** Molecules. 26, 4363. 2021.
- ZHOU, H.; LIU, C. **Microwave-assisted extraction of solanesol from tobacco leaves.** Journal of Chromatography A. 1129 (1), 135-139. 2006.
- MACHADO, P. et al. **Recovery of solanesol from tobacco as a value-added byproduct for alternative applications.** Bioresource Technology. 101 (3), 1091 – 1096. 2010.
- TANG, D. et al. **Extraction and purification of solanesol from tobacco (I). Extraction and silica gel column chromatography separation of solanesol.** Separation Purification Technology. 56 (3), 291 – 295. 2007.
- YAN, N. et al. **Solanesol: a review of its resources, derivatives, bioactivities, medicinal applications, and biosynthesis.** The Phytochemical Society of Europe. 14 (3), 403-417. 2015.
- KUMARI, V.; POSTMA, P. **Nicotine use in schizophrenia: The self medication hypotheses.** Neuroscience and Biobehavioral Reviews. 29, 1021-1034.

BUERGE, I. J. et al. **Nicotine Derivatives in Wastewater and Surface Waters: Application as Chemical Markers for Domestic Wastewater.** Environmental Science & Technology. 42 (17), 6354-6360.

UJVÁRY, I. **Nicotine and Other Insecticidal Alkaloids.** Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor. 29-69. 1999.

AZMIR, J. et al. **Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review.** Journal of Food Engineering. 117, 426-436. 2013.

DA SILVA, R. et al. **Supercritical fluid extraction of bioactive compounds.** Trends in Analytical Chemistry. 2015.

KNEZ, Z. et al. **Industrial applications of supercritical fluids: A review.** Energy. 77, 235-243. 2014.

SUN, Y. et al. **Enhanced extraction of solanesol from tobacco leaves by a new ammonia leaching pretreatment method.** Fine Chem 30, 32-35. 2013.

WANG, Y. et al. **Improved extraction of solanesol from tobacco waste by enzymatic cell wall breaking.** Chin. J. Biotechnol. 29, 1706-1710. 2013.

STOJANOVIC, G. et al. **Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil and CO₂ extracts of semi-oriental tobacco.** Otlja, Flavour Frag. J. 15 335–338. 2000.

PALIC, R. et al. **Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil and CO₂ extracts of the oriental tobacco.** Prilep, Flavour Frag. J. 17 323–326. 2002.

HUANG, W. et al. **Bioactivity of solanesol extracted from tobacco leaves with carbon dioxide–ethanol fluids.** Biochemical Engineering Journal. 42 (1), 92–96. 2008.

FAUZANTORO, A. et al. **Improvement of Nicotine Yield by Ethanolic Heat Reflux Extraction of Nicotiana tabacum var. Virginia Origin of Ponorogo.** International Journal of Applied Engineering Research. 12 (23), 13891-13897. 2017.

ALTEMIMI, A. et al. **Phytochemicals: Extraction, Isolation, and Identification of Bioactive Compounds from Plant Extracts.** Plants. 6 (4), 42. 2017.

GU, Z. et al. **A New Method of Extraction and Purification of Solanesol from Tobacco Extracts.** International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment. 938–941. 2013.

ZHANG, R. et al. **Study on ultrasonic techniques for enhancing the separation process of membrane.** Ultrasonics Sonochemistry. 2018.

TAWALBEH, M. et al. **Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water.** Desalination. 2018.

AGBOOLA, O. et al. **Characterization and performance of nanofiltration membranes.** Environmental Chemistry Letters. 12, 241-255. 2014.

MOHAMMAD, A.W. et al. **Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects.** Desalination. 356, 226-254. 2015.

YAN, N. et al. **Bioactivities and Medicinal Value of Solanesol and Its Accumulation, Extraction Technology, and Determination Methods.** Biomolecules. 2019.

GURUSAMY, R., SAKTHIVEL, N. **Current Status on Biochemistry and Molecular Biology of Microbial Degradation of Nicotine.** The Scientific World Journal. 1-15. 2013.

ABDELLAH, M.H. et al. **Organic Solvent Nanofiltration of Binary Vegetable Oil/Terpene Mixtures: Experiments and Modelling.** Journal of Membrane Science. 2018.

HANSEN, C., POULSEN, T. **Hansen Solubility Parameters – Biological Materials.** Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. 15, 270 – 292. 2007.

MARQUES, I. **Redução de Incrustação Proteica em Membranas de Ultrafiltração de Poli(étersulfona) por Deposição de Dopamina e Polietilenoimina.** Dissertação de Mestrado. UFSC. 2017.

MICHIELIN, E. et al. **Composition profile of horsetail (*Equisetum giganteum L.*) oleoresin: comparing SFE and organic solvents extraction.** The Journal of Supercritical Fluids. 33 (2), 131-138. 2005.

JIN, M. et al. **Super-Hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force.** Macromolecular Rapid Communications. 26 (22), 1805-1809. 2005.

APÊNDICE A – Gráficos de compactação das membranas

As figuras a seguir apresentam os gráficos de compactação, do tipo fluxo por tempo, das membranas estudadas. Pode-se perceber que a membrana NFW possui tempo de compactação menor que a membrana NFX para solventes orgânicos. Para o álcool isopropílico, a membrana organofílica NF70706 possui o maior tempo de compactação das três membranas estudadas.

Figura 14 – Gráficos de compactação da membrana NFW em solventes orgânicos.

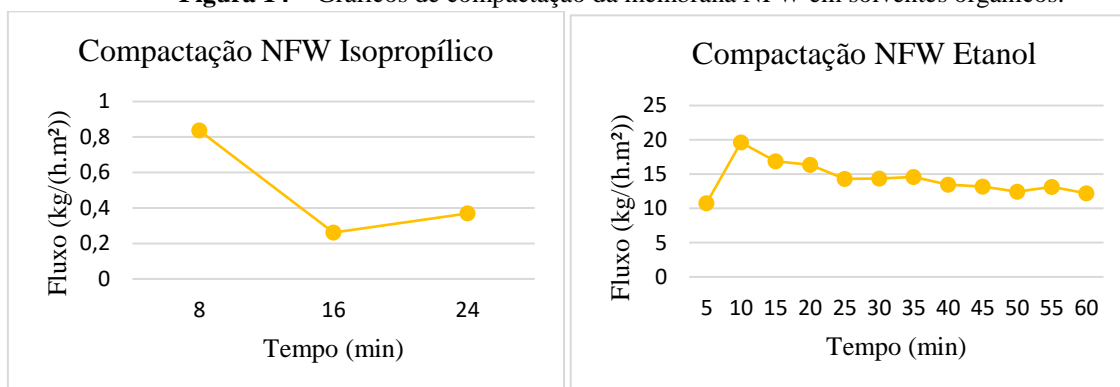


Figura 15 – Gráficos de compactação da membrana NFX em solventes orgânicos.

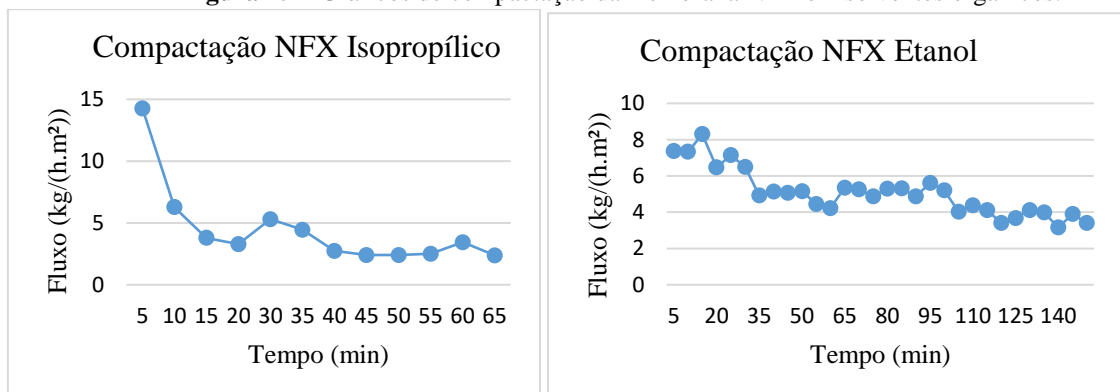
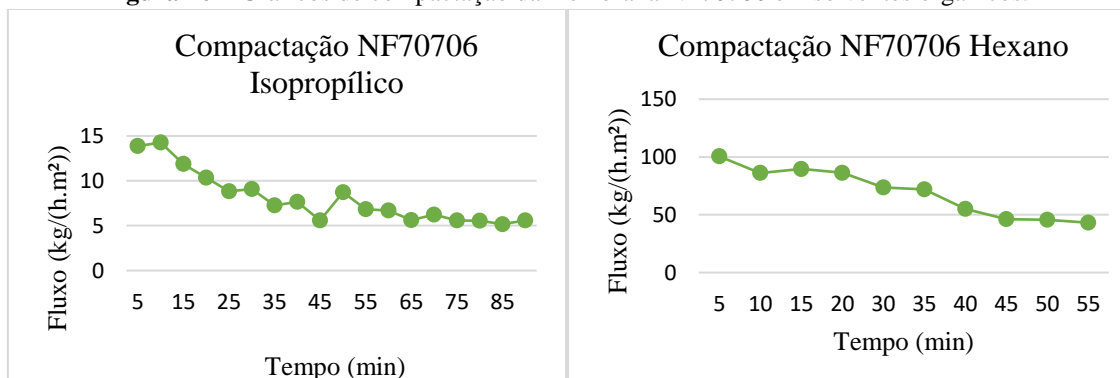


Figura 16 – Gráficos de compactação da membrana NF70706 em solventes orgânicos.



Fonte: Elaborados pelo autor (2023)