



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS  
LABORATÓRIO DE ÓLEOS E GORDURAS

## **OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEGOMAGEM DE ÓLEO DE SOJA POR MEMBRANA CERÂMICA**

**Ning Bei**  
Engenheiro de Alimentos

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves**  
Orientadora

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

**Campinas-SP-Brasil**

**2005**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

Bei, Ning  
B396o Otimização do processo de degomagem de óleo de soja por  
membrana cerâmica / Ning Bei. – Campinas, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Óleo de soja. 2. Planejamento experimental. 3.  
Ultrafiltração. 4. Miscela. I. Gonçalves, Lireny Aparecida  
Guaraldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade  
de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Palavras-chave em inglês (Keywords): Soybean oil, Experimental design, Ultrafiltration,  
Miscella

Área de concentração: Tecnologia de óleos e gorduras comestíveis

Titulação: Mestre em Tecnologia de alimentos

Banca examinadora: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Renato Grimaldi

Marinalda da Silva Soares

Data de defesa: 25/02/2005

## BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves  
(Orientador)

---

Dr. Renato Grimaldi  
(Membro)

---

Dra. Marinalda da Silva Soares  
(Membro)

---

Dr. Luiz Antônio Viotto  
(Membro)

*Dedico aos meus pais, Bei Wen Hao e Yang Xiao Li,  
pela educação,  
pelo rumo da minha vida,  
pela proteção e presença nos momentos mais difíceis,  
e pelo amor,  
palavras dificilmente expressariam a minha gratidão!*

*Muito Obrigado,*

*De seu filho, Bei Ning.*

*À minha irmã, Lillian Bei,  
pela novo valor que me deu à vida.*

## AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual de Campinas, principalmente à Faculdade de Engenharia de Alimentos pelo excelente suporte acadêmico.

A CNPq pela concessão da bolsa de Mestrado.

À FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto que originou este trabalho.

A CARGILL S.A. pela doação das amostras de óleo de soja., no esforço do Eng. Marcos Girardello.

A NETZSCH pelo apoio técnico ao desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Odair Benedito Coutinho, Idemilson Fritzke e Maurício Heinzle.

À Profa. Dra. Lireny Ap. Guaraldo Gonçalves, por ser uma fantástica orientadora, paciente, dedicada, compreensiva e sempre presente durante esses anos de curso, uma grande amiga.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Viotto, pelos ensinamentos durante todos esses anos e correções que enriqueceram o projeto.

Ao Dr. Renato Grimaldi, pela presença e ajuda durante todo o trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus, pelo seu acompanhamento e ajuda com ricas sugestões durante esses anos.

Aos amigos de laboratório: Prof. Daniel, Rosana, Camila, Fabiana, Giovana, Daniel, Alaíde, Cláudia e Hector pela alegria e companheirismo na vida cotidiana do laboratório e a segurança de uma constante ajuda.

À minha amiga Marinalda pela amizade, ajuda e presença nos momentos difíceis ao desenvolvimento deste projeto.

À Ana Paula, pela amizade e ajuda rotineira, principalmente nessa reta final de elaboração da dissertação.

Às demais amigas da competente equipe de membranas: Miluska, Juliana e Márcia, colaboradoras do projeto.

Aos funcionários da Pós-Graduação Edinho, Cosme e Jaime.

Aos meus grandes amigos de faculdade: Matheus, Neto, Júlio, Rafinha, Marcião, Rodrigo, Gustavo, Luis, Marcelo, Sorriso, Ricardo, Levy e Peckolt. Em especial ao meu amigo Matheus pela amizade nesses anos, nos momentos difíceis e alegres.

Aos meus amigos de infância e de sempre: Guilherme, Coruja e Dalbert.

Aos meus amigos de Rio Preto: Bruno, Ricardo, Marco Aurélio, Alexandre, Patrícia, Carol e Cristina.

Aos meus amigos da Pós-Graduação: Cristina, Dani, Lucielen, Tati, Veridiana, Otávio, Lineu e Machadinho.

À todos os membros da minha família que apesar da distância estão sempre presentes na minha vida.

À todas as pessoas ou instituições que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste projeto.

Tenham a certeza que cada um de vocês fizeram, fazem e farão parte da minha vida e que a ausência de qualquer um modificaria o meu modo de pensar e a pessoa que sou.

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE TABELAS</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE FIGURAS</b>	<b>xi</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xiii</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>xiv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>2.1. OBJETIVO GERAL</b>	<b>3</b>
<b>2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
<b>3.1. SOJA</b>	<b>4</b>
<b>3.1.2. Óleo de Soja</b>	<b>8</b>
<b>3.1.2.1. Processamento Convencional de</b>	
<b>Óleo de Soja</b>	<b>11</b>
<b>3.1.2.1.1. Extração</b>	<b>14</b>
<b>3.1.2.1.1.2. Solvente</b>	<b>16</b>
<b>3.1.2.1.2. Degomagem</b>	<b>16</b>
<b>3.1.2.1.3. Neutralização</b>	<b>24</b>
<b>3.1.2.1.3.1. Refino Físico</b>	<b>25</b>
<b>3.1.2.1.4. Clarificação</b>	<b>25</b>
<b>3.1.2.1.5. Desodorização</b>	<b>27</b>
<b>3.2. MEMBRANAS</b>	<b>29</b>
<b>3.2.1. Parâmetros importantes para a análise do desempenho</b>	
<b>e eficiência do processo de ultrafiltração</b>	<b>33</b>
<b>3.2.2. Aplicação da tecnologia de membranas em refino</b>	
<b>de óleos vegetais</b>	<b>34</b>
<b>3.2.2.1. Degomagem</b>	<b>35</b>
<b>3.2.2.2. Separação de ácidos graxos</b>	<b>39</b>
<b>3.2.2.3. Remoção de pigmentos</b>	<b>40</b>

<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>42</b>
<b>4.1. MATÉRIA-PRIMA</b>	<b>42</b>
<b>4.2. EQUIPAMENTOS</b>	<b>42</b>
<b>4.3. METODOLOGIA</b>	<b>47</b>
<b>4.3.1. Condicionamento da Membrana</b>	<b>47</b>
<b>4.3.2. Experimentos Preliminares</b>	<b>48</b>
<b>4.3.3. Experimentos de ultrafiltração de miscela de                 óleo bruto de soja</b>	<b>49</b>
4.3.3.1. Parâmetros de Processamento	49
4.3.3.1.1. Temperatura	49
4.3.3.1.2. Pressão Transmembrana	49
4.3.3.1.3. Velocidade Tangencial ( $v$ ) e Vazão ( $V$ )	49
4.3.3.1.4. Fator de Concentração (FC)	50
4.3.3.1.5. Fluxo de Permeado ( $J$ )	50
4.3.3.1.6. Coeficiente de retenção (CR)	51
4.3.3.2. Procedimentos de Ultrafiltração	51
<b>4.3.4. Limpeza</b>	<b>53</b>
<b>4.3.5. Caracterização da Alimentação e do Permeado</b>	<b>54</b>
<b>4.3.6. Planejamento Fatorial</b>	<b>55</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>57</b>
<b>5.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES</b>	<b>57</b>
<b>5.2. CONDICIONAMENTO DA MEMBRANA</b>	<b>60</b>
<b>5.3. ULTRAFILTRAÇÃO DA MISCELA</b>	<b>61</b>
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>79</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>81</b>
<b>8. APÊNDICE 1</b>	<b>87</b>
<b>9. APÊNDICE 2</b>	<b>99</b>

## ÍNDICE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Exportação do complexo soja 2003.	<b>5</b>
<b>Tabela 2.</b> Exportação do complexo soja 2004.	<b>6</b>
<b>Tabela 3.</b> Composição centesimal da soja em base seca.	<b>7</b>
<b>Tabela 4.</b> Consumo mundial de óleo vegetal.	<b>8</b>
<b>Tabela 5.</b> Perfil de ácidos graxos (% m/m) de óleo de soja.	<b>10</b>
<b>Tabela 6.</b> Teor de tocoferóis em óleo de soja.	<b>11</b>
<b>Tabela 7.</b> Composição de óleo de soja bruto e desodorizado.	<b>13</b>
<b>Tabela 8.</b> Comparação dos óleos brutos de soja obtidos por diferentes processos de extração.	<b>15</b>
<b>Tabela 9.</b> Composição da lecitina de soja.	<b>18</b>
<b>Tabela 10.</b> Utilizações e funções da lecitina de soja.	<b>23</b>
<b>Tabela 11.</b> Condições de operação de desodorização das refinarias.	<b>27</b>
<b>Tabela 12.</b> Características do módulo de ultrafiltração.	<b>43</b>
<b>Tabela 13.</b> Especificação da membrana utilizada.	<b>44</b>
<b>Tabela 14.</b> Propriedades físico-químicas dos solventes utilizados.	<b>47</b>
<b>Tabela 15.</b> Variáveis e níveis de variação utilizados no planejamento experimental.	<b>55</b>
<b>Tabela 16.</b> Ordem de realização do planejamento experimental.	<b>56</b>
<b>Tabela 17.</b> Dados de ultrafiltração com água deionizada.	<b>57</b>
<b>Tabela 18.</b> Dados de ultrafiltração com Etanol 99%.	<b>59</b>
<b>Tabela 19.</b> Dados de ultrafiltração com hexano.	<b>59</b>
<b>Tabela 20.</b> Dados de ultrafiltração de água deionizada (pré-circulação de etanol).	<b>60</b>
<b>Tabela 21.</b> Caracterização dos óleos bruto e ultrafiltrado de soja e o coeficiente de retenção obtido e a redução.	<b>66</b>
<b>Tabela 22.</b> Dados das corridas realizadas segundo variáveis independentes codificadas, FC=3,2 e 800 mg·kg <sup>-1</sup> de teor de fósforo inicial.	<b>68</b>

<b>Tabela 23.</b> Diferença entre o valor real e o valor do modelo para o teor de fósforo codificado.	<b>71</b>
<b>Tabela 24.</b> Diferença entre o valor real e o valor do modelo para o fluxo de permeado codificado.	<b>73</b>
<b>Tabela 25.</b> Descrição das 11 corridas quanto aos parâmetros reais utilizados e resultados obtidos, FC=3,2 e 800 mg·kg <sup>-1</sup> de teor de fósforo inicial.	<b>74</b>
<b>Tabela 26.</b> Diferença entre o valor real e o valor do modelo para o teor de fósforo real.	<b>76</b>
<b>Tabela 27.</b> Diferença entre o valor real e o valor do modelo para o fluxo de permeado real.	<b>78</b>

## APÊNDICE 1

<b>Tabela 1.</b> Coeficientes de regressão do teor de fósforo como variável dependente do modelo codificado fornecido pelo Statistica.	<b>87</b>
<b>Tabela 2.</b> Tabela Anova do teor de fósforo como variável dependente do modelo codificado fornecido pelo Statística.	<b>87</b>
<b>Tabela 3.</b> Tabela Anova do teor de fósforo como variável dependente do modelo codificado.	<b>88</b>
<b>Tabela 4.</b> Coeficientes de regressão do fluxo de permeado como variável dependente do modelo codificado fornecido pelo Statistica.	<b>90</b>
<b>Tabela 5.</b> Tabela Anova do fluxo de permeado como variável dependente do modelo codificado fornecido pelo Statística.	<b>90</b>
<b>Tabela 6.</b> Tabela Anova do fluxo de permeado como variável dependente do modelo codificado.	<b>91</b>
<b>Tabela 7.</b> Coeficientes de regressão do teor de fósforo como variável dependente do modelo real fornecido pelo Statistica.	<b>93</b>
<b>Tabela 8.</b> Tabela Anova do teor de fósforo como variável dependente do modelo real fornecida pelo Statística.	<b>93</b>

<b>Tabela 9.</b> Tabela Anova do teor de fósforo como variável dependente do modelo real.	<b>94</b>
<b>Tabela 10.</b> Coeficientes de regressão do fluxo de permeado como variável dependente do modelo real fornecido pelo Statística.	<b>96</b>
<b>Tabela 11.</b> Tabela Anova do fluxo de permeado como variável dependente do modelo real fornecido pelo Statística.	<b>96</b>
<b>Tabela 12.</b> Tabela Anova do fluxo de permeado como variável dependente do modelo real.	<b>97</b>

## **APÊNDICE 2**

<b>Tabela 1.</b> Fluxos de permeado das duas corridas com fluxos paradoxais.	<b>99</b>
<b>Tabela 2.</b> Fluxos de permeado das 11 corridas do planejamento fatorial.	<b>102</b>

## ÍNDICE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura dos triacilgliceróis esquemático.	<b>9</b>
<b>Figura 2.</b> Processamento convencional do óleo de soja.	<b>12</b>
<b>Figura 3.</b> Reação de formação e estrutura dos fosfolipídios não hidratáveis.	<b>19</b>
<b>Figura 4.</b> Diagrama de obtenção de lecitina do óleo de soja.	<b>20</b>
<b>Figura 5.</b> Viscosidade da lecitina de soja em função do teor de umidade.	<b>22</b>
<b>Figura 6.</b> Fluxograma do processo de ultrafiltração.	<b>45</b>
<b>Figura 7.</b> Foto da unidade de Ultrafiltração.	<b>46</b>
<b>Figura 8.</b> Correlação entre o fluxo de permeado e a pressão transmembrana (água).	<b>58</b>
<b>Figura 9.</b> Fluxos de permeado das ultrafiltrações iniciais utilizando as condições do ponto central (velocidade tangencial de 3,4 m/s e pressão transmembrana igual a 1,5 bar).	<b>61</b>
<b>Figura 10.</b> Fluxos de permeado das corridas de mistelas de óleo de soja que apresentam um comportamento padrão.	<b>63</b>
<b>Figura 11.</b> Fluxos de permeado das corridas de miscela de óleo de soja que não apresentam um comportamento distinto e possuem uma rápida estabilização.	<b>64</b>
<b>Figura 12.</b> Detalhe do início dos fluxos de permeado das corridas de filtração de mistelas de óleo de soja que não apresentam um comportamento distinto.	<b>65</b>
<b>Figura 13.</b> Gráfico de correlação entre teor de fósforo do permeado e pressão transmembrana codificada.	<b>70</b>
<b>Figura 14.</b> Gráfico de correlação entre a pressão transmembrana codificada e o fluxo permeado.	<b>72</b>
<b>Figura 15.</b> Gráfico de correlação entre a pressão transmembrana real e o teor de fósforo do permeado.	<b>75</b>

<b>Figura 16.</b> Gráfico de correlação entre a pressão transmembrana real e o fluxo de permeado.	<b>77</b>
---	-----------

## **APÊNDICE 1**

<b>Figura 1.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos significativos do teor de fósforo codificado a 95% de confiança.	<b>88</b>
<b>Figura 2.</b> Gráfico de valores observados versus valores preditos do teor de fósforo codificado a 95% de confiança.	<b>89</b>
<b>Figura 3.</b> Superfície de resposta do teor de fósforo codificado a 95% de confiança.	<b>89</b>
<b>Figura 4.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos significativos do fluxo de permeado codificado a 95% de confiança.	<b>91</b>
<b>Figura 5.</b> Gráfico de valores observados versus valores preditos do fluxo de permeado codificado a 95% de confiança.	<b>92</b>
<b>Figura 6.</b> Superfície de resposta do fluxo de permeado codificado a 95% de confiança.	<b>92</b>
<b>Figura 7.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos significativos do teor de fósforo real a 95% de confiança.	<b>94</b>
<b>Figura 8.</b> Gráfico de valores observados versus valores preditos do teor de fósforo real a 95% de confiança.	<b>95</b>
<b>Figura 9.</b> Superfície de resposta do teor de fósforo real a 95% de confiança.	<b>95</b>
<b>Figura 10.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos significativos do fluxo de permeado real a 95% de confiança.	<b>97</b>
<b>Figura 11.</b> Gráfico de valores observados versus valores preditos do fluxo de permeado real a 95% de confiança.	<b>98</b>
<b>Figura 12.</b> Superfície de resposta do fluxo de permeado real a 95% de confiança.	<b>98</b>

## RESUMO

A aplicação do processo de separação por membranas em óleos vegetais visa a economia de energia, reagentes químicos e a redução do tratamento de efluentes. Diferentemente do processo tradicional esta tecnologia pode operar a baixas temperaturas permitindo preservação de constituintes minoritários de importância nutricional e de antioxidantes naturais, além de garantir a ausência de produtos de oxidação, podendo assim resultar em óleos de alta qualidade. Nesta tese foi estudado o uso da ultrafiltração, em substituição à degomagem convencional, de 20 L de miscela contendo óleo de soja bruto com cerca de  $800 \text{ mg.kg}^{-1}$  de fósforo, em proporção de 25%(v/v) em hexano, submetido à ultrafiltração em unidade piloto dotada de bomba de lóbulos e membrana cerâmica (alumina) multicanaís (19 canais), área de permeação de  $0,2 \text{ m}^2$  e diâmetro de poro de  $0,01 \mu\text{m}$ . Foi utilizado um delineamento estatístico em metodologia de superfície de resposta (MSR) do tipo composto central rotacional de ordem  $2^2$  cujas variáveis independentes foram velocidade tangencial e pressão transmembrana, enquanto a concentração de fosfolipídio do permeado e o fluxo de permeado representaram as variáveis dependentes. A velocidade tangencial variou entre 2,9 e 3,9 m/s e a pressão transmembrana entre 1 e 2 bar. A rejeição de fosfolipídios chegou a 99,7%, com teor absoluto de fósforo de  $2,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  e reduções modestas de ácido graxo livre, cor e clorofila também foram alcançadas. O fluxo de permeado variou de 21,5 a 40,5 L/m<sup>2</sup>h a fator de concentração 3,2. Segundo resultado do planejamento experimental a pressão transmembrana é a única variável que influencia no processo, de forma que altos valores de pressão resultaram em altos valores de fluxo de permeado e baixos valores de teor de fósforo no permeado.

## SUMMARY

The application of separation process by membranes in vegetal oils is developing aiming at economy of energy, chemical reagents and reduction of effluent treatment. Differently of the traditional process, this technology can operate at low temperatures allowing minority constituent preservation with nutritional importance and natural antioxidant substances, besides guaranteeing the absence of oxidation products, thus being able to result in high quality oils. In this work, the ultrafiltration use was studied in substitution to the conventional degumming, 20 L of miscella contends crude soybean oil with about  $800 \text{ mg.kg}^{-1}$  of phospholipids, in ratio of 25%(v/v) in hexane, submitted to the ultrafiltration in pilot unit endowed with bomb of lobes and ceramic (alumina) multichannel membrane (19 channels), permeation area of  $0.2 \text{ m}^2$  and pore diameter of 0,01mm. It was applied statistical delineation in response surface methodology (RSM) using a central composite rotatable design,  $2^2$  order whose independent variable had been tangential velocity and transmembrane pressure, while phospholipids concentration in permeate and permeate flux represented the dependents variables. The tangential velocity varied from 2.9 to 3.9 m/s and the transmembrane pressure from 1 to 2 bar, resulting rejections around 99.7% of phospholipids, absolute phosphorous concentration of  $2.2 \text{ mg.kg}^{-1}$  and low reduction in free fat acids, color and tocopherols were obtained. The permeate flux varied from 2.5 to  $40.5 \text{ L/m}^2\text{h}$  and the factor of concentration was 3.2. The results of experimental design show that the transmembrane pressure is the only variable that act in the process, thus high transmembrane pressures result in high permeate flux values and low concentration of phosphorous in the permeate.

## 1. INTRODUÇÃO

Lipídios são substâncias fundamentais na dieta humana e nos processos em alimentos. São fontes de vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos essenciais e energia para funções orgânicas; conferem textura característica nos processos de cozimento, sabor e cor aos alimentos, melhoram a aparência e palatabilidade e funcionam como meio de transferência de calor em frituras. Uma das principais fontes de lipídeos na dieta humana são os óleos vegetais cujo maior destaque é o óleo de soja.

Óleo de soja é o mais produzido no mundo, representando 28% do volume mundial de óleo segundo USDA (2004). Além disso, apresenta muitas vantagens quando comparados com outros óleos vegetais comestíveis, destacando-se a presença de alta concentração de ácidos graxos insaturados, grande presença natural de antioxidantes (tocoferóis) e o preço reduzido (ASBRIDGE, 1995).

Tanto o óleo quanto o grão de soja, *Glycine max*, apresentam importância crescente na economia brasileira, sendo que o Brasil foi o maior exportador mundial do grão e um dos maiores exportadores do óleo em 2003 (ABIOVE, 2004).

O óleo de soja é uma das principais fontes de tocoferóis na dieta humana, proveniente do grão de soja, principal fonte mundial de lecitina que é produzida durante o processamento de obtenção do óleo (O'BRIEN, 1998).

Dessa forma, o estudo de processos alternativos de produção de óleo de soja é essencial devido à sua grande importância tanto nutricional quanto econômica em escala mundial.

A tecnologia de membranas é uma técnica de separação relativamente nova que se iniciou na área alimentícia com aplicações nos setores de leite e suco e que apresenta grande potencial no setor de óleos.

Os crescentes estudos nos últimos anos da tecnologia de membranas na área de óleos se deve ao fato desse processo ocorrer a baixas temperaturas e sem necessidade de adição de reagentes químicos, resultando em óleos processados com maior preservação da qualidade nutricional e organoléptica, reduzir a geração de efluentes e economizar energia (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA, 1997).

O óleo degomado por ultrafiltração apresenta qualidade superior ao processo convencional, com menores concentrações de fosfolípidios, redução dos teores de ácidos graxos livres e clorofila. A lecitina obtida a partir deste processo apresenta menor acidez e viscosidade e maior teor de ferro além de apresentar-se dentro do padrão internacional, Codex Alimentarius, com relação à porcentagem de insolúveis em acetona, 53% (SOARES, 2004).

Neste trabalho a tecnologia de membrana foi aplicada à degomagem do óleo de soja sob forma de miscela, mistura do óleo com hexano, que apresenta menor viscosidade comparada ao óleo puro e conseqüentemente resulta em maiores valores de fluxo de permeado. Membrana cerâmica foi utilizada devido à sua resistência química a solvente orgânico.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral do trabalho consiste na ultrafiltração por membrana cerâmica multicanais de miscela de óleo de soja com hexano em escala piloto visando fornecer um processo alternativo à degomagem convencional.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

A tese tem como objetivos específicos:

- Analisar a retenção de fosfolipídios pela membrana cerâmica de 19 canais com poros de 0,01  $\mu\text{m}$ .
- Caracterizar o óleo de soja permeado.
- Avaliar as melhores condições de operação do processo de ultrafiltração em termos de velocidade tangencial e pressão transmembrana que forneçam o óleo permeado com menores valores de fosfolipídios e maiores valores de fluxo através de um delineamento estatístico com superfície de resposta utilizando um planejamento fatorial completo da ordem  $2^2$ .

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. SOJA

O primeiro registro feito sobre a soja data de 2838 a.C., em um tratado de medicina escrito pelo imperador chinês Shen Nung (SHAHIDI, 2004).

No Brasil, as primeiras tentativas de aclimação da soja ocorreram em 1882, na Bahia. O germoplasma originário dos Estados Unidos (USA) não se adaptou a baixas latitudes e não obteve êxito na região. Dez anos depois (1891), novas variedades foram introduzidas e testadas no estado de São Paulo, com razoável produção de feno e grãos. Em 1900, os plantios de soja foram testados no Rio Grande do Sul, o estado mais ao sul do Brasil, onde as condições climáticas eram similares aos prevalecentes no sul dos USA, origem das variedades introduzidas. Mas foi na primeira metade da década de 1970 que a soja obteve uma explosão da produção nacional, consolidando como cultivo de liderança da agricultura brasileira. Esse crescimento se deve tanto à incorporação de novas áreas como ao aumento da produtividade (DALL'AGNOL, 2004).

Com o nome científico de *Glycine max*, a soja nasce dentro de vagens, em arbustos que podem alcançar 2 metros, e é atualmente um ingrediente presente em cardápios do mundo todo (CAMPESTRE, 2004).

Uma das mais importantes características agronômicas da soja é que ela consiste em uma planta com capacidade de fixação de nitrogênio no solo, isto é, capta o nitrogênio do ar e o torna disponível para ser utilizado pela planta. A relação de simbiose entre a planta da soja e a bactéria *Rhizobium japonicum* é responsável pela conversão do nitrogênio atmosférico em disponível para a planta. Com isso a soja se torna uma boa planta para rotação de culturas com plantios de alto consumo de nitrogênio como o milho. Dessa forma, tem se um aumento de 5

a 10% na produtividade de ambos cultivos, se comparados com a prática de monocultura. (ASBRIDGE, 1995).

O grão de soja representa 54% (2001/2002), 184 milhões de toneladas, da produção mundial de oleaginosas seguida pela semente de algodão (12%), canola (11%), amendoim (10%) e semente de girassol (9%) (USDA, 2004).

No Brasil, a soja possui grande destaque sendo que as exportações do complexo da soja em 2003 superaram a marca de oito bilhões de dólares (Tabela 1), com crescimento de 33,4% comparado ao ano de 2002 e representando cerca de 28% dos valores dos produtos agropecuários exportados e melhores projeções para o ano de 2004 (Tabela 2). Dessa forma, 77% do total do complexo soja é exportado e 23% é destinado ao mercado interno (MINISTÉRIO AGRICULTURA, 2004).

**Tabela 1.** Exportação do complexo soja 2003.

<b>2003 (P)</b>	<b>Volume (1000 toneladas)</b>	<b>Valor (US\$/tonelada)</b>	<b>Valor (US\$ milhões)</b>
Grão	21.000	215	4.515
Farelo	14.100	185	2.609
Óleo	2.400	480	1.152
<b>TOTAL</b>			<b>8.276</b>

FONTE: ABIOVE(2003)

(P) Previsão Abiove (dezembro 2003)

**Tabela 2.** Exportação do complexo soja 2004.

<b>2004 (P)</b>	<b>Volume (1000 toneladas)</b>	<b>Valor (US\$/tonelada)</b>	<b>Valor (US\$ milhões)</b>
Grão	25.200	240	6.048
Farelo	16.400	205	3.362
Óleo	2.900	520	1.508
<b>TOTAL</b>			<b>10.918</b>

FONTE:ABIOVE(2004)

(P) Previsão Abiove

Em 2002, o Brasil era o segundo maior produtor e exportador mundial de soja, com 43,5 e 15,4 milhões de toneladas respectivamente, atrás dos Estados Unidos (USDA, 2004). Em 2003, dados apontam que o Brasil foi o maior exportador mundial de soja com previsão de produção de soja na faixa de 50 milhões de toneladas.

As pesquisas mais recentes sobre as propriedades da soja revelam ainda que o grão é um verdadeiro remédio culinário. Um de seus componentes é a isoflavona, que age como um repositor hormonal natural para as mulheres em fase de menopausa e está presente na planta da soja como glicosídeos. Além disso, sabe-se que seu extrato purificado estimula as células produtoras de colágeno e elastina, o que o qualifica como essencial para a manutenção de uma pele jovem. A soja é também utilizada como remédio anti-toxinas, anti-poluente e anti-radioativo, possui propriedades que ajudam na prevenção de doenças cardiovasculares, câncer, osteoporose, sintomas pré-menstruais e pós-menstruais, hipocolesterolemia, entre outros (SHAHIDI, 2004). A composição do grão de soja é apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição centesimal da soja em base seca.

<b>Componentes</b>	<b>Composição (%)</b>	<b>Proteína (%)</b>	<b>Óleo (%)</b>	<b>Cinza (%)</b>	<b>Carboidrato (%)</b>
Grão	100,0	40,3	21,0	4,9	33,9
Cotilédone	90,3	42,8	22,8	5,0	29,4
Casca do Grão	7,3	8,8	1,0	4,3	85,9
Germe	2,4	40,8	11,4	4,4	43,4

Fonte: Perkins, 1995a.

Os carboidratos - rafinose e estaquiose - presentes na soja produzem flatulência, limitando seu uso em maiores proporções. Há falta de enzimas humanas que hidrolisam as ligações galactosídicas da rafinose e estaquiose para açúcares simples, assim os compostos atingem intactos o trato intestinal inferior, onde serão metabolizados por bactérias, causando conseqüente flatulência (PERKINS, 1995a).

As proteínas de soja disponíveis podem conter ou não a casca do grão, que serve para aumentar o conteúdo de fibras. A farinha de soja pode ser obtida a partir da moagem e peneiragem dos flocos desengordurados. A proteína de soja possui substâncias conhecidas como inibidores de tripsina que inibem a digestão de proteínas, e hemaglutininas que são nutricionalmente importantes e necessitam ser inativadas pelo calor, pois exercem efeito negativo na qualidade nutricional da proteína da soja. A soja também possui substâncias antinutricionais das vitaminas D, E e B<sub>12</sub> (PERKINS, 1995a).

### 3.1.2. Óleo de Soja

O óleo proveniente da soja representa o óleo mais consumido (29%) em escala mundial (Tabela 4) devido ao seu preço, performance e versatilidade de uso em ampla gama de preparação de alimentos (SIPOS; SZUHAJ, 1996b).

**Tabela 4.** Consumo mundial de óleo vegetal.

<b>Tipo de Óleo</b>	<b>% Consumo</b>
Soja	29%
Palma	21%
Girassol	15%
Canola	12%
Amendoim	6%
Algodão	5%
Côco	5%
Outros	7%

Fonte: USDA, 2004.

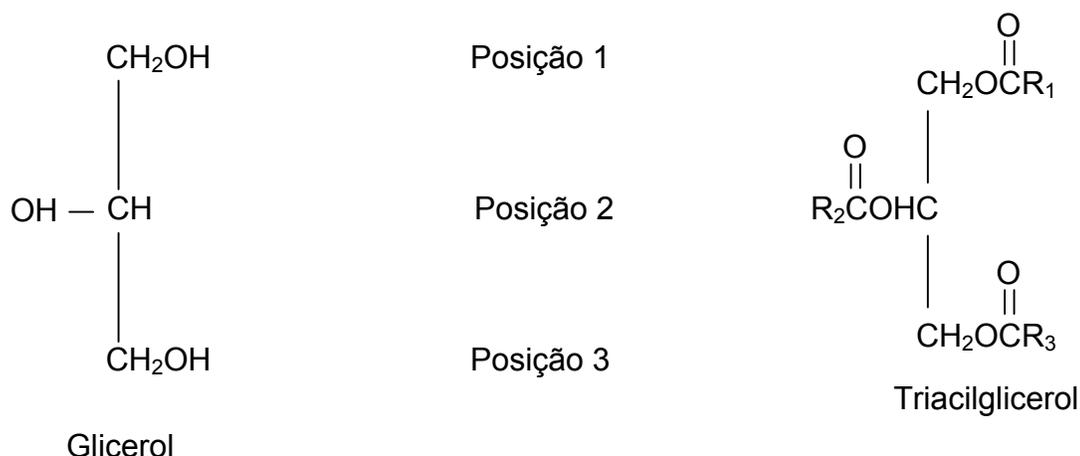
Os óleos mais importantes, em termos de volume de produção mundial, são soja (28%), palma (25%), canola (16%) e girassol (11%) (USDA, 2004).

Aproximadamente 80% de óleos vegetais são usados para aplicações em alimentos que incluem óleos para saladas, fritura, maionese e margarinas. O restante é utilizado para aplicações industriais que incluem detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (HATJE, 1989).

Comumente o óleo de soja é mais barato que óleos de milho, açafrão e girassol, sendo que possui muitas das características desejáveis dos chamados óleos vegetais “premium”. Entre outras vantagens, comparados com outros óleos vegetais, pode-se destacar: presença de alta concentração de ácidos graxos

insaturados e presença natural de antioxidantes (tocoferóis) que não são completamente removidos durante o processamento (ASBRIDGE, 1995).

O óleo de soja é basicamente composto por triacilgliceróis, com diferentes ácidos graxos como parte de sua estrutura como pode ser visto na Figura 1.



**Figura 1.** Estrutura dos triacilgliceróis esquemático.

Os três ácidos graxos insaturados principais – ácidos oléico, linoléico e linolênico – podem se apresentar em mais de uma forma como isômeros geométricos e isômeros de posição. Esses normalmente apresentam diferentes pontos de fusão e outras propriedades. Os ácidos graxos apresentam-se naturalmente na forma *cis*, no entanto a forma *trans* é formada durante a hidrogenação catalítica. A tabela 5 mostra a composição em ácidos graxos do óleo de soja (GUNSTONE; HARWOOD; PADLEY, 1994).

**Tabela 5.** Perfil de ácidos graxos (% m/m) de óleo de soja.

<b>Componentes</b>	<b>Conteúdo de ácido graxo (%p)</b>
<b>Saturado</b>	
C < 14	0,1
Mirístico (C 14:0)	0,2
Palmítico (C 16:0)	8-13,5
Esteárico (C 18:0)	2-5,4
Araquídico (C 20:0)	0,1-0,6
Behênico (C22:0)	0,7
<b>Insaturado</b>	
Palmitoléico (C 16:1)	0,2
Oléico (C 18:1)	17-36
Linoléico (C 18:2)	48-59
Linolênico (C 18:3)	4,5-11
Gadoléico (C20:1)	0,5
Erúcico (C22:1)	0,3

Fonte: Codex Alimentarius Commission Joint Who/Fao (1999)

A matéria insaponificável do óleo de soja contém tocoferóis, fitosteróis e hidrocarbonetos. Os fitosteróis (sitosterol) ocorrem em maiores proporções. A concentração desses compostos é decrescente conforme cada estágio do processamento do óleo, mas pequenas concentrações ainda permanecem no óleo processado (SIPOS; SZUHAI, 1996b).

Tocoferóis são constituintes minoritários da maioria dos óleos vegetais além de ser um antioxidante com vários níveis de eficiência (O'BRIEN, 1998). Os isômeros  $\beta$  e  $\gamma$  estão presentes em maiores concentrações no óleo de soja, no entanto a forma  $\delta$  é o antioxidante mais eficiente. A Tabela 6 apresenta dados de teor de tocoferóis do óleo de soja em diferentes etapas do processo e de amostras comerciais.

**Tabela 6.** Teor de tocoferóis em óleo de soja.

Óleo de Soja	Tocoferol (mg/100g óleo)			
	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	Total
Bruto	9-12	74-102	24-30	113-145
Neutralizado	6-9	45-50	19-22	73-77
Marca A	14	102	37	153
Marca B	10	80	22	112
Marca C	9	68	23	100
Marca D	5	42	11	58

Fonte: HUI (1996).

### 3.1.2.1. Processamento convencional de óleo de soja.

O processamento convencional de obtenção de óleo de soja é mostrado no fluxograma da Figura 2.

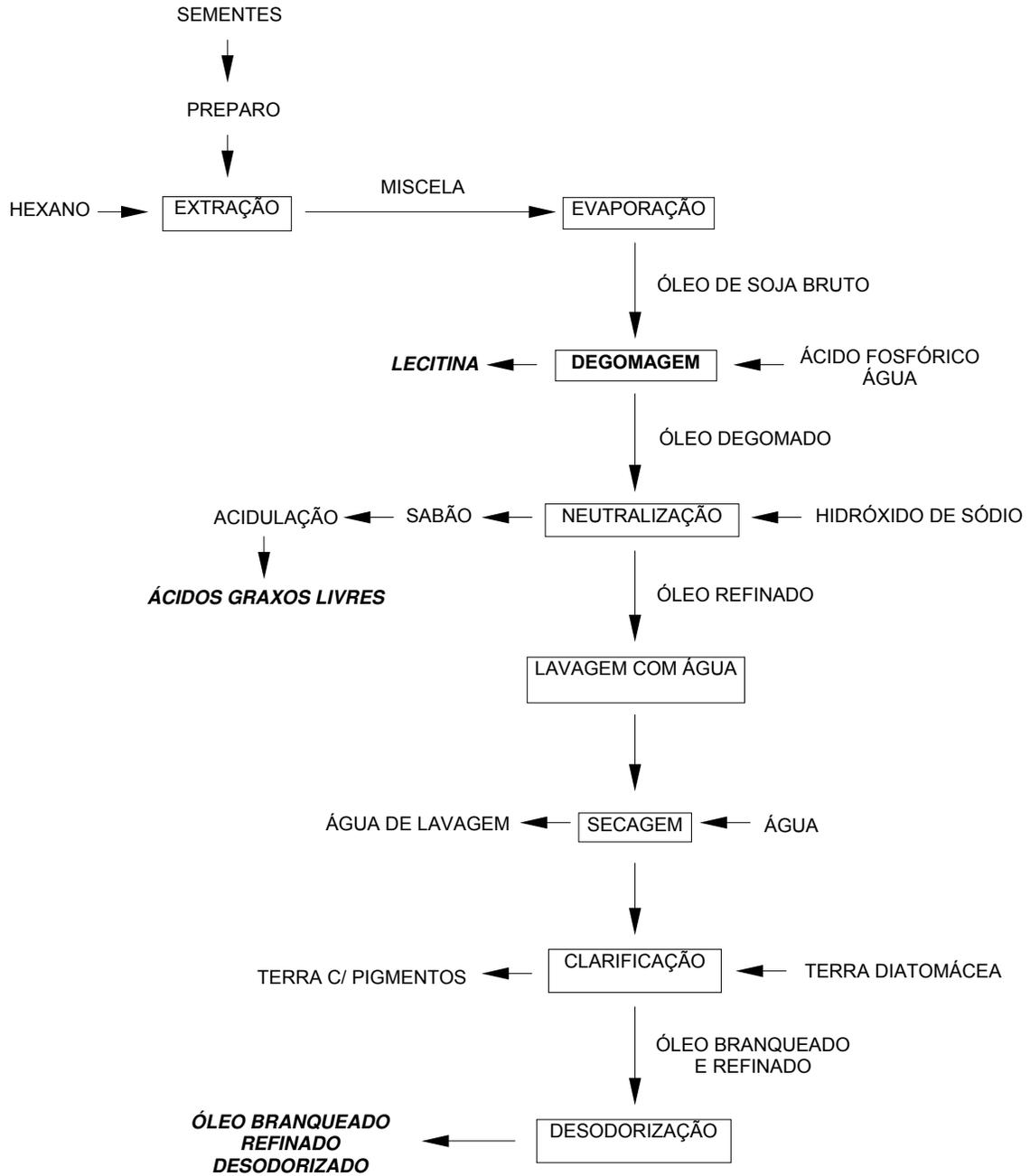


Figura 2. Processamento convencional do óleo de soja.

O refino de óleo consiste basicamente em purificar os triacilgliceróis, eliminando os compostos minoritários como pode ser visto na Tabela 7 (O'BRIEN, 1998).

**Tabela 7.** Composição de óleo de soja bruto e desodorizado.

<b>Componente</b>	<b>Óleo Bruto</b>	<b>Óleo Desodorizado</b>
Triacilgliceróis (%)	95-97	>99
Fosfolipídios (%)	1,5-2,3	0,05
Mat. Insaponificáveis (%)	1,6	0,3
Fitosteróis (%)	0,33	0,13
Tocoferóis (%)	0,15-0,21	0,11
Hidrocarbonetos (%)	0,014	0,01
AGL (FFA%)	0,3-0,7	<0,05
Carotenóides (mg·kg <sup>-1</sup> )	15-30	ND
Traços de Metais (mg·kg <sup>-1</sup> )		
Ferro	13	<0,3
Cobre	0,03-0,5	<0,06

Fonte: O'BRIEN, 1998.

O efeito da qualidade do grão de soja no processamento e na qualidade final dos produtos é uma consideração fundamental e irá direcionar sobre a escolha das condições de processo (ERICKSON, 1995a).

Salvo exceções como o azeite de oliva, os óleos vegetais necessitam ser processados de forma a torná-los propícios ao consumo humano e à utilização pela indústria de alimentos, melhorando seu sabor, eliminando o odor e ajustando sua coloração e aparência (O'BRIEN, 1998).

As etapas básicas do processamento são: extração, degomagem, neutralização, clarificação e desodorização. Cada uma delas detalhada na seqüência.

#### **3.1.2.1.1. Extração**

O processo de extração por solvente baseia-se em quatro etapas: preparação (que pode ser realizado pelo processo de laminação ou extrusão), extração, recuperação de solvente da miscela e dessolventização.

Os grãos de soja comercializados internacionalmente e utilizados a partir de armazenagens possuem 13% de umidade. Posterior secagem antes da quebra do grão depende da sua umidade específica e se sofrerão ou não a etapa de retirada de cascas (decorticação). Após a secagem, os grãos sofrem um condicionamento de 24 a 72 horas para permitir o equilíbrio da umidade e o desligamento da casca para melhorar o processo de retirada de cascas (WOERFEL, 1995).

A etapa de quebra consiste no rompimento do grão em pequenos pedaços, muito importante para o processo de retirada de casca convencional. A casca se separa com facilidade dos cotilédones quando a soja é devidamente seca e quebrada. Decorticação (*Dehulling*) da soja é necessário para a produção de proteínas de soja com alto teor destinadas à alimentação animal ou farinha e subprodutos para o consumo humano. O processo de extração é semelhante para a soja com ou sem casca. A retirada das cascas aumenta a capacidade de extração da planta acima de 10% (HUI, 1996).

Os pedaços de soja, após sua quebra, são aquecidos a aproximadamente 71°C e vapor ou *spray* de água é adicionado para ajustar a umidade para aproximadamente 11%, que acarreta em um material mais plástico para o processo de formação de flocos. Condicionamento inadequado a temperaturas

baixas podem resultar em flocos excessivamente frágeis (BELITZ; GROSCH, 1997).

Laminação é tradicionalmente a etapa final na preparação da soja para extração. A inserção do extrusor e o processo Alcon são processos alternativos que reduzem a importância da operação de laminação, mas também causam mudanças nas concentrações e tipos de fosfolipídios extraídos no óleo bruto. Comparação entre as propriedades do óleo bruto de soja para diferentes processos de extração é mostrado na Tabela 8.

**Tabela 8.** Comparação dos óleos brutos de soja obtidos por diferentes processos de extração.

Processo	Composição Bruta	
	Fosfolipídios	AGL
Extração por processo de preparação por laminação	2,0-3,0%	0,5-0,8%
Extração por processo de preparação por extrusão	2,5-4,0%	0,8-1,0%
Alcon	4,0-6,0%	1,0-2,0%

Fonte: ERICKSON, 1995a.

Apesar dos processos com *expander* e Alcon terem suas vantagens, produzem óleos brutos com maiores quantidades de ácidos graxos livres (AGL), fosfolipídios e menores quantidades de óleo neutro. No entanto, as gomas são mais hidratáveis pela água, o que acarreta em menores quantidades de fosfatídeos no óleo degomado (ERICKSON, 1995a).

Extração por solvente consiste em uma operação de difusão no qual o solvente (hexana) dissolve seletivamente as substâncias miscíveis (óleo) de outras substâncias. O extrator utiliza propriedades físicas para o contato entre o

solvente e o sólido representado pela soja. O contato pode ser realizado pela imersão do sólido no solvente, pela percolação do solvente através de um leito de sólidos, ou por ambos (BERNARDINI, 1976).

#### **3.1.2.1.1.2. Solvente**

“Hexana” é o nome do solvente utilizado comercialmente na extração de óleo de soja. Não consiste em *n*-hexano puro, mas uma fração do petróleo constituído basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos saturados de 6 átomos de carbono, além de outros hidrocarbonetos com cadeias menores ou maiores. Basicamente o maior componente é o *n*-hexano que pode variar de 48 a 98% do volume. Temperatura de ebulição é cuidadosamente controlada, com limite mínimo de 65°C (JOHNSON, 1997).

A mistura composta por óleo e solvente, proveniente do processo de extração, é denominada miscela. A dessolventização do farelo de soja e do óleo é a etapa final da extração por solvente. O advento do processo por extrusão requer algumas modificações no processo de dessolventização devido a menores quantidades de solvente residual nos *pellets* do extrator e mais fosfolipídios no óleo. O processo Alcon também requer mudanças na operação do equipamento de dessolventização, especialmente pela quantidade muito maior de gomas no óleo bruto (ERICKSON, 1995a).

A dessolventização da miscela pode ter efeito adverso na qualidade do óleo extraído. Se a temperatura de dessolventização for muito alta (acima de 115°C), a concentração de fosfolipídios não hidratáveis pode aumentar (CARR, 1989).

#### **3.1.2.1.2. Degomagem**

Degomagem consiste no processo de remoção de fosfolipídios do óleo bruto de soja e outros óleos vegetais. Os fosfolipídios também são chamados de gomas ou lecitinas (BELITZ; GROSCH, 1997).

Um importante critério de manuseio, estocagem e transporte de óleo bruto de soja é a degomagem. Na presença de umidade, os fosfolipídios no óleo não degomado irão se hidratar, devido à sua higroscopicidade, e precipitar como gomas. Para evitar tal problema, óleo para exportação ou que será estocado por longo prazo é degomado (DENISE, 1996).

Degomagem com água remove a maior parte dos fosfolipídios, que podem ser recuperados como lecitina ou devolvidos ao farelo, esse processo resulta em óleos com menos de  $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de fósforo ou menos de 0,6% de fosfolipídios. Atualmente vários processos foram desenvolvidos resultando menores níveis de fosfolipídios, tais óleos muitas vezes são chamados de “super degomados” e podem apresentar teores de fósforo ao redor de  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (WOERFEL, 1995).

Óleo degomado é seco em secadores a vácuo após a degomagem e não deve exceder de 0,1% de umidade. Umidade pode acarretar em aumento de ácidos graxos livres (AGL), especialmente em combinação com finos e temperatura que promovam a ação microbiológica ou enzimática (ERICKSON, 1995a).

Além da lecitina (fosfatidilcolina), as gomas possuem fosfatidiletanolamina e fosfatidilinositol, assim como outros fosfolipídios em menor quantidade. No entanto, a utilização cotidiana do termo lecitina designa o conjunto de fosfolipídios presente nos óleos vegetais brutos. As composições dos ácidos graxos dos fosfolipídios de soja são predominantemente ácidos das séries  $C_{16}$  e  $C_{18}$  em variadas proporções, similar aos triacilgliceróis do óleo de soja. Lecitina tem um uso muito grande em alimentos e produtos de outras áreas, a porcentagem de produtos insolúveis em acetona é um indicador rude da quantidade de fosfolipídios presente na amostra e utilizado como uma das especificações da lecitina comercial (SIPOS; SZUHAJ, 1996a).

As gomas estão presentes em quase todos os óleos vegetais brutos, no entanto a soja é a maior fonte comercial de lecitina pelo fato de possuir o maior teor de gomas além de ser o óleo vegetal mais produzido (O'BRIEN, 1998).

A composição comercial das lecitinas de soja provenientes do processo convencional da extração por solvente do óleo bruto de soja é descrita na Tabela 9.

**Tabela 9.** Composição da lecitina de soja.

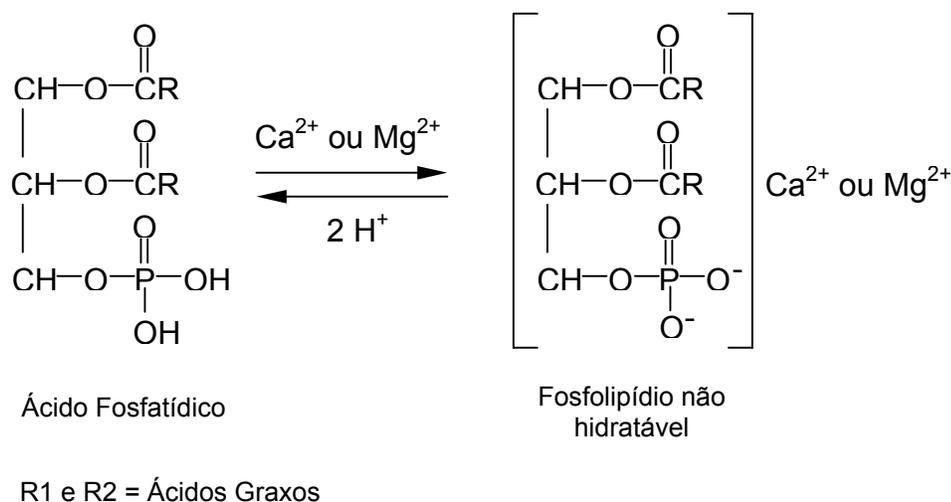
<b>Componentes</b>	<b>%</b>
Óleo de Soja	35
Fosfatidilcolina	16
Fostatidil Etanolamina	14
Fostatidil Inositol	10
Fitoglicolipídeos, Fosfolipídios Menores	17
Carboidratos	7
Umidade	1

Fonte: O'BRIEN, 1998.

Variações da composição apresentada são decorrentes das diferentes práticas de extração. No processo de extração convencional por solvente, somente metade dos fosfolipídios da soja é extraída com a composição descrita acima. Utilização de processos preparativos como o Alcon ou extrusão irão alterar o arranjo de fosfolipídios no óleo bruto aumentando o teor de fosfatidilcolina de 30 a 40%, aumentando também o total de fosfolipídios extraídos (ERICKSON, 1995b).

A adição de água apenas remove os fosfolipídios hidratáveis, enquanto os não hidratáveis (FNH) não são afetados e tendem a ser mais hidrofóbicos, permanecendo na fase oleosa. Os FNHs geralmente são considerados sais de

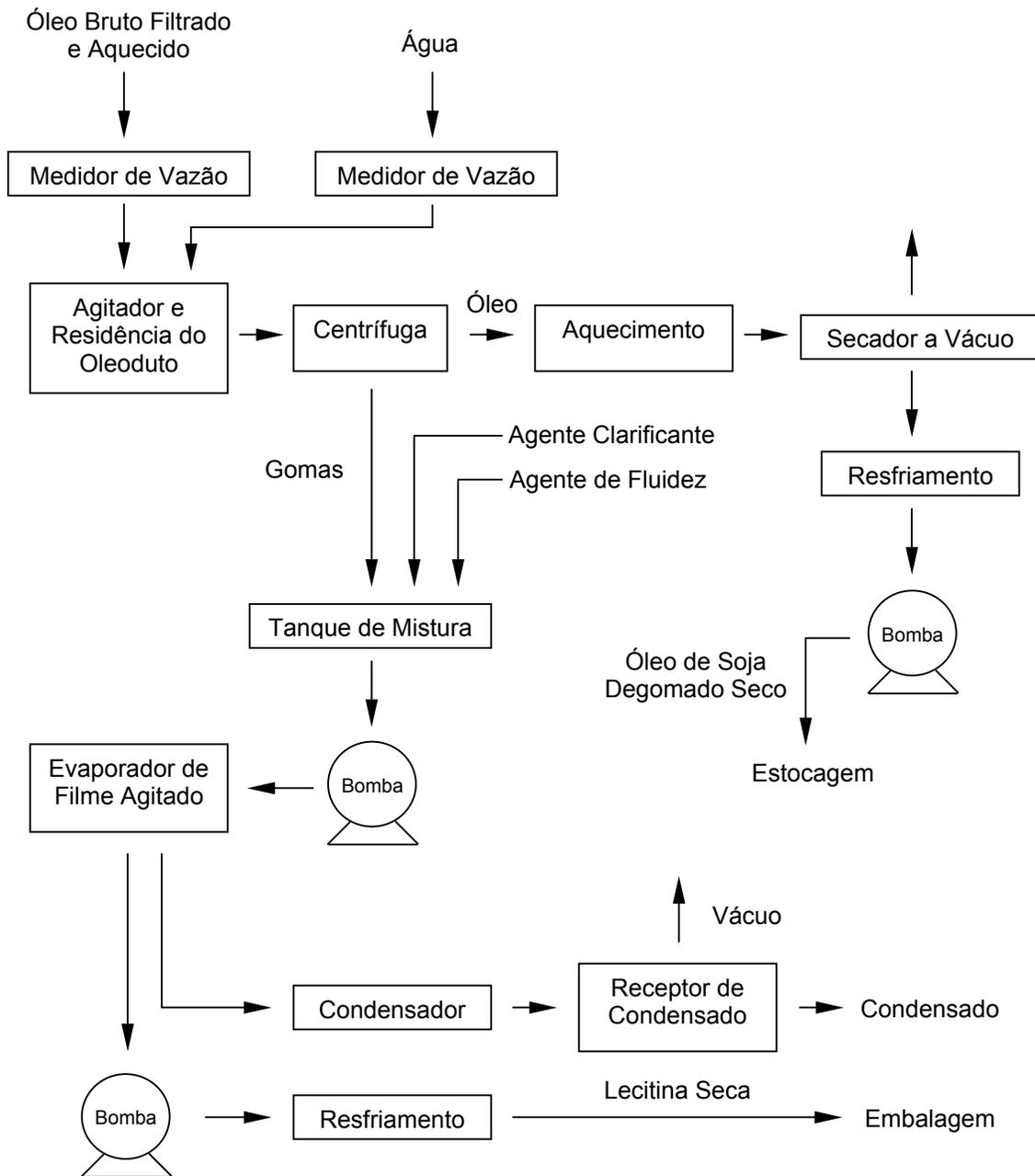
ácido fosfatídico com cálcio e magnésio que se elevam com a ação enzimática das fosfolipases D liberadas pelo rompimento da estrutura celular da soja, causados por manuseio e processamento (SIPOS; SZUHAJ, 1996a). A reação de formação do FNH é mostrada a seguir, na Figura 3.



**Figura 3.** Reação de formação e estrutura dos fosfolipídios não hidratáveis.

Qualidade normal do óleo de soja pelo processo de extração por solvente convencional será de 90% de fosfolipídios hidratáveis e 10% de não hidratáveis e o teor total de fosfolipídios entre 1,1 e 3,2%. Os AGL de um óleo de boa qualidade deverão se situar entre 0,5 e 1,0%, em que serão reduzidos de 20 a 40% no óleo degomado. O reconhecimento do papel do cálcio e magnésio resultou na utilização de água desmineralizada para a degomagem, assim como o uso de ácido fosfórico e cítrico. Tais ácidos devem seguir padrões alimentares e combinam sais de cálcio e magnésio, permitindo a transferência dos ácidos fosfatídicos da fase oleosa para a aquosa, removendo-os do óleo bruto. A utilização de ácido na degomagem não é recomendada para gomas cujo destino será sua utilização como lecitinas para o consumo humano, pelo fato de provocarem o seu escurecimento (ERICKSON, 1995b).

O diagrama do processo contínuo de degomagem com água é mostrado na Figura 4.



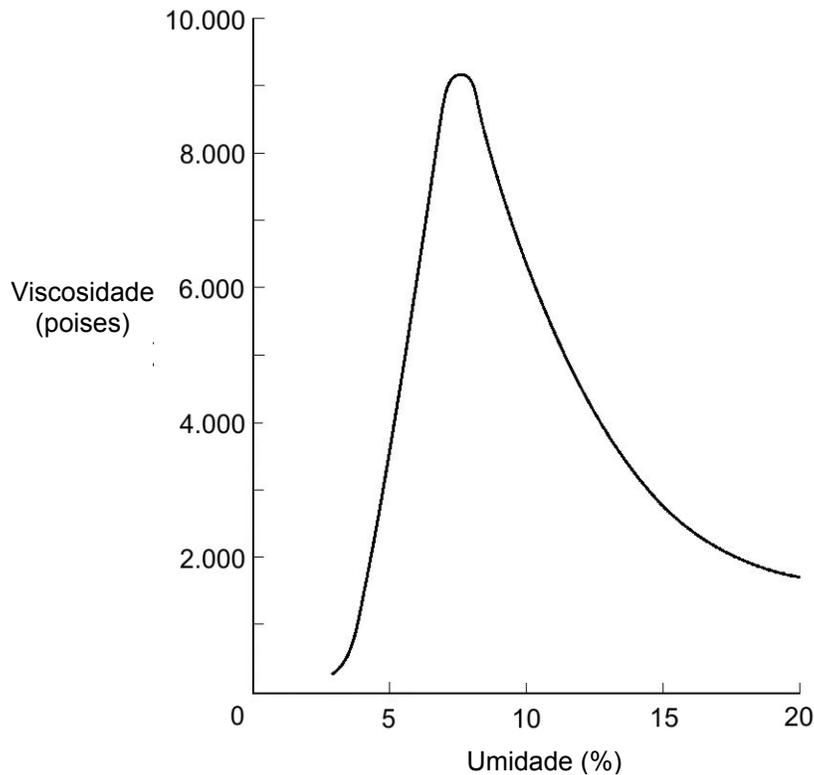
**Figura 4.** Diagrama de obtenção de lecitina do óleo de soja. Fonte: ERICKSON, 1995b

No caso, o óleo é aquecido de 70 a 80°C, água é adicionada por sistema de dosagem *in-line*, água e óleo são misturados *in-line* e então a mistura segue para um recipiente de retenção, onde é mantido de 15 a 30 minutos e então enviada para a centrífuga. As gomas com água das centrífugas são transferidas para o tanque de mistura, onde agentes clarificantes e de fluidez ou ambos podem ser adicionados. Com ou sem aditivos, as gomas com 50% de água precisam ser secas para apresentarem no máximo 1% de umidade pois as gomas úmidas são susceptíveis à fermentação microbológica e requerem secagem imediata ou tratamento, para breve estocagem (ERICKSON, 1995b).

Óleos brutos de boa qualidade degomados somente pela adição de água apresentarão valores de fósforo próximos de 50 mg·kg<sup>-1</sup> (0,005%). A relação entre o teor de fósforo e fosfolipídios é definida na Equação 1 (ERICKSON, 1995a).

$$\% \text{ Fosfolipídio} = 30,0 \cdot \% \text{ Teor de Fósforo.} \quad (\text{Equação 1})$$

A secagem é uma etapa crítica da produção de lecitina pelo fato da mesma tender a escurecer com o calor, além do processo de secagem provocar um grande aumento de viscosidade pela redução do conteúdo de água. O fenômeno é mostrado na Figura 5 (ERICKSON, 1995b).



**Figura 5.** Viscosidade da lecitina de soja em função do teor de umidade. Fonte: ERICKSON, 1995b.

Lecitinas livres de óleo são produzidas pela extração das lecitinas provenientes do óleo de soja com acetona. Por sua vez, fracionamento em álcool da lecitina livre de óleo pode ser empregado para fornecer fração solúvel em álcool rica em fosfatidilcolina e insolúvel rica em fosfatidilinositol. Os produtos variam em suas propriedades emulsificantes (HOFFMAN,1989). A Tabela 10 apresenta as diversas utilizações e funções da lecitina de soja.

**Tabela 10.** Utilizações e funções da lecitina de soja.

<b>Produto</b>	<b>Função</b>
<b>Alimentos</b>	
Alimento Instantâneo	Agente de hidratação e dispersão; emulsificante
Alimento para Forno	Modificação das propriedades de assa; emulsificante; antioxidante
Chocolate	Redução de viscosidade; antioxidante
Margarina	Emulsificante; controle de desprendimento de água; antioxidante
Dietético	Suplemento nutricional
<b>Alimentação animal</b>	
Substituto de Leite	Emulsificante, agente de hidratação e dispersão
<b>Indústria</b>	
Inseticida	Emulsificante; agente dispersante, substância ativa
Tinta	Agente dispersante; estabilizante
Fita magnética	Agente dispersante, emulsificante
Couro	Agente de maciez, penetração de óleo
Tecido	Amaciante, lubrificante
<b>Cosmético</b>	
Cuidado para cabelo	Estabilizante de espuma, emoliente
Cuidado para pele	Emulsificante, emoliente, agente hidratante
<b>Farmacêutico</b>	
Nutrição de idosos	emulsificante
Supositório	Agente de maciez, transportador
Crems, loções	Emulsificante, melhoramento de penetração

Fonte: HOFFMAN, 1989.

### 3.1.2.1.3. Neutralização

O processo de neutralização, desacidificação ou também chamado de refino cáustico consiste no tratamento do óleo ou gordura com solução alcalina seguida de lavagem com água. Muitas vezes, é feita confusão pelo fato do termo refino ser também utilizado para descrever o processamento inteiro envolvendo produtos acabados a partir de óleos ou gorduras brutos (ERICKSON, 1995c).

As soluções alcalinas podem ser utilizadas para neutralizar ácidos graxos livres, formando sabões, que podem adsorver cor e precipitar gomas ou substâncias mucilaginosas presentes nos óleos brutos. A fase aquosa resultante contendo substâncias indesejáveis será mais densa que o óleo ou a gordura e decantará com o tempo. Esse processo é a base do refino cáustico (SIPOS; SZUHAJ, 1996b).

Os compostos alcalinos estudados para o refino são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Mas o único utilizado em praticamente todas as refinarias é o hidróxido de sódio, sendo que o hidróxido de potássio é menos utilizado para o descarte do resíduo de sabão formado como fertilizante (GUNSTONE, 1983).

O refino é efetivo para os objetivos apresentados, mas pode provocar hidrólise ou saponificação, que acarretará em aumento do resíduo de refino denominado sabão(*soapstock*) e perdas de óleo neutro. Por isso sempre é necessário que se encontre o ponto de equilíbrio entre a remoção de substâncias indesejadas e perdas no resíduo. O subproduto do refino cáustico usualmente é acidificado para recuperar os ácidos graxos cuja composição é essencialmente a mesma do óleo de soja (HODGSON, 1996).

Contrariamente ao pensamento convencional, a degomagem e o refino cáustico geram menores perdas no refino do que o refino de óleo bruto. A

explicação seria de que o fósforo poderia ser removido do óleo degomado utilizando de 70 a 75% da dosagem cáustica calculada baseada no teor de AGL (ERICKSON, 1995b).

#### **3.1.2.1.3.1. Refino Físico**

Refino físico foi originalmente utilizado para óleos de alto teor de AGL e baixo teor de gomas, como o óleo de palma, sebo e os óleos de ácido láurico como os óleos de coco e palmiste. O processo é basicamente o mesmo utilizado na desodorização. O refino adquiriu importância pela utilização em óleo de palma e pela consciência do potencial de poluição da acidulação da borra (*soapstock*), resultando em diversos estudos da utilização do refino físico em óleo de soja, que contrariamente às características dos produtos tradicionais, possui baixo teor de AGL e alto teor de gomas (O'BRIEN, 1998).

#### **3.1.2.1.4. Clarificação**

A denotação clássica do processo está correlacionada com redução de cor, conforme sugere o próprio nome do processo. As funções tradicionais da clarificação são a redução e a remoção de teores de pigmentos (cor), produtos de oxidação, fosfolipídios, sabões e traços de metais. No entanto, a ausência de problemas com pigmentos no óleo de soja acarreta na maior importância da melhoria do sabor nessa etapa. Dessa forma, as funções da clarificação, segundo ordem decrescente de importância, são decomposição de peróxidos, remoção ou alteração de produtos de oxidação, remoção de traços de fosfolipídios e sabões, redução de teores de metais e retirada de clorofila e de pigmentos (BELITZ; GROSCH, 1997).

Valores de clorofila acima de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  após a clarificação podem resultar em uma coloração verde/marrom no óleo final. Isso ocorre pois a cor verde é mascarada pelas cores amarela e vermelha, que são reduzidas na desodorização

permitindo a exposição de tais cores. O refino cáustico reduz o teor de clorofila em 25% e a clarificação reduz de 74% (0,25% de terra) a 92% (0,75% de terra) (HUI, 1996).

Conforme exigências modernas do consumidor pelo óleo de soja tanto pelo sabor como sua aparência, o processo tornou-se importante. Tais considerações sugerem que tratamento por adsorção seja um termo mais apropriado para o processo do que clarificação. Os produtos utilizados na clarificação são terras clarificantes, carvão ativo e sílicas. A clarificação deve possuir ação comprovada no sabor do óleo de soja refinado. Assim como a utilização de terras clarificantes ativadas ácidas é mais efetiva na melhoria do sabor do que as terras neutras (WIEDERMANN; ERICKSON, 1991).

O reconhecimento da importância da umidade nos tratamentos por terra ativada ácida acarretou na economia de energia eliminando-se parte da etapa de secagem do óleo neutralizado. A quantidade de água contida no óleo é facilmente removida pelo sistema de clarificação contínuo a vácuo. Uma desvantagem da prática seria uma pequena elevação da quantidade de AGL, que pode ser desprezada em comparação à quantidade de energia economizada. A estocagem do óleo neutralizado sem secagem deve ser evitada, priorizando seu imediato processamento (TANDY, 1992).

A inovação do processo se baseia na descoberta de que ácido cítrico e água adicionados à terra relativamente neutra geram os mesmos efeitos desejáveis da terra ativada ácida. O processo é denominado de *Wet Bleaching* (clarificação úmida). A terra neutra com ácido cítrico demonstrou praticamente a mesma eficiência do que as terras ativadas na remoção de pigmentos, mas muito menos efetivos na redução de peróxidos (ERICKSON, 1995d).

### 3.1.2.1.5. Desodorização

O processo de desodorização é a última etapa do refino de óleo para utilização como ingredientes em margarinas, *shortening*, óleo para salada, óleo para cozinha, entre muitos outros produtos para a indústria de alimentos. Não se deve desodorizar o óleo se não o for vender já que o óleo se apresenta no seu pico de qualidade na desodorização, assim as qualidades subseqüentes decrescem com o tempo (BELITZ; GROSCH, 1997).

Desodorização consiste no processo de retirada de vapor, em que o vapor de qualidade controlada é injetado no óleo de soja sob baixa pressão absoluta e temperatura suficientemente alta para vaporizar AGL e compostos de odor, eliminando essas substâncias do óleo (O'BRIEN, 1998).

As faixas de condição de operação das atuais refinarias são apresentadas a seguir, na Tabela 11:

**Tabela 11.** Condições de operação de desodorização das refinarias.

Pressão Absoluta	1-6 mmHg
Temperatura	252-266°C
Tempo de Residência na Temperatura	15-60 min
Vapor (% do óleo, peso)	1-3%

Fonte: O'BRIEN, 1998.

Pela experiência prática, a pressão não possui grandes efeitos sobre a qualidade quando o desodorizador opera a pressões absolutas entre 1 e 6 mmHg. Os compostos voláteis (aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos) possuem pressão de vapor suficientes para não serem alterados nas temperaturas usuais de desodorização, a pressões abaixo de

6 mmHg. Como política de segurança do processo, a maioria das refinarias adotam 3 mmHg na desodorização (WIEDERMANN; ERICKSON, 1991).

A temperatura de desodorização é realmente uma variável do processo, afetando diretamente na pressão de vapor dos constituintes voláteis a serem removidos. Dessa forma, o aumento ou diminuição da temperatura gera uma maior ou menor remoção dos compostos de odor, além de ser responsável pela decomposição térmica de carotenóides, também chamado de “clarificação térmica” do óleo de soja (NORRIS, 1982).

Quanto maior a temperatura utilizada no processo, menor será o tempo de residência e vice-versa. Durante a desodorização, muitas reações desejadas acontecem para alcançar a qualidade desejada do produto final, mas outras reações indesejadas como ruptura do óleo e polimerização também ocorrem. Por isso a temperatura de desodorização não deve ser maior do que a necessária para atingir a qualidade especificada (O'BRIEN, 1998).

A eficiência de remoção está correlacionada com a capacidade do mecanismo em misturar o vapor com o óleo intensamente. Desodorizadores comumente utilizados requerem de 15 a 60 minutos de tempo de residência para óleos corretamente processados e que contenham menos de 1% de AGL. Para óleos de alimentação com altos teores de AGL, acima de 1,5%, o tempo de residência aumenta até o dobro do comumente utilizado para óleos de boa qualidade. O equipamento mais moderno para o processo de desodorização é a coluna empacotada, muito utilizado também no refino físico, principalmente de óleo de palma, com maiores números de compartimentos de residência e maior tempo de residência (LIU, 2000).

A atenção para a recuperação do destilado do desodorizador na década de 1960 teve como razão principal o aumento da demanda por esteróis e tocoferóis pelas companhias farmacêuticas. Destilados do desodorizador são sub-produtos

da destilação do óleo de soja aquecido sobre alto vácuo. O destilado possui todos os compostos voláteis resultantes da autooxidação, tocoferóis e outros esteróis presentes no óleo. Esses destilados possuem alto valor, pois são fontes de tocoferóis e avenasteróis (HODGSON, 1996).

Desodorização por batelada é o processo original utilizado para óleos comestíveis. O sistema consiste em um tanque a vácuo contendo serpentinas internas de aquecimento e resfriamento, aparatos de injeção de vapor, equipamento de vácuo, equipamento fornecedor de aquecimento a altas temperaturas e filtração de polimento. O sistema de desodorização contínuo apresenta maiores custos de investimento, no entanto apresenta melhor eficiência, menores custos de operação (recupera até 80% da energia) e gradientes de temperatura uniforme durante o aquecimento ou resfriamento (HOFFMAN, 1996).

### **3.2. MEMBRANAS**

Todos os processos industriais visam constantemente a melhoria dos meios de produção através de avanços tecnológicos e redução dos custos de produção objetivando margens maiores de lucro e produtos de melhor qualidade, assim como redução da agressão ao meio ambiente. Dessa forma, a tecnologia de membranas surge como uma alternativa concreta para diversos produtos e setores.

As membranas basicamente realizam uma filtração que consiste na separação de dois ou mais componentes de um fluido em movimento baseado primeiramente nas diferenças de tamanho. Nos usos convencionais é comum se referir à separação de partículas sólidas imiscíveis de um fluxo líquido ou gasoso. Filtração por membrana estende essa aplicação englobando a separação de solutos dissolvidos em fluxos líquidos e separação de misturas gasosas. Ultrafiltração e Osmose Reversa foram primeiramente desenvolvidos na década de 60 e mais tarde Microfiltração e Nanofiltração. Processos de membranas utilizando pressão, constituíram-se no primeiro processo de separação molecular

contínuo que não envolvesse mudança de fase ou transferência de massa interfásica. Isso é o mais empolgante quando se considera sua aplicação nas áreas de alimentos, produtos farmacêuticos e processos biológicos (CHERYAN, 1998).

Membranas são películas poliméricas ou inorgânicas semipermeáveis, que servem como barreiras para uma filtração em escala molecular, cuja seletividade à passagem de solutos em soluções homogêneas está relacionada com as dimensões da molécula, do tamanho do poro da membrana, bem como à difusividade do soluto na matriz e às cargas elétricas associadas (FRIELDLANDER; RICKES, 1966).

A primeira função de uma membrana é atuar como uma barreira seletiva. Permite a passagem de determinados componentes e a retenção de outros em uma mistura, implicando, dessa forma, no enriquecimento de um ou mais componentes tanto no permeado quanto na fase retida. Em um sentido mais amplo a membrana poderia ser definida como “uma região de descontinuidade interposta entre duas fases” (HWANG; KAMMERMEYER, 1975), ou como uma “fase que atua como uma barreira que impede o movimento de massa, mas permite a passagem restrita e/ou regular de um ou mais compostos através dela” (LAKSHMINARAYANAI AH, 1984).

O que distingue os processos mais comuns de membranas que utilizam pressão - Microfiltração, Ultrafiltração, Nanofiltração e Osmose Reversa - é a aplicação de pressão hidráulica para acelerar o processo de transporte. No entanto, a natureza da membrana controla quais componentes permearão e quais ficarão retidos. Em termos de definições, Osmose Reversa retém todos os componentes exceto o solvente (como a água), enquanto a Ultrafiltração retém somente macromoléculas ou partículas maiores que aproximadamente 10-200 Angstroms (aproximadamente 0,001-0,02 $\mu$ m). Microfiltração é designado a reter partículas na escala “mícron”, que são partículas suspensas na faixa de 0,10-5 $\mu$ m

(partículas maiores que 5-10 $\mu$ m são melhor separadas por métodos de filtração convencionais). Então, de uma forma mais ampla, Osmose Reversa é essencialmente considerada uma técnica de desidratação, enquanto a Ultrafiltração pode ser vista como uma técnica que simultaneamente purifica, concentra e fraciona macromoléculas ou suspensões coloidais finas. Microfiltração é utilizada principalmente como uma técnica de clarificação, separando partículas suspensas de substâncias dissolvidas. Nanofiltração é relativamente um processo novo que utiliza membranas providas de poros maiores que as membranas de Osmose Reversa, mas pequenas para permitir a permeação de muitos compostos orgânicos como os açúcares (CHERYAN, 1998).

Os processos de microfiltração, ultrafiltração, e nanofiltração envolvem mecanismos de separação em membranas porosas, enquanto a osmose reversa é caracterizada pela utilização de membranas densas. As membranas de ultrafiltração e microfiltração apresentam como mecanismo de separação a exclusão por tamanho, determinada pelas dimensões das partículas em relação à distribuição de tamanho de poro da membrana. Já nos processos de nanofiltração e osmose reversa, as diferenças nos coeficientes de difusão dos componentes através da membrana e a afinidade destes em relação ao material da membrana determinariam a seletividade da mesma, consistindo em um fator adicional para a separação (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

A performance de separação de uma membrana é afetada por sua composição, temperatura, pressão, velocidade do fluxo e interações entre componentes da solução de alimentação e a superfície da membrana (LIN; RHEE; KOSEOGLU, 1997).

Segundo Cheryan (1998), as principais características de uma membrana são o perfil de tamanho dos poros, densidade de poros, porosidade, propriedades de rejeição e fluxo e resistência a solventes e a elevadas temperaturas e pressões.

Atualmente, em quase todos os processos utiliza-se o princípio da filtração tangencial. Nesta técnica a alimentação é realizada paralelamente à superfície da membrana, de modo a diminuir a espessura da camada de gel e a tendência de polarização por concentração. A filtração tangencial é combinada geralmente com o procedimento de fluxo reverso, onde o fluxo da filtração é revertido por um curto período de tempo para que o perfil da polarização por concentração estacionária seja perturbado, levando à remoção de partículas da superfície da membrana (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

Polarização por concentração é uma complicação adicional que se agrava quando hidrocolóides, macromoléculas (como proteínas) e outros solutos ou partículas relativamente grandes são filtrados. Esses compostos, sendo amplamente rejeitados pela membrana, tendem a formar uma camada na superfície da membrana. Dependendo do tipo do sólido, essa camada poderá ser muito viscosa e gelatinosa. Dessa forma, uma resistência adicional para o fluxo de permeado é adicionado em virtude de uma camada extra à membrana. Essa camada não deverá ser confundida com a camada de obstrução causada pela interação membrana-soluto. Polarização por concentração é mais pronunciado a altas pressões, baixas velocidades e outras condições que conduzam o soluto à superfície da membrana mais rapidamente. Por exemplo, se a concentração das espécies rejeitadas for muito alta, a membrana secundária formada sobre a membrana irá impedir a passagem de solutos moleculares menores. Assim, altas concentrações levam ao decréscimo na massa molar média de corte aparente. Interações soluto-membrana que resultam na adsorção física do soluto pela membrana, tanto na superfície quanto nos poros, irá obviamente causar sérias perdas e decréscimos no acúmulo de solutos. A ligação/adsorção de solutos depende da natureza dos solutos e do tipo de membrana. (CHERYAN, 1998).

A evolução e expansão do uso da Ultrafiltração em escala industrial se tornaram possíveis após o descobrimento das membranas poliméricas assimétricas, principalmente de acetato de celulose e polissulfonas aromáticas.

Estas foram inicialmente desenvolvidas para dessalinização de água do mar por Osmose Reversa e depois utilizadas em diversas aplicações a partir de outros materiais poliméricos. Até o aparecimento dessas membranas assimétricas, consideradas como de segunda geração, existiam à disposição membranas poliméricas densas, ditas de primeira geração, mais espessas para obter-se resistência mecânica e, portanto de baixo desempenho. O desenvolvimento das chamadas membranas de terceira geração, conhecidas como membranas dinâmicas, minerais ou inorgânicas, que são membranas assimétricas homogêneas ou compostas, atende às necessidades de elevada resistência mecânica à pressão, alta resistência química e alta resistência térmica (PETRUS, 1997).

### 3.2.1. Parâmetros importantes para a análise do desempenho e eficiência do processo de Ultrafiltração

Para a análise do desempenho e eficiência do processo de Ultrafiltração de óleos, os parâmetros fundamentais são:

- *Fluxo de permeado (J)* - quantidade obtida de permeado em quilogramas ou litros, por m<sup>2</sup> de membrana por hora (kg·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> ou L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> ).
- *Coeficiente de retenção (CR)* - medida quantitativa da capacidade da membrana em reter, por exemplo, as moléculas de fosfolipídios, sob determinadas condições de operação. É expressa em porcentagem.

$$CR = \left(1 - \frac{C_p}{C_i}\right) \cdot 100 \quad , \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde  $C_i$  e  $C_p$  são a concentração inicial de fosfolipídios no óleo e a concentração de fosfolipídios no permeado respectivamente em cada amostragem.

- *Fator de concentração (FC)* - quantifica a redução de massa de óleo atingida pela Ultrafiltração. É calculada como a razão entre o massa inicial de miscela e o massa final de concentrado.

$$FC = \frac{M}{M_c}, \quad (\text{Equação 3})$$

Onde  $M$  e  $M_c$  são a massa inicial da miscela e o massa de concentrado de miscela respectivamente em cada amostragem.

- *Pressão média transmembrana (P)* - gradiente entre o lado do concentrado e o lado do permeado, que normalmente está à pressão atmosférica. Na prática é considerada como a pressão média entre a pressão na entrada e na saída do concentrado no equipamento:

$$P = \frac{P_{ENTRADA} + P_{SAIDA}}{2}, \quad (\text{Equação 4})$$

- *Massa molar média de corte* - designa o componente de menor massa molecular retido a um coeficiente de retenção de pelo menos 95% (RENNER; SALAM, 1991).

### 3.2.2. Aplicação da tecnologia de membranas em refino de óleos vegetais

Atualmente as membranas são amplamente utilizadas na área de alimentos em clarificação de sucos, pré-concentrações, concentrações de proteínas em laticínios, redução de carga microbiana de leite e outras áreas. No entanto, em óleos vegetais as pesquisas de membranas no processamento iniciaram-se no final da década de 80 e ainda estão em fase de estudos laboratoriais.

### 3.2.2.1. Degomagem

Os fosfolipídios são anfifílicos, formam micelas reversas com massa molar excedendo 20.000 Daltons e tamanho molecular de 20-200 nm. Dessa forma, a Ultrafiltração poderá ser usada para os separar na mistura. A quase totalidade dos fosfolipídios é retida na membrana. As membranas utilizadas para esta finalidade deverão ser resistentes ao hexano, por exemplo, poliamida, polifluoreto de vinilideno, poliimida ou inorgânicas. Em óleos vegetais brutos, os fosfolipídios presentes em até 2% são os agentes surfactantes naturais destas micelas (CHERYAN, 1998).

Teoricamente há dificuldade de separação entre o triglicéridos (massa molar média de 900 Da) e fosfolipídio (peso molecular 800 Da) por membranas de Ultrafiltração devido à similaridade de seus pesos moleculares. Entretanto os fosfolipídios tendem a formar micelas em meio não-polar de hexano ou óleo. “Miscela enhanced ultrafiltration” (MEUF) é uma técnica descoberta em membranas que emprega agentes surfactantes. Os fosfolipídios são removidos do fluxo de alimentação por criar um complexo maior que não pode passar através dos poros das membranas (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA, 1997).

Subramanian *et al.* (1999) avaliaram a adição de surfactantes no processo de degomagem por membranas com óleo de soja e canola. Utilizando-se uma membrana de polietileno, adições de 4% de lecitina e 1% de água, obtiveram uma redução de fosfolipídios na faixa de 85,8 – 92,8% e 66,4 – 83,2% para óleo de soja e canola, respectivamente. A detecção de menores taxas de redução de fosfolipídios em óleo de canola, quando comparados ao óleo de soja, deve-se provavelmente à presença de maiores quantidades de sais de fosfolipídios não hidratáveis como os de cálcio e magnésio. Verificou-se que, no processamento com membranas, a quantidade de fosfolipídios hidratáveis é aumentada pela adição de lecitina antes da hidratação resultando, posteriormente, em uma maior redução de fosfolipídios sem o uso de qualquer outro eletrólito.

Hasegawa (2000) realizou processamento de óleo de milho bruto através de membranas de microfiltração (polipropileno, 0,036m<sup>2</sup> de área de membrana e tamanho médio de poro de 0,2µm) e ultrafiltração (polifluoreto de vinilideno, massa molecular de corte de 150 kDa e 0,018m<sup>2</sup> de área) sem adição de solventes orgânicos. Verificou-se que no sistema combinado de micro e Ultrafiltração houve separação de fosfolipídios em até 78%, redução de unidades de vermelho da cor do óleo de milho e pouca influência sobre a retenção de ácidos graxos livres e ceras do óleo de milho.

Iwama (1987) avaliou membrana de polimida de ultrafiltração tubular de tamanho de poro de 20 kDa (NTU4200, Nitto Denko) para degomagem de óleo de soja em hexano. Na degomagem por batelada em planta piloto, com uma redução de volume de 80 vezes, o fluxo de permeado da mistura óleo-hexano variou de 6 a 60 L·m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, a 50°C e uma pressão de transmembrana de 4 kgf/cm<sup>2</sup>. A concentração de fosfolipídio no permeado variou de 10 a 50 mg/L, aceitável para uso industrial. Para condições ótimas de produção de óleo permeado, a concentração ótima do óleo foi de 25 a 30%(v/v), temperatura de 40 a 50°C, pressão de 3 a 6 kgf/cm<sup>2</sup> e fluxo do óleo permeado de 13 kg·m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>. O autor conclui que a degomagem por membranas fornece um óleo de qualidade igual ou superior ao processo de degomagem convencional. Uma vantagem adicional da aplicação da tecnologia de membrana é a facilidade de recuperação de lecitina, muito utilizada em indústrias de alimentos.

Wu e Lee (1999) utilizaram membranas cerâmicas porosas para ultrafiltração do óleo bruto de soja/hexano baseando-se nas diferentes difusibilidades entre o hexano e o óleo. A energia de evaporação pode ser economizada na produção de óleo de soja pela pré-separação de parte do hexano através da utilização de membranas cerâmicas. Utilizou-se miscela com 33% de óleo sem nenhum pré tratamento e um disco de membrana com diâmetro de poros de 0,02µm e espessura aproximada de 0,1µm. As melhores condições de separação encontradas foram com pressão transmembrana 4kgf/cm<sup>2</sup> e velocidade

de agitação de 120 rpm. A concentração de óleo de soja decresceu de 33% na alimentação para 27% no permeado, isto é, 20% de rejeição. Verificou-se que a agitação facilitou a minimização da polarização por concentração aumentando tanto a rejeição como a permeação. Os resultados sugerem que poros menores são essenciais para a eficiência da separação; contudo, o fluxo torna-se ainda mais baixo com a redução dos poros e isto implica numa necessidade de uma grande área de superfície da membrana.

Moura (2002) utilizou membrana de polietersulfona (PES) na degomagem de óleo de soja. A membrana foi preparada em laboratório pelo processo de inversão de fase, apresentando ponto de corte de aproximadamente 70KDa. Realizou-se ultrafiltração de óleo de soja bruto e da miscela (óleo/hexano) em célula de filtração perpendicular com agitação e pressurização com N<sub>2</sub>. Óleos de soja com baixos e altos teores de fosfolipídios foram avaliados sob diferentes condições operacionais, a 50°C. A redução de fosfolipídios para o óleo de soja bruto e miscela variou entre 56% e 84%, respectivamente, e 90% para a miscela duplamente ultrafiltrada. Os resultados sugerem que a membrana testada pode ser utilizada para produzir um óleo comestível de qualidade “premium”.

Koris e Vatai (2002) realizaram degomagem de óleo de soja e girassol, sem nenhum pré-tratamento, utilizando membrana polimérica com peso molecular de corte de 15KDa e área de superfície de 100 cm<sup>2</sup>. As filtrações foram realizadas em escala laboratorial, com temperatura entre 40 – 60°C, pressão entre 2 e 5 bar e vazões de 0,3 – 0,4 m<sup>3</sup>/h. Alcançou-se uma retenção constante de fosfolipídios (70-77%) a 5 bar, 60°C e 0,3 m<sup>3</sup>/h, para os dois óleos analisados.

Membranas poliméricas de polifluoreto de vinilideno (PVDF), polietersulfona (PES) e polissulfona (PS) foram testadas por Ochoa *et al.* (2001) quanto ao fluxo de permeado, retenção de fosfolipídios e estabilidade frente ao hexano na degomagem de miscela de óleo bruto de soja (25% m/m). A temperatura (20°C) e agitação (250 rpm) foram mantidas constantes. Os resultados revelaram a

membrana de PVDF como sendo a mais estável ao solvente, com retenções de fosfolípidios próximos de 98%. Trabalhos posteriores utilizando esta última membrana e miscela semelhante foram realizados por Pagliero *et al.* (2001), com pressões entre 0,5 a 6 bar e temperaturas variando entre 25 a 45°C a 250 rpm. A membrana em questão novamente apresentou alta seletividade, fato este revelado na retenção de 99% de fosfolípidios.

Pagliero *et al.* (2003) reportaram o uso de membranas de PVDF na degomagem de óleo bruto (soja e girassol) e hexano (25% p/p), separadas a partir do método de inversão de fases. A membrana utilizada foi caracterizada por massa molar de corte de 6000 Da e tamanho médio de poro de 27,2 Å. Os ensaios foram realizados em células de 300 mL, com agitação constante de 750 rpm. A pressão transmembrana e a temperatura de operação variam entre 2 e 6 bar e 30 – 50°C, respectivamente. Em todas as condições estudadas os coeficientes de retenção foram superiores a 95%, indicando alta permeo-seletividade da membrana sintetizada.

Soares (2004) avaliou a degomagem de miscela de óleo de soja bruto (32% de óleo m/m) em membranas cerâmicas de alumina com diâmetro de poro de 0,01 µm de 19 e 37 canais. As filtrações foram realizadas em escala piloto, com valores de pressão transmembrana de 1,4 e 2,0 bar e teores de fósforo na alimentação de 331-1017 mg.kg<sup>-1</sup>. O teor de fósforo na alimentação não exerceu efeito considerável no percentual de retenção dos fosfolípidios, entretanto apresentou efeito negativo sobre o fluxo de permeado para as duas membranas. Valores maiores de pressão transmembrana favoreceram o aumento do fluxo de permeado e de retenção de fosfolípidios para a membrana de 19 canais, enquanto que, para membrana de 37 canais, ocorreu um efeito positivo na retenção. A retenção de fósforo na membrana de 19 canais foi de 99,56% e na membrana de 37 foi de 99,15%.

Degomagem de miscela de óleo bruto de milho através de ultrafiltração foi verificada por Souza (2004), utilizando membrana cerâmica multicamadas (19) de alumina, com diâmetro de poro de 0,05 microm e área de permeação de 0,2 m<sup>2</sup>. A retenção de fósforo variou entre 65% e 93,5%, resultando em um teor de fósforo entre 22 e 124 mg.kg<sup>-1</sup> para o óleo permeado a fator de concentração volumétrica igual a 4. A pressão transmembrana e a porcentagem de óleo na miscela exerceram efeito positivo sobre a retenção, enquanto que a velocidade tangencial de escoamento apresentou uma influência negativa.

### 3.2.2.2. Separação de ácidos graxos

O processo ideal deveria utilizar uma membrana hidrofóbica com poros tão precisos que poderiam efetivamente separar os ácidos graxos livres dos triacilgliceróis. Um método alternativo seria modificar as propriedades dos ácidos graxos livres, por exemplo, associá-los quimicamente à miscelas maiores; que viabilizaria teoricamente a separação por membranas de ultrafiltração (CHERYAN, 1998).

Testes de planta piloto foram realizados por Kumar e Brownickd (1996) com nanofiltração de mistura de ácidos graxos, óleo e álcool através de membranas de acetato de celulose, polissulfona e poliamida. Os autores obtiveram fluxo de 67,36 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, à pressão de 0,7 mPa os seguintes resultados: 86,82% de ácidos graxos livres no permeado e 61,71% de ácidos graxos livres no retentado. Segundo os autores, a melhor separação dos triacilgliceróis de ácidos graxos livres e álcool ocorreu com poliamidas, porque são membranas menos hidrofílicas e ocorre menor compactação.

Raman, Cheryan e Rajagopalan (1996) analisaram a desacidificação de óleo de soja após a filtração através de membranas de nanofiltração. Foram obtidos fluxos da ordem de 25 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> e rejeição acima de 90% em ácidos graxos. Foram utilizados solventes com alta taxa de extração de ácidos graxos livres e

baixa taxa de extração para triglicerídios e uma membrana estável ao solvente. Utilizando-se de um sistema modelo foi possível reduzir a acidez a níveis de ácidos graxos livres de 0,04% em ácido oléico.

A concentração de ácidos graxos livres foi reduzida de 16,5% para 3,7% em óleo bruto de arroz através da extração com metanol, na proporção de 1,8:1 metanol/óleo (peso) e foi recuperada por nanofiltração utilizando-se membranas comerciais. Há indicações de que um sistema com dois estágios de membrana possa recuperar 97,8% dos ácidos graxos livres e pode resultar em uma fonte de retentado final com 20% de ácidos graxos livres (KALE; KATIKANENI; CHERYAN, 1999).

### **3.2.2.3. Remoção de pigmentos**

Uma análise econômica de branqueamento por membrana sugere uma economia de US\$730.000,00 por ano para uma planta de 250 ton/dia de produção. Se processamento por membranas for utilizado adequadamente na degomagem, então uma etapa de branqueamento poderia ser desnecessária (CHERYAN, 1998).

Redy e Nakajima (1996) verificaram em testes de célula de membranas a remoção de clorofila e  $\beta$ -caroteno de óleo de girassol e soja. Com membranas de microfiltração de polietileno (0,03 $\mu$ m) houve reduções muito baixas de clorofila (<4%). Mas com membranas compostas de poliamidas houve redução de mais de 95%. O fluxo do permeado foi muito baixo (0,1 a 0,2 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>). Com adição de um volume de hexano em até 50%, o fluxo aumentou 200 vezes na membrana de poliamida, mas a retenção caiu para 70%.

Experimentos em teste de célula de ultrafiltração de 400 mL com misturas de óleo-hexano (25% óleo) foram realizados por Koseoglu, Rhee e Lusas (1989).

As leituras de cor do permeado para clorofila e  $\beta$ -caroteno foram reduzidas em média para 10% dos óleos bruto de girassol, soja, canola e amendoim.

Em vista de consideráveis pesquisas, no entanto, as membranas aparentam ser insatisfatórias na remoção seletiva de compostos de cor dos óleos, em parte pela similaridade em tamanhos moleculares. Uma combinação de técnicas terá que ser desenvolvida para tal propósito.

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. MATÉRIA-PRIMA**

Para este trabalho foi utilizado óleo de soja bruto (aproximadamente 800 mg.kg<sup>-1</sup> de fósforo) acondicionado em latas de 16,4 kg, cedido gentilmente pela empresa Cargill Agrícola S.A. – unidade de Mairinque.

O solvente utilizado para a formação da miscela e limpeza da unidade e membrana foram hexano comercial padrão analítico da marca Synth.

O álcool utilizado foi comercial padrão analítico da marca Synth.

### **4.2. EQUIPAMENTOS**

Os experimentos foram realizados na planta piloto do Laboratório de Óleos e Gorduras, Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA). Os equipamentos e materiais utilizados na Ultrafiltração foram:

- Unidade de ultrafiltração em escala piloto NETZSCH pelo princípio de filtração tangencial. O tanque de alimentação, as tubulações e as conexões são de aço inoxidável AISI 304 e anéis de vedação em teflon, a bomba AISI 316 com acabamento sanitário e vedações em viton. As características da unidade são apresentadas na Tabela 12.

**Tabela 12.** Características do módulo de ultrafiltração.

Modelo	027.06-1C1/33-0200/AI
Pressão Máxima de Trabalho	3 bar
Adaptação para fixação membranas	1
Dimensões (máximas)	2000mm x 600mm x 1800mm
1 Bomba	Sanitário de Lóbulos de Deslocamento Positivo com Variador de Rotações, Marca NETZSCH, Modelo R47 AM 100, Vazão: 1000 a 3500 L/h, Potência: 3 CV
1 Reservatório com Tampa	Camisa Dupla de 40L
1 Rotâmetro	Escala de 400 a 5000 L/h, marca GEMÜ com escala calibrada para miscela
2 Manômetros	Marca ZURICH, escala de 0 a 10 bar
1 Termômetro	Marca ZURICH, escala de 0 a 120 °C
6 Válvulas	5 válvulas borboletas CASTINOX de 1", 1 válvula diafragma

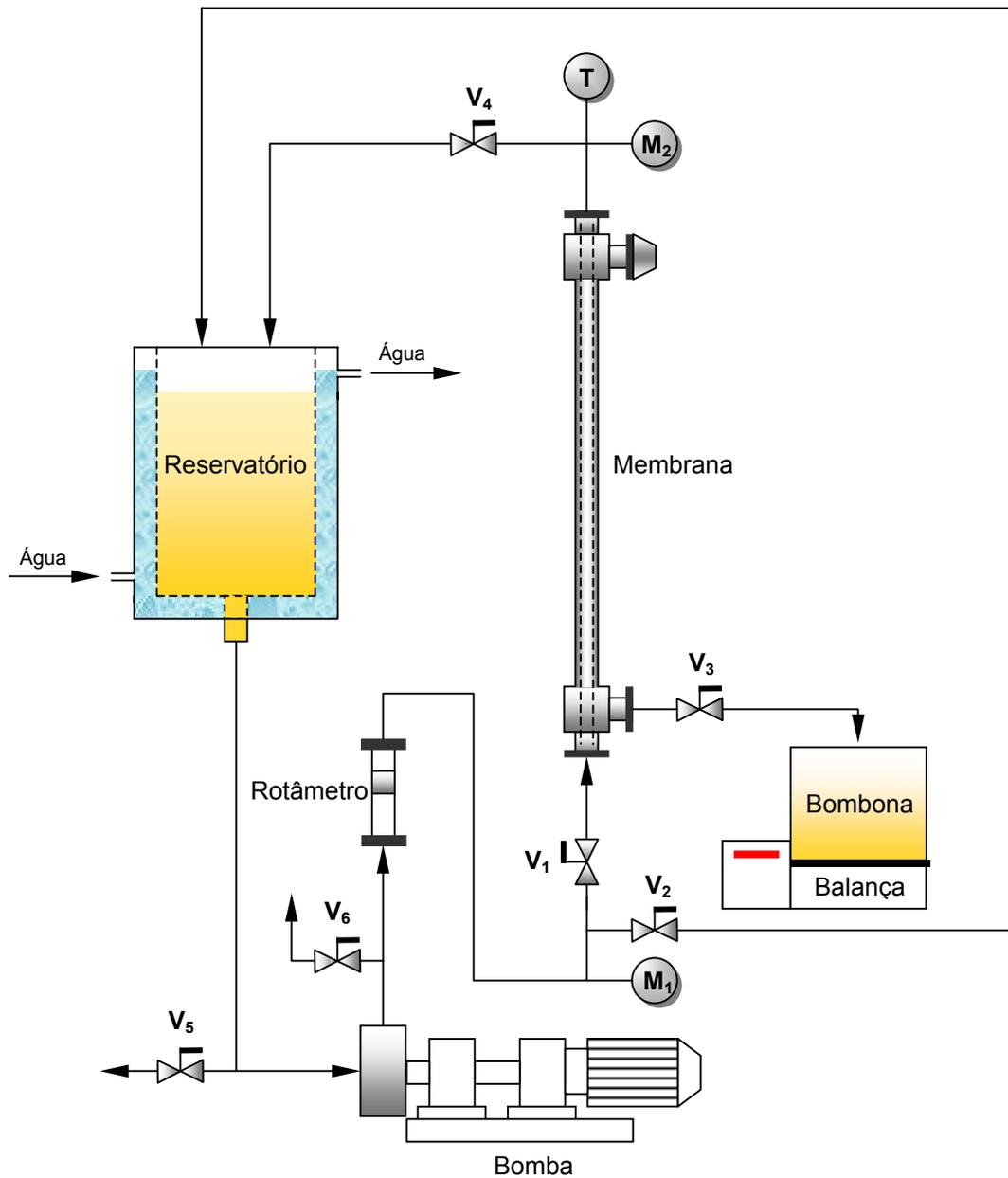
- Membrana cerâmica multicanal com poros assimétricos, com constituição em alumina ( $Al_2O_3$ ), da marca Atech Innovations GmbH com as especificações constantes na Tabela 13:

**Tabela 13.** Especificação da membrana utilizada.

Quantidade de Canais	19
Diâmetro dos Canais (mm)	3,3
Diâmetro da Membrana (mm)	25,5
Área de Filtragem por Membrana (m <sup>2</sup> )	0,20
Diâmetro do Poro da Membrana (µm)	0,01
Comprimento (mm)	1000

- Banho térmico, com faixa de trabalho entre  $-30^{\circ}\text{C}$  e  $199,9^{\circ}\text{C}$ , precisão de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , marca MGW Lauda, modelo C20.
- Balança digital com capacidade para 20 kg, precisão de 0,001 kg, marca Marte, modelo LC20.
- Rotoevaporador, marca Fisatom, modelo 802.
- Termopar, com faixa de detecção entre  $-50^{\circ}\text{C}$  e  $1230^{\circ}\text{C}$ , marca Istrutherm, modelo TH050.
- Cronômetro marca Fisher Scientific.

O fluxograma do processo, bem como a imagem da unidade são apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.



V<sub>4</sub>: válvula diafragma; V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, V<sub>5</sub> e V<sub>6</sub>: válvulas borboleta; M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>: manômetros e T: termômetro

**Figura 6.** Fluxograma do processo de ultrafiltração (capacidade de 40 litros).



**Figura 7.** Foto da unidade de Ultrafiltração.

Os equipamentos utilizados nas determinações analíticas foram:

- Espectrofotômetro UV/Visível, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 20.
- Mufla, marca Heraeus, modelo Eletronic, temperatura até 1300°C.
- Tintômetro Lovibond ( Lovibond Tintometer Model E).
- HPLC-Detector UV-VISÍVEL (Perkin Elmer LC 290).
- HPLC-Detector de fluorescência Shimadzu RF – 10 AXL (Perkin Elmer 250).

- Balança analítica, capacidade para 210 g, precisão de 0,0001 g, marca Ohaus, modelo Adventurer.

### 4.3. METODOLOGIA

#### 4.3.1. Condicionamento da Membrana

O contato direto da miscela com a membrana cerâmica resultou em fluxo zero, tornando-se necessário o processo de condicionamento para haver estabelecimento de fluxo de permeado.

Os solventes utilizados para o condicionamento da membrana cerâmica foram água deionizada, etanol 99% e hexano P.A.. As propriedades físico-químicas dos solventes envolvidos são apresentadas na Tabela 14.

**Tabela 14.** Propriedades físico-químicas dos solventes utilizados.

Propriedades	Água	Etanol (99%)	Hexano
Fórmula Molecular	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
Densidade a 25 °C	0,997	0,789	0,659
Polaridade*	23,4	12,7	7,3
Viscosidade a 25°C (cP)	0,89	1,08	0,32
Ponto de Fusão(°C)	0	-117,3	-94,5
Ponto de Ebulição (°C)	100	78,3	68,7
Miscível em	metanol, benzeno, etanol, clorofórmio.	água, metanol, éter, clorofórmio e acetona	etanol, benzeno e éter

\*Escala de polaridade segundo Hildebrand  
Fonte: HAWLEY, 1977

O decréscimo da polaridade das soluções foi de forma suave e gradativa, tendo em vista as propriedades de cada solvente e solução formulada, além da manutenção de tempo suficiente para as soluções agirem na membrana.

O condicionamento é realizado adicionando-se o solvente ou a solução de solventes na *housing* da membrana, pela saída de permeado, e no interior dos canais, fechando posteriormente todas as conexões com tampões cegos.

As etapas do condicionamento foram:

- Início do condicionamento com imersão da membrana em água deionizada e manutenção por 24 horas.
- A cada 24 horas os solventes foram trocados de água pura para soluções de água-etanol até etanol puro e para soluções de etanol-hexano nas seguintes proporções: 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 e 0:100; até se atingir o hexano puro.

O tempo total de condicionamento foi de nove dias em temperatura ambiente e somente realizada uma vez, antes do primeiro experimento efetivo com miscela, pois todas as soluções posteriores de contato com a membrana seriam hidrofóbicas, óleo e hexano.

#### **4.3.2. Experimentos preliminares**

Experimentos preliminares envolvendo ultrafiltração de água deionizada, álcool, hexano no início, meio e final do condicionamento respectivamente foram realizados, após as 24 horas em que o solvente puro respectivo condicionava a membrana, variando e avaliando parâmetros de processamento, tendo em vista a capacidade da unidade.

### **4.3.3. Experimentos de ultrafiltração de miscela de óleo bruto de soja**

#### **4.3.3.1. Parâmetros de processamento**

##### **4.3.3.1.1. Temperatura**

A temperatura de operação é inversamente proporcional à viscosidade da miscela e conseqüentemente diretamente proporcional ao fluxo de permeado. No entanto, o fato do hexano ser muito volátil, pode descaracterizar a miscela em termos de proporção óleo/hexano pela sua volatilização acentuada a altas temperaturas. Além disso há o perigo de operação e à saúde devido à presença do vapor do solvente no ambiente.

Conforme trabalhos anteriores realizados por Hasegawa (2000) e Iwama (1987), a temperatura de 50°C fornece melhor fluxo para óleos vegetais.

Foi utilizada a temperatura de 40°C em todos os experimentos, como equilíbrio entre o fluxo de permeado e a volatilidade do hexano.

##### **4.3.3.1.2. Pressão transmembrana**

Quanto maior a pressão transmembrana, maior o fluxo de permeado. A pressão máxima no módulo é 3 bar. Como a pressão transmembrana máxima de operação deriva das condições limites de operação da unidade no binômio vazão/pressão, a faixa de pressão transmembrana estudada foi de 1,0 a 2,0 bar.

##### **4.3.3.1.3. Velocidade tangencial ( $v$ ) e vazão ( $V$ )**

A velocidade de alimentação (tangencial) da miscela foi variada para verificação do efeito de turbulência causado na superfície da membrana sobre o fluxo permeado.

Para o cálculo da velocidade média tangencial ( $v$ ), utilizou-se a Equação 5:

$$V = A_T \cdot v \quad , \quad (\text{Equação 5})$$

onde  $V$  é a vazão volumétrica ( $\text{m}^3/\text{s}$  ou  $\text{m}^3/\text{h}$ ),  $A_T$  é a área de secção transversal dos 19 canais da membrana ( $\text{m}^2$ ), definida na Equação 6, e  $r$  é o raio do canal (m).

$$A_T = 19 \cdot \pi \cdot r^2 \quad , \quad (\text{Equação 6})$$

A faixa de vazão estudada foi de 1700 a 2300 L/h, que corresponde a faixa de velocidade tangencial entre 2,9 e 3,9 m/s.

#### 4.3.3.1.4. Fator de Concentração (FC)

É um parâmetro importante para se finalizar o processo e definida pela Equação 3. Nos experimentos realizados, o fator de concentração utilizado foi de 3,2. Esse valor foi estabelecido de acordo com as condições de processo, antes de se formar vórtice no tanque de alimentação, provocando cavitação.

#### 4.3.3.1.5. Fluxo de permeado ( $J$ )

O fluxo de permeado expressa a massa que atravessa a área de permeação por tempo, expresso em  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . No presente trabalho, consiste em uma das variáveis dependentes. O valor do fluxo de permeado é obtido pela Equação 7:

$$J = \frac{m_p}{A_p \cdot t} \quad (\text{Equação 7})$$

onde  $J$  é o fluxo de permeado,  $m_p$  corresponde à massa de permeado,  $A_p$  é a área de permeação da membrana e  $t$  corresponde ao tempo de processo para a obtenção da respectiva massa de permeado. Para a membrana utilizada:

$$A_p = 19 \cdot (2\pi \cdot r \cdot l), \quad (\text{Equação 8})$$

onde 19 corresponde ao número de canais da membrana,  $r$  é o raio do canal e  $l$  é o comprimento da membrana.

#### 4.3.3.1.6. Coeficiente de retenção (CR)

Medida quantitativa da capacidade da membrana em reter, por exemplo, as moléculas de fosfolipídios, sob determinadas condições de operação. É expressa em porcentagem e definida pela Equação 2.

#### 4.3.3.2. Procedimentos de Ultrafiltração

Os procedimentos seguidos durante todos os experimentos, utilizando a Figura 6 como referência, foram:

- A ultrafiltração foi iniciada com 15 L (9,9 kg) de hexano à temperatura ambiente. As válvulas  $V_1$  e  $V_4$  (diafragma, que controla a vazão) permanecem completamente abertas enquanto as demais válvulas ( $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_5$  e  $V_6$ ) devem estar fechadas. A tampa do reservatório de alimentação foi fechada logo após a adição do hexano para evitar evaporação.
- A unidade foi ligada e a vazão mantida em torno de 2000 L/h (3,4 m/s). Dessa forma, toda a unidade e principalmente a membrana foi aquecida gradativamente a 42°C, tomando-se o cuidado de evitar choques térmicos com a membrana e não ultrapassando a taxa de 10°C/min na velocidade de aquecimento.
- O banho de aquecimento foi ligado e recirculada água no tanque de alimentação, regulando-se para atingir 42°C.

- Quando a temperatura de 42°C foi atingida, ajustou-se os parâmetros de operação (pressão e vazão) e na seqüência desligada a unidade e fechada a válvula  $V_1$  simultaneamente. Dessa forma, o hexano fica retido na membrana.
- A quantidade de 5 L (4,6 kg) de óleo bruto de soja foi adicionada no tanque de alimentação para a formação de 20L (14,5 kg) de miscela com 25% (v/v), ou 32% (p/p) de óleo. Essa adição de óleo diminui a temperatura da miscela para cerca de 38°C.
- A válvula  $V_2$  foi aberta e a unidade ligada para homogeneizar a miscela pela recirculação na unidade por 1 minuto. A miscela passa pelo *by-pass*, de forma que a membrana fica isolada no sistema.
- Ao ser atingida a temperatura de 40°C no tanque, medido por termopar, desligou-se a unidade. Fechou-se  $V_2$  e a miscela contida na mangueira de *by-pass* retornada ao tanque de alimentação. A válvula  $V_3$  foi aberta e o hexano contido na *housing* devolvido ao tanque de alimentação. Coletou-se amostra da alimentação.
- Ao se ligar novamente a unidade, teve-se o início da ultrafiltração da miscela de óleo/hexano para coleta de dados (tempo e massa de permeado) para o cálculo do fluxo de permeado. Os parâmetros de operação sofrem pequenos ajustes durante a corrida devido à alteração da viscosidade e da densidade da miscela formada inicialmente.
- Ao se terminar a Ultrafiltração, o retentado foi colhido abrindo-se as válvulas  $V_5$  e  $V_6$ . Coletou-se amostras do retentado e do permeado.

A saída de permeado superior da membrana manteve-se sempre fechada com tampão. Todo o permeado é colhido através da saída inferior da *housing*.

Ao iniciar o processo de ultrafiltração da miscela, foi necessário regular o banho para 36°C, com função de resfriamento pois há aumento da temperatura devido ao atrito da miscela com as paredes dos tubos, válvulas, membrana e bomba. O processo de concentração da miscela e consequente aumento da viscosidade e densidade contribuem ainda mais para o efeito de aquecimento.

Ajuste dos parâmetros de operação foram realizados pela regulação da válvula diafragma ( $V_4$ ) e rotação da bomba, simultaneamente.

#### 4.3.4. Limpeza

Após a realização de cada ultrafiltração da miscela foi realizada imediatamente a limpeza CIP (*clean in place*) da unidade com hexano para restaurar a permeabilidade e as propriedades funcionais da membrana utilizada.

Foi introduzida uma pequena quantia de hexano (1L) pelas paredes do tanque e retirada pela abertura da válvula  $V_5$  com o objetivo de se fazer um pré-enxague do tanque de alimentação. Após isso, foram adicionados 10L de hexano no tanque e aquecidos até a temperatura aproximada de 35°C.

A unidade foi ligada somente com as válvulas  $V_1$  e  $V_4$  abertas. Os dois litros iniciais que escoam pela membrana foram recolhidos em um balde pois carregavam a maioria do óleo e fosfolípidios restantes da unidade. A quantidade restante de hexano permaneceu recirculando na unidade por aproximadamente uma hora a 40°C e vazão de aproximadamente 2500L/h. Durante esse tempo a válvula  $V_3$  foi aberta uma vez para descarregar o hexano contido na *housing* e fechada logo em seguida. A válvula  $V_4$  ficou totalmente aberta para evitar pressão na membrana e diminuição da vazão (velocidade tangencial), pois altos fluxos e baixas pressões são condições ideais de limpeza.

Após a recirculação do hexano por uma hora, drenou-se o hexano usado na limpeza e adicionou-se 12 litros de hexano novo e foram ajustadas as condições

de referência para determinação do fluxo de permeado padrão para verificar a eficiência da limpeza, pois se o fluxo apresentado for o mesmo que o padrão significa que a membrana está limpa. As condições padrão são velocidade de 3,4m/s (2000 L/h), temperatura de 40 °C e pressão transmembrana de 1 bar, resultando em fluxo de 210,5 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>.

A membrana está apta para uma nova ultrafiltração ou para ser guardada em hexano. No caso da última opção, a membrana foi desmontada e imersa em hexano através de fechamento de suas conexões com teflon conforme apresentado na seção de condicionamento.

#### 4.3.5. Caracterização da alimentação e do permeado

Todas as amostras coletadas ao final de cada experimento foram estocadas à temperatura ambiente e na forma de miscela. Antes das análises, foi realizada a dessolventização da amostra pelo rotaevaporador para a obtenção do óleo degomado.

As análises realizadas foram:

- **Cor ( Lovibond)** – método AOCS Cc 13e-92 (2002);
- **Acidez** - método AOCS Ca 5a-40 (2002);
- **Teor de tocoferóis** – método AOCS Ce 8 – 89 (2002), determinado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatógrafo Perkin Elmer 250 com detector de fluorescência Shimadzu RF – 10 AXL, excitação – 290 nm, emissão – 330 nm, separados em coluna analítica MERCK 250 cm x 4mm LiChrosorb Si 60 usando hexano:isopropanol (99:1) como fase móvel, com fluxo de 1 mL·min<sup>-1</sup>. Quantificação por uso de padrões (Sigma) de tocoferóis  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , utilizando curva de calibração externa a partir de

concentrações conhecidas na faixa de 1,368 – 19,254  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  para  $\alpha$ , 0,943 – 13,270 para  $\beta$ , 1,068 – 15,043 para  $\gamma$  e 0,935 – 13,170 para  $\delta$  tocoferol;

- **Teor de clorofila** – método AOCS Ch 4-91(2002);
- **Teor de fosfolipídios/fósforo** - método AOCS Ca 19-86 (2002). Baixos teores de fósforo foram lidos a 830 nm conforme indicado por ANTONIASSI & ESTEVES (1995);
- **Índice de peróxido** - método ácido acético-isoctano AOCS Cd 8b-90 (2002).

#### 4.3.6. Planejamento Fatorial

Um delineamento estatístico com superfície de resposta utilizando um planejamento fatorial completo da ordem  $2^2$  (níveis +1 e -1), dois pontos axiais (níveis  $-\alpha$  e  $+\alpha$ ), e três pontos centrais (nível zero), com 2 variáveis independentes ou fatores foi utilizado.

As variáveis independentes foram velocidade de alimentação e pressão transmembrana. Os níveis das variáveis estão representados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Variáveis e níveis de variação utilizados no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
$X_1$ =velocidade de alimentação (m/s)	2,9	3,1	3,4	3,7	3,9
(Vazão correspondente– L/h)	(1700)	(1800)	(2000)	(2200)	(2300)
$X_2$ =pressão transmembrana (bar)	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0

A velocidade tangencial compreendeu uma faixa de 2,9-3,9 m/s. A pressão transmembrana correspondeu ao intervalo de 1,0-2,0 bar. As variáveis dependentes (respostas) para avaliar os ensaios foram teor de fósforo do permeado e fluxo de permeado.

Os experimentos do planejamento foram realizados aleatoriamente. Onze ensaios foram efetivados, sendo que três correspondiam aos pontos centrais. A Tabela 16 apresenta as notações envolvidas nos experimentos e a ordem de realização.

**Tabela 16.** Ordem de realização do planejamento experimental.

Experimento	Velocidade	PTM	Ordem
1	-1	-1	9°
2	+1	-1	11°
3	-1	+1	2°
4	+1	+1	1°
5	-1,41	0	8°
6	+1,41	0	10°
7	0	-1,41	3°
8	0	+1,41	5°
9	0	0	6°
10	0	0	4°
11	0	0	7°

O software Statistica 5.0 foi utilizado para a análise estatística dos resultados pelos gráficos, variância ANOVA e p-level, com nível de significância 95%.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Para caracterizar o fluxo da membrana inicialmente foi realizada a permeação de água deionizada. Durante o condicionamento da membrana, foi efetivada a permeação de etanol e hexano, este último serviu de padrão para os processos de limpeza da mesma. A Tabela 17 apresenta os fluxos resultantes da caracterização inicial da membrana com água deionizada.

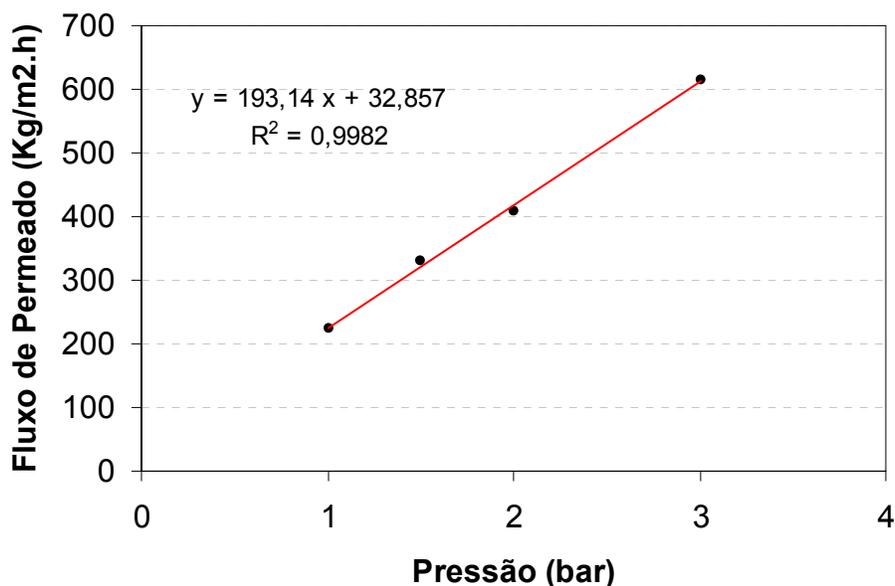
**Tabela 17.** Dados de ultrafiltração com água deionizada.

Alimentação	Velocidade Tangencial (m/s)	Temperatura (°C)	Pressão Transmembrana (bar)	Fluxo Permeado (kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
Água Deionizada	4,4	35	1	225
Água Deionizada	5,2	35	1,5	330
Água Deionizada	3,1	35	2	410
Água Deionizada	1,4	35	3	615

Como se pode notar, o fluxo é diretamente proporcional à pressão. Conforme limites da unidade, o aumento da pressão acarreta na diminuição da velocidade tangencial. Nas faixas em que se pôde variar livremente as duas variáveis, notou-se que a velocidade tangencial não é determinante como a pressão transmembrana no fluxo de permeado.

A alteração da pressão transmembrana de 1 bar para 2 bar provocou o aumento do fluxo de permeado de 225 para 410  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , respectivamente, acompanhado de um decréscimo da velocidade tangencial de 4,4 a 3,1 m/s. Houve uma variação de 82% do fluxo de permeado para uma variação de 100% da pressão.

A Figura 8 mostra a boa correlação linear ( $R^2=0,99$ ) entre a pressão transmembrana e o fluxo de permeado de água deionizada para a temperatura de 35°C.



**Figura 8.** Correlação entre o fluxo de permeado e a pressão transmembrana (água).

Quando se atingiu 100% de etanol na solução de condicionamento foi realizado uma corrida com o próprio solvente para caracterizar a membrana. Verificou-se que não houve alteração significativa do fluxo durante toda a corrida. O resultado é mostrado na Tabela 18.

**Tabela 18.** Dados de ultrafiltração com Etanol 99%.

<b>Alimentação</b>	<b>Velocidade Tangencial (m/s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão Transmembrana (bar)</b>	<b>Fluxo Permeado (kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>)</b>
Álcool	3,4	35	1	198

A última etapa do condicionamento foi realizada justamente com o solvente de interesse para a formação da miscela que é o hexano. Desta forma, foram realizadas também corridas com hexano para a caracterização da membrana (Tabela 19), para obtenção e ajuste dos parâmetros de limpeza.

**Tabela 19.** Dados de ultrafiltração com hexano.

<b>Alimentação</b>	<b>Velocidade Tangencial (m/s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão Transmembrana (bar)</b>	<b>Fluxo Permeado (kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>)</b>
Hexano	3,4	35	1	215
Hexano <sup>1</sup>	3,4	35	1	350

<sup>1</sup>Medida realizada após recirculação de 1 hora de etanol.

Os fluxos de permeado da água deionizada e do hexano melhoraram significativamente com uma pré-corrida utilizando etanol anteriormente ao experimento com os respectivos solventes, como pode ser visto na Tabela 19 (hexano) e Tabela 20 (água deionizada).

**Tabela 20.** Dados de ultrafiltração de água deionizada (pré-circulação de etanol).

Alimentação	Velocidade Tangencial (m/s)	Temperatura (°C)	Pressão Transmembrana (bar)	Fluxo Permeado ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )
Água Deionizada	4,4	35	1	350
Água Deionizada	2,7	35	2	682
Água Deionizada	1,3	35	3	1057

A pré-corrida com etanol melhora em média 65% o fluxo de permeado da água deionizada e 63% do hexano, na faixa de velocidade e pressão estudados.

## 5.2. CONDICIONAMENTO DA MEMBRANA

O condicionamento da membrana cerâmica foi realizado objetivando adaptar a membrana a condições de hidrofobicidade e ao solvente a ser utilizado nos experimentos (hexano), tendo como consequência a viabilização e melhoria do fluxo de permeado. Observou-se que os fluxos de permeado de hexano nos testes realizados inicialmente com o solvente, sem realizar o condicionamento, foram praticamente nulos. O fluxo atingiu valores de até  $215 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  na condição padrão de limpeza após o condicionamento (3,4 m/s e 1 bar).

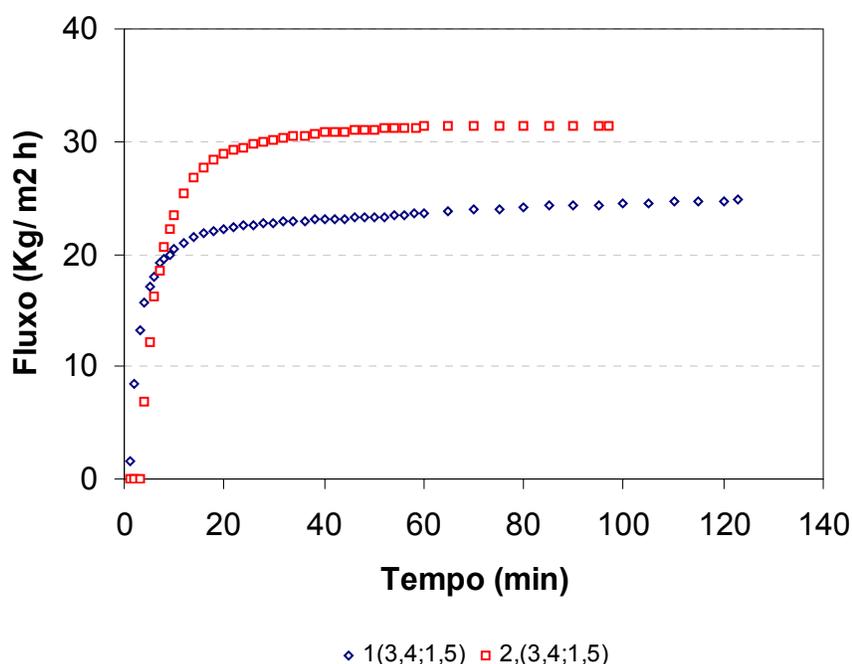
O método de condicionamento de membranas tem grande influência no efeito do fluxo do solvente, integridade da membrana e faixas de pressão a serem utilizadas. No caso de membranas poliméricas, o contato com solventes orgânicos reduz significativamente a faixa de pressão a ser utilizada no processo de separação (SHUKLA; CHERYAN, 2002).

O álcool foi um solvente importante pelo fato de ser miscível tanto em água quanto em hexano e possuir polaridade intermediária entre os dois solventes citados.

### 5.3. ULTRAFILTRAÇÃO DA MISCELA

Após o condicionamento da membrana que viabilizou o fluxo de permeado e ajuste dos parâmetros de operação foi realizada a ultrafiltração da miscela composta por 32% (p/p) de óleo de soja com  $800 \text{ mg.kg}^{-1}$  de fósforo. As corridas foram encerradas quando o fator de concentração atingiu 3,2.

Nas duas primeiras corridas experimentais com a miscela, que não foram válidas pelo planejamento fatorial, observou-se curvas de fluxos de permeado com tendências inversas às curvas padrões, como pode ser visto na Figura 9.



**Figura 9.** Fluxos de permeado das ultrafiltrações iniciais utilizando as condições do ponto central (velocidade tangencial de 3,4 m/s e pressão transmembrana igual a 1,5 bar).

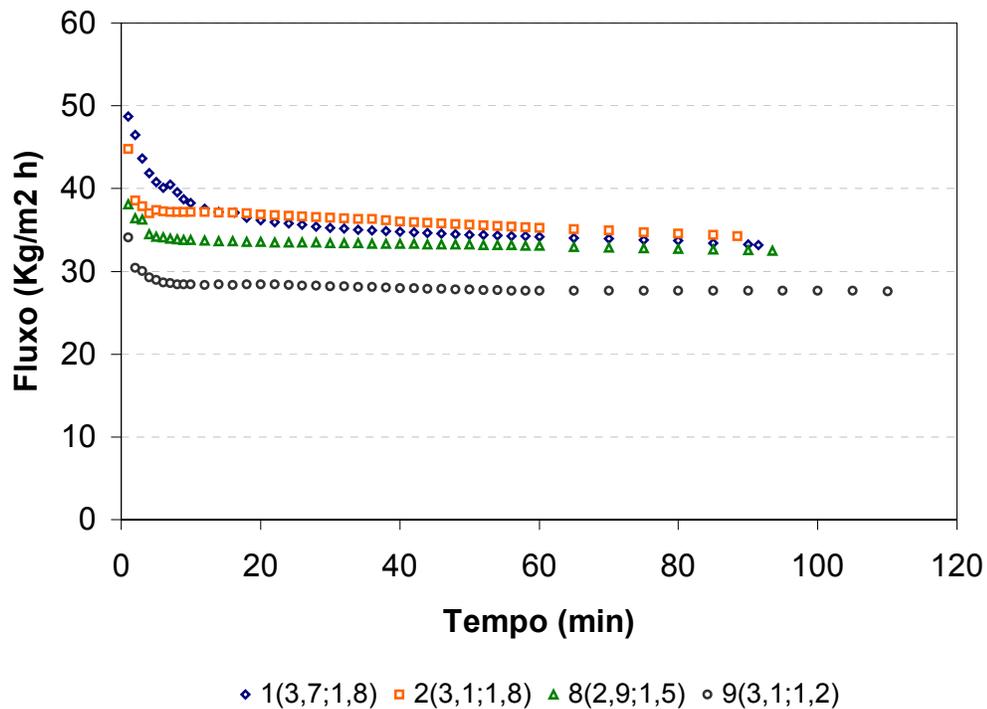
As condições de operação de ambas corridas foram velocidade tangencial de 3,4 m/s (2000 L/h) e pressão transmembrana de 1,5 bar, que correspondem ao ponto central do planejamento experimental utilizado.

Nota-se que nos primeiros 20 minutos, há um crescimento praticamente exponencial do fluxo de permeado. Após esse tempo, observa-se que o fluxo se apresenta praticamente estável. A corrida 2 apresenta uma estabilização do fluxo de permeado (após 20 minutos) em valores 29% maior que a primeira, aproximadamente  $31 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para a segunda corrida e  $24 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para a primeira.

Segundo Cheryan (1998), o fenômeno descrito é denominado fluxo paradoxal, que ocorre com maior probabilidade em fluidos coloidais e em sistemas que utilizam altas taxas de cisalhamento na superfície da membrana. As causas do fenômeno seriam a difusão de compostos retidos pela membrana, próxima à superfície do canal, para a região central do canal de passagem (difusão Browniano inverso) e o retardamento ou remoção da camada polarizada que não consiste em um gel verdadeiro e é facilmente removido por altas taxas de cisalhamento nos canais da membrana, principalmente nos primeiros 20 minutos.

Após os primeiros 20 minutos, observa-se que os fenômenos de redução de fluxo oferecem uma razoável resistência ao fluxo de permeado, mas com um efeito ainda menor que os responsáveis pelo fluxo paradoxal, pois ocorre ainda uma elevação quase linear dos valores de fluxo. O maior coeficiente angular da fase linear da corrida 1 demonstra que a membrana ainda não está estabilizada. As duas curvas são completa e perfeitamente inversas às curvas de fluxos de permeados padrões, em que o fluxo de permeado decresce com o tempo. Após a adaptação da membrana à miscela, foram realizadas as corridas previstas no planejamento.

As corridas do planejamento experimental apresentaram basicamente dois comportamentos distintos como apresentados nas Figuras 10 e 11, o primeiro termo da legenda especifica a velocidade tangencial e o segundo a pressão transmembrana. O número que identifica a curva corresponde também à ordem em que o experimento foi realizado, especificada na última coluna da Tabela 16.

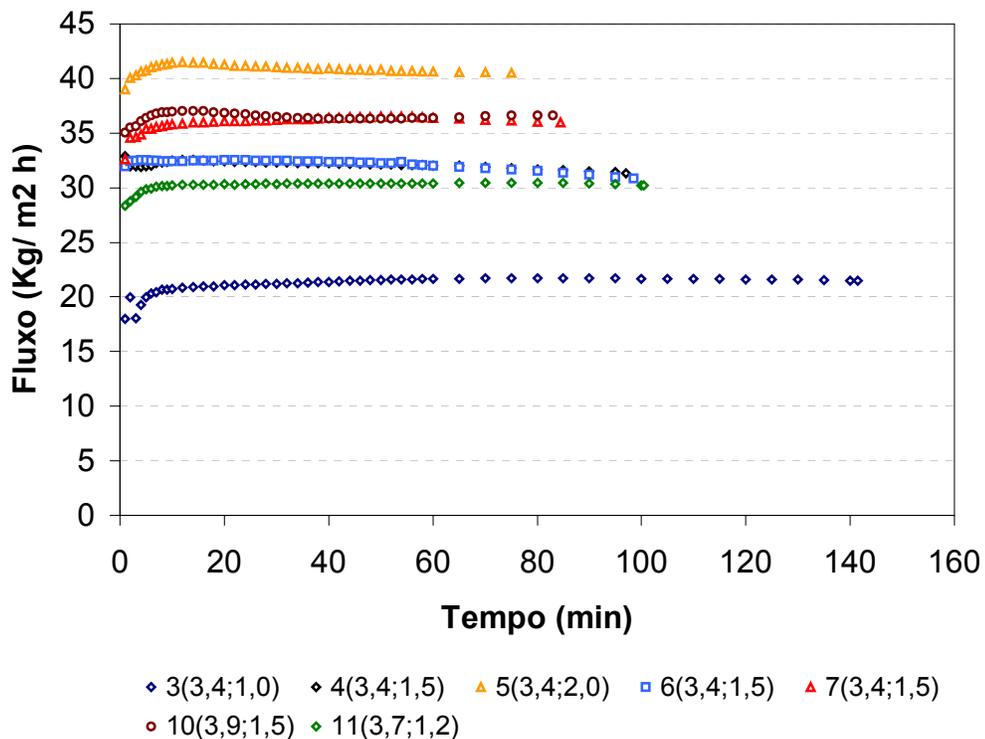


**Figura 10.** Fluxos de permeado das corridas de mistelas de óleo de soja que apresentam um comportamento padrão.

A Figura 10 apresenta as curvas de fluxo de permeado que correspondem ao comportamento padrão, isto é, o fluxo decresce com o tempo principalmente na fase inicial (em torno dos 10 minutos iniciais) e praticamente se estabiliza. As curvas 2, 8 e 9 praticamente se estabilizam aos 10 minutos e a curva 1 se estabiliza aos 30 minutos, verifica-se que a diferença entre essa e as outras curvas está na velocidade tangencial, que é maior. A influência da pressão transmembrana no fluxo de permeado é nítida, o aumento da mesma é

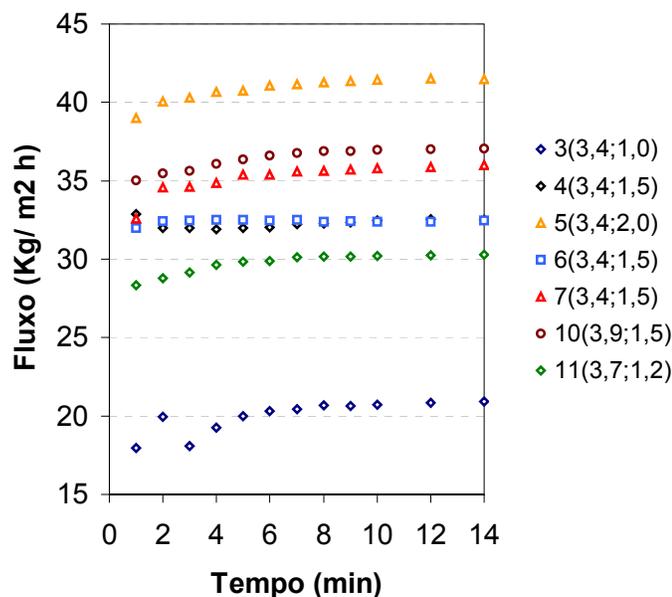
proporcional à elevação do fluxo de permeado. Comparando-se as curvas 1 e 2, tem-se que no início das curvas (até os 14 minutos), o valor de fluxo apresenta uma relação diretamente proporcional à velocidade tangencial, mas verifica-se que a curva 1 (com maior velocidade tangencial) apresenta um valor pouco menor de fluxo de permeado na fase de estabilização.

As curvas 1, 2 e 8 apresentam a mesma tendência final de valor de fluxo de permeado, em torno de  $35 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , enquanto a curva 9 tende a apresentar um valor final de fluxo de permeado em torno de  $28 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Embora existam diferenças nítidas de fluxo no início das corridas, nota-se que essa discrepância tende a desaparecer com o tempo.



**Figura 11.** Fluxos de permeado das corridas de miscela de óleo de soja que não apresentam um comportamento distinto e possuem uma rápida estabilização.

A Figura 11 corresponde às curvas de fluxo de permeado que praticamente não apresentam um comportamento distinto no início, que dura aproximadamente 10 minutos e apresentam valores próximos na faixa de fluxo de estabilização. O início dessas curvas pode ser mais claramente vista na Figura 12.



**Figura 12.** Detalhe do início dos fluxos de permeado das corridas de filtração de mistelas de óleo de soja que não apresentam um comportamento distinto.

As considerações sobre a influência da pressão transmembrana e velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado feitas para a Figura 10 são as mesmas para a Figura 11. As corridas que utilizaram maior pressão transmembrana apresentaram maiores fluxos enquanto que a velocidade tangencial não apresenta um efeito nítido. Comparando-se as curvas 4, 6, 7 e 10 que exibem a mesma pressão transmembrana, percebe-se que a curva 10, que apresenta maior velocidade tangencial (3,4 m/s), exibe um fluxo de permeado ligeiramente maior.

As tabelas com os valores de fluxos de permeado para todas as corridas está localizada no Apêndice 2.

A ultrafiltração do óleo bruto de soja mostrou-se muito eficiente e seletiva em termos de retenção de fosfolipídios. A caracterização dos óleos bruto, degomado por ultrafiltração (do experimento que obteve o menor teor de fósforo, 2,2 mg.kg<sup>-1</sup>, com 3,4 m/s e 2 bar como variáveis independentes de processo) e o coeficiente de retenção e redução de cada composto é mostrada na Tabela 21.

**Tabela 21.** Caracterização dos óleos bruto e ultrafiltrado de soja, o coeficiente de retenção obtido e a redução.

Componente	Óleo Bruto	Óleo Degomado por Ultrafiltração	Coeficiente de Retenção (%)	Redução (%)
%AGL (em ácido oléico)	1,12 ± 0,02	0,99 ± 0,01	12	12
Cor Lovibond (cubeta 1")	3,7R ± 0,6 30Y ± 4	3,6R ± 0,5 25,2Y ± 4	-	3 (R) 16 (Y)
Clorofila (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,79 ± 0,05	2,28 ± 0,05	18	18
Teor de Fósforo (mg.kg <sup>-1</sup> )	800 ± 10	2,2 ± 0,2	99,7	99,7
Índice de Peróxido (meqO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> ÓLEO <sup>-1</sup> )	2,04 ± 0,04	2,04 ± 0,05	-	-
Tocoferol (mg.kg <sup>-1</sup> )	1638	1638	-	-

Os valores correspondem à média de 3 repetições ± desvio padrão, exceto o teor de tocoferol.

Ocorreu razoável retenção de ácidos graxos livres (12%), cor (3% e 16% de redução para o vermelho e amarelo respectivamente, segundo padrão Lovibond) e clorofila (18% de redução). Tais reduções se devem provavelmente pela oclusão dos respectivos compostos, que são menores que os poros da membrana, no interior dos glóbulos de micela formados na solução e posterior retenção na membrana.

Concentrações de tocoferol e peróxido apresentaram-se inalterados para o óleo bruto e ultrafiltrado, mostrando que tais compostos não sofrem oclusão pelas micelas, retidas pela membrana nem sofrem retenção direta pela membrana, pois apresentam dimensões bem menores do que os poros da membrana. Esta preservação de antioxidantes naturais na matriz é altamente desejável tecnológica e nutricionalmente.

A membrana cerâmica de ultrafiltração mostrou-se extremamente seletiva para a retenção de fosfolipídios, agrupados em micelas. A ultrafiltração obteve um coeficiente de retenção de até 99,7% para os fosfolipídios com um valor absoluto de 2,2 mg.kg<sup>-1</sup> de fósforo, isto é, 64,8 mg.kg<sup>-1</sup> de fosfolipídios no permeado. Valores abaixo de 10 mg.kg<sup>-1</sup> de fósforo são recomendados para refino físico de óleos.

Pela composição do óleo ultrafiltrado e nível de redução de compostos indesejáveis no óleo refinado de soja, verifica-se que a tecnologia de membranas é extremamente eficaz na substituição do processo convencional de degomagem. O processo ainda oferece vantagem tecnológica de fornecer um óleo degomado com teores de ácidos graxos livres, cor e clorofila um pouco reduzidos necessitando de menores quantidades de reagentes e agentes clarificantes na neutralização e clarificação respectivamente, reduzindo o custo com tais produtos e conseqüentemente do processo.

Conforme o delineamento estatístico, foram realizadas onze corridas nas quais três correspondem aos pontos centrais para a análise do erro do processo com nível de significância maior que 95%.

A Tabela 22 apresenta os dados detalhados de cada corrida efetuada com as variáveis independentes codificadas e respostas obtidas, retenção de fósforo e o fluxo de permeado.

**Tabela 22.** Dados das corridas realizadas segundo variáveis independentes codificadas, FC=3,2 e 800 mg·kg<sup>-1</sup> de teor de fósforo inicial.

Variável 1 (Velocidade)	Variável 2 (Pressão)	Fósforo (mg.kg <sup>-1</sup> )	CR (%)	Fluxo (kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Tempo de Ultrafiltração (min)
-1	-1	6,4	99,2	27,6	110,0
+1	-1	5,3	99,3	30,2	100,5
-1	+1	3,5	99,6	34,3	88,5
+1	+1	3,8	99,5	33,2	91,5
-α (-1,41)	0	4,4	99,4	32,5	93,5
+α (+1,41)	0	5,4	99,3	36,6	83,0
0	-α (-1,41)	7,4	99,1	21,5	141,5
0	+α (+1,41)	2,2	99,7	40,5	75,0
0	0	3,6	99,5	30,8	98,5
0	0	3,3	99,6	31,3	97,0
0	0	4,2	99,5	35,9	84,5

O coeficiente de retenção (CR) apresentou variação máxima de 0,6% entre o maior valor (99,7%) e o menor valor (99,1%), mas resultou em uma variação de 236,4% entre os valores absolutos de teor de fósforo. Apesar dessa grande variação, o valor máximo de teor de fósforo encontrado no óleo ultrafiltrado foi de 7,4 mg.kg<sup>-1</sup>. Experimento em escala de planta piloto de processo por membrana cerâmica que reduziu 800 mg.kg<sup>-1</sup> de fósforo em um óleo de soja bruto inicial a níveis inferiores a 7,4 mg.kg<sup>-1</sup> no óleo permeado como os dados obtidos neste trabalho são inexistentes até o momento. O fluxo de permeado apresentou uma variação máxima de 88,3% entre as corridas, acarretando na variação de 88,7% do tempo de ultrafiltração. O menor valor de fluxo de permeado foi de

21,5 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, resultado da corrida que utilizou a menor pressão transmembrana (1 bar e 3,4 m/s), acarretando também no óleo permeado com o maior teor de fósforo entre as corridas.

A corrida que forneceu o óleo ultrafiltrado com menor teor de fósforo, isto é, o maior coeficiente de retenção (99,7%) foi a que forneceu também o maior fluxo de permeado (40,5 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>), corrida que utilizou 3,4 m/s de velocidade tangencial e 2 bar de pressão transmembrana. O resultado atende plenamente às necessidades industriais para substituição do processo de degomagem convencional.

O delineamento estatístico com superfície de resposta utilizando um planejamento fatorial completo da ordem 2<sup>2</sup> (níveis +1 e -1), dois pontos axiais (níveis - $\alpha$  e + $\alpha$ ), e três pontos centrais (nível zero), com 2 variáveis independentes confirmou estatisticamente, com nível de significância maior que 95%, que somente a pressão transmembrana possui influência sobre as variáveis dependentes, teor de fósforo do permeado e fluxo de permeado.

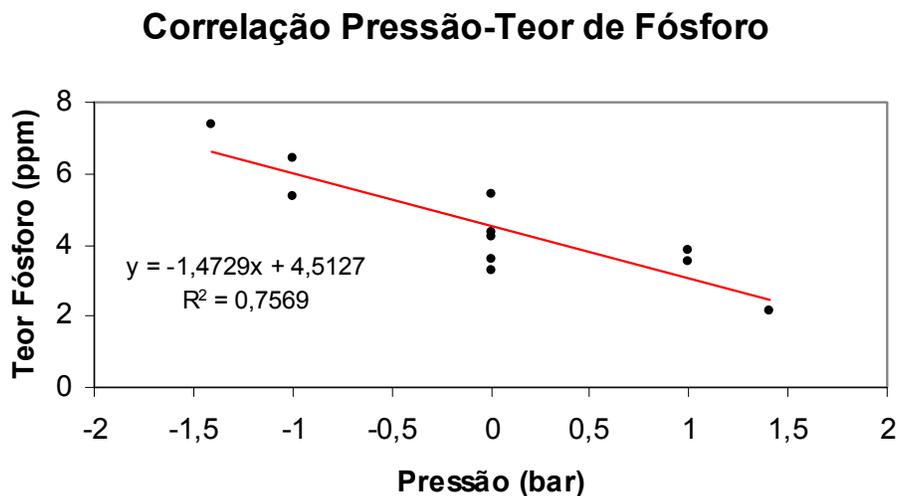
Nota-se pelas Tabelas 1 e 4 e Tabelas 7 e 10 do Apêndice 1, tabelas dos coeficientes de regressão a 95% de confiança dos modelos codificado e real para o teor de fósforo e fluxo de permeado como respostas respectivamente, que somente a fração linear da pressão transmembrana possui influência sobre o teor de fósforo e o fluxo de permeado proporcionando um modelo linear para suas correlações. Os gráficos de pareto para os modelos codificado e real do teor de fósforo e fluxo de permeado como respostas apresentados nas Figuras 1 e 4 e Figuras 7 e 10 do Apêndice 1 respectivamente exibem mais claramente esse resultado, que simplifica também a recomendação de aplicação de tecnologia.

As Tabelas 2 e 3 do Apêndice 1 e a são as tabelas ANOVA, fornecidas e calculadas com base no Statistica para o teor de fósforo do permeado como variável dependente, respectivamente. Verifica-se que o ajuste de 0,76 do R<sup>2</sup>

mostrado na Tabela 2 do Apêndice 1 não é um valor alto mas bom para o modelo, considerando-se que a tecnologia de membranas possui variáveis de processo muito difíceis de serem mensuradas e descritas.

Segundo a Tabela 3 do Apêndice 1 o  $F_{Cal}$  da regressão é 5,47 vezes maior do que o  $F_{Tab}$  e o  $F_{Tab}$  da falta de ajuste é 6,56 vezes maior do que o  $F_{Cal}$ . Para a validação do modelo a relação entre o  $F_{Cal}$  e o  $F_{Tab}$  para a regressão deve ser maior do que 3 e para a falta de ajuste deve ser inferior a 1. Dessa forma, verifica-se que os valores de 5,47 e 0,15 para as relações descritas respectivamente são capazes de validar o modelo codificado do teor de fósforo como variável dependente, sendo esse estatisticamente significativo a 95% de confiança.

A Figura 3 do Apêndice 1 mostra a superfície de resposta para o teor de fósforo do permeado como variável dependente e a Figura 13 apresenta a correlação entre a pressão transmembrana e teor de fósforo do permeado, assim como a equação da regressão linear.



**Figura 13.** Gráfico de correlação entre teor de fósforo do permeado e pressão transmembrana codificada.

Verifica-se que maiores valores de pressão são desejáveis para menores valores de teor de fósforo, condição esta altamente desejável industrialmente. O modelo de regressão encontrado para teor de fósforo codificado foi:

$$\text{Teor}_{\text{PC}} = -1,4729 \cdot P_{\text{TC}} + 4,5127 \quad (\text{Equação 9})$$

onde  $P_{\text{TC}}$  corresponde à pressão transmembrana codificada.

A Figura 2 do Apêndice 1 e a Tabela 23 apresentam as diferenças entre os valores preditos pelo modelo e os valores reais do teor de fósforo do permeado, verificando-se que as maiores diferenças se encontram nos pontos centrais.

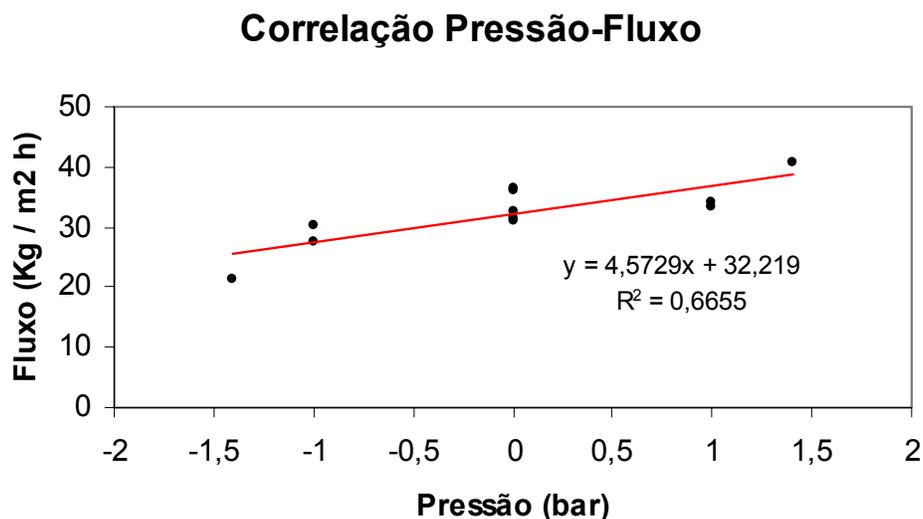
**Tabela 23.** Diferença entre o valor real e o valor do modelo para o teor de fósforo codificado.

Variável 1 (Velocidade)	Variável 2 (Pressão)	Fósforo Predito (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fósforo Real (mg.kg <sup>-1</sup> )	Variação (%)
-1	-1	6,0	6,4	-6%
+1	-1	6,0	5,3	13%
-1	+1	3,0	3,5	-14%
+1	+1	3,0	3,8	-21%
-α (-1,41)	0	4,5	4,4	2%
+α (+1,41)	0	4,5	5,4	-17%
0	-α (-1,41)	6,6	7,4	-11%
0	+α (+1,41)	2,4	2,2	9%
0	0	4,5	3,6	25%
0	0	4,5	3,3	36%
0	0	4,5	4,2	7%

As Tabelas 5 e 6 do Apêndice 1 são as tabelas ANOVA, fornecidas pelo Statistica e calculadas com base no Statistica para o fluxo de permeado como variável dependente do modelo codificado, respectivamente. Verifica-se que o ajuste de 0,66 do  $R^2$  não é um valor bom mas de validação do modelo.

Segundo a Tabela 6 do Apêndice 1 o  $F_{Cal}$  da regressão é 3,5 vezes maior do que o  $F_{Tab}$  e o  $F_{Tab}$  da falta de ajuste é 15,85 vezes maior do que o  $F_{Cal}$ . Verifica-se que os valores de 3,50 e 0,06 para as relações descritas respectivamente são capazes de validar o modelo codificado do fluxo de permeado como variável dependente, sendo esse estatisticamente significativo a 95% de confiança.

A Figura 6 do Apêndice 1 mostra a superfície de resposta para o fluxo de permeado como variável dependente e a Figura 14 apresenta a correlação entre a pressão transmembrana e fluxo de permeado, assim como a equação da regressão linear.



**Figura 14.** Gráfico de correlação entre a pressão transmembrana codificada e o fluxo permeado.

Verifica-se que maiores valores de pressão são desejáveis para maiores valores de fluxo. O modelo de regressão encontrado para o fluxo de permeado codificado foi:

$$\text{Fluxo}_C = 4,5729 \cdot P_{TC} + 32,219 \quad (\text{Equação 10})$$

onde  $P_{TC}$  corresponde à pressão transmembrana codificada.

A Figura 5 do Apêndice 1 e a Tabela 24 apresentam as diferenças de valor entre os valores preditos pelo modelo e os reais, verifica-se que o modelo se ajusta bem para a faixa estudada, melhor do que o modelo codificado de ajuste encontrado para o teor de fósforo como resposta .

**Tabela 24.** Diferença entre o valor real e o valor do modelo para o fluxo de permeado codificado.

Variável 1 (Velocidade)	Variável 2 (Pressão)	Fluxo Predito ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Fluxo Real ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Varição (%)
-1	-1	27,6	27,6	0%
1	-1	27,6	30,2	-9%
-1	1	36,8	34,3	7%
1	1	36,8	33,2	11%
-1,41	0	32,2	32,5	-1%
1,41	0	32,2	36,6	-12%
0	$-\alpha$ (-1,41)	25,8	21,5	20%
0	$+\alpha$ (+1,41)	38,7	40,5	-4%
0	0	32,2	30,8	5%
0	0	32,2	31,3	3%
0	0	32,2	35,9	-10%

Foi realizado o mesmo estudo anterior para os modelos reais. Verifica-se que os modelos reais possuem valores de ajuste e  $R^2$  melhores do que os modelos codificados.

A Tabela 25 apresenta os dados detalhados de cada corrida efetuada com as condições utilizadas reais e respostas obtidas, retenção de fósforo e o fluxo de permeado.

**Tabela 25.** Descrição das 11 corridas quanto aos parâmetros reais utilizados e resultados obtidos, FC=3,2 e  $800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de teor de fósforo inicial.

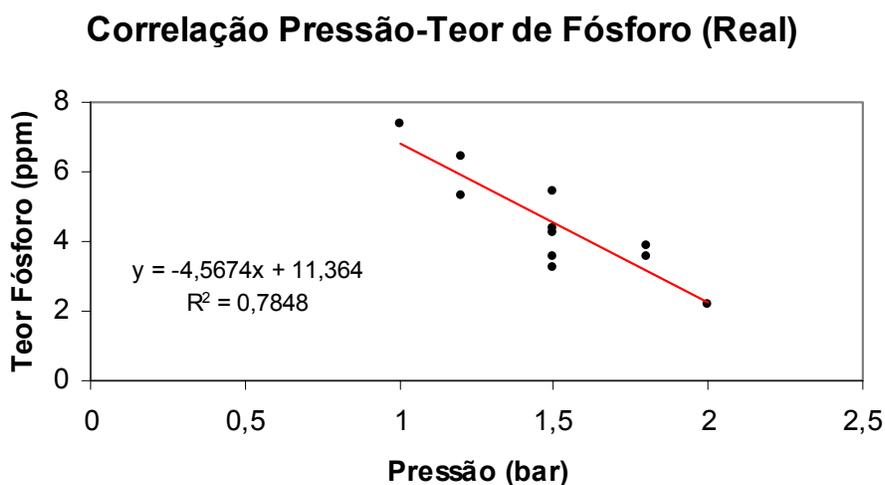
Velocidade (m/s)	Pressão (bar)	Fósforo ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	CR (%)	Fluxo ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Tempo de Ultrafiltração (min)
3,1	1,2	6,4	99,2	27,6	110,0
3,7	1,2	5,3	99,3	30,2	100,5
3,1	1,8	3,5	99,6	34,3	88,5
3,7	1,8	3,8	99,5	33,2	91,5
2,9	1,5	4,4	99,4	32,5	93,5
3,9	1,5	5,4	99,3	36,6	83,0
3,4	1,0	7,4	99,1	21,5	141,5
3,4	2,0	2,2	99,7	40,5	75,0
3,4	1,5	3,6	99,5	30,8	98,5
3,4	1,5	3,3	99,6	31,3	97,0
3,4	1,5	4,2	99,5	35,9	84,5

As Tabelas 8 e 9 do Apêndice 1 são as tabelas ANOVA, fornecidas pelo Statistica e calculadas com base no Statistica para o teor de fósforo como variável

dependente, respectivamente. Verifica-se que o ajuste de 0,78 do  $R^2$  é melhor do que o modelo codificado.

Segundo a Tabela 9 do Apêndice 1 o  $F_{Cal}$  da regressão é 6,41 vezes maior do que o  $F_{Tab}$  e o  $F_{Tab}$  da falta de ajuste é 7,50 vezes maior do que o  $F_{Cal}$ . Verifica-se que os valores de 6,41 e 0,13 para as relações descritas respectivamente são capazes de validar o modelo real do teor de fósforo como variável dependente, sendo esse estatisticamente significativo a 95% de confiança. Esse modelo possui tanto um valor de regressão melhor quanto uma falta de ajuste menor do que o modelo codificado.

A Figura 9 do Apêndice 1 mostra a superfície de resposta para o teor de fósforo do permeado como variável dependente e a Figura 15 apresenta a correlação entre a pressão transmembrana e teor de fósforo do permeado, assim como a equação da regressão linear.



**Figura 15.** Gráfico de correlação entre a pressão transmembrana real e o teor de fósforo do permeado.

O modelo de regressão encontrado para o teor de fósforo real foi:

$$\text{Teor}_{\text{PR}} = -4,5674 \cdot P_{\text{TR}} + 11,364 \quad (\text{Equação 11})$$

onde  $P_{\text{TR}}$  corresponde à pressão transmembrana real.

A Figura 8 do Apêndice 1 e a Tabela 26 apresentam as diferenças de valor entre os valores preditos pelo modelo e os reais, verifica-se que o modelo real se ajusta bem para a faixa estudada. O modelo real do teor de fósforo possui um ajuste melhor do que o modelo codificado com valores mais próximos aos valores reais como pode ser visto comparando-se as tabelas 23 e 26.

**Tabela 26.** Diferença entre o valor real e o valor do modelo para o teor de fósforo real.

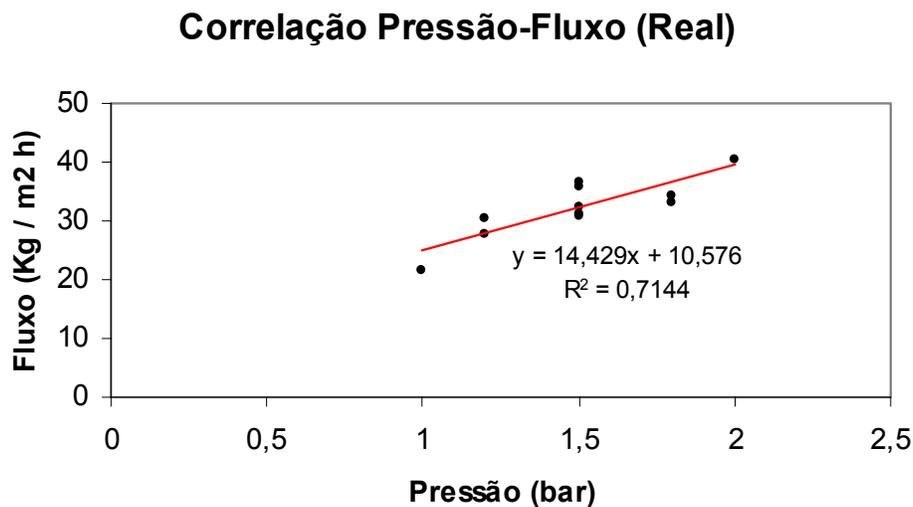
Velocidade (m/s)	Pressão (bar)	Fósforo Predito (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fósforo Real (mg.kg <sup>-1</sup> )	Variação (%)
3,1	1,2	5,9	6,4	-8%
3,7	1,2	5,9	5,3	11%
3,1	1,8	3,1	3,5	-11%
3,7	1,8	3,1	3,8	-18%
2,9	1,5	4,5	4,4	2%
3,9	1,5	4,5	5,4	-17%
3,4	1,0	6,8	7,4	-8%
3,4	2,0	2,2	2,2	0%
3,4	1,5	4,5	3,6	25%
3,4	1,5	4,5	3,3	36%
3,4	1,5	4,5	4,2	7%

As Tabelas 11 e 12 do Apêndice 1 são as tabelas ANOVA, fornecidas pelo Statistica e calculadas com base no Statistica para o fluxo de permeado como

variável dependente, respectivamente. Verifica-se que o ajuste de 0,71 do  $R^2$  é também um valor melhor do que o modelo codificado.

Segundo a Tabela 12 do Apêndice 1 o  $F_{Cal}$  da regressão é 4,39 vezes maior do que o  $F_{Tab}$  e o  $F_{Tab}$  da falta de ajuste é 19,34 vezes maior do que o  $F_{Cal}$ . Verifica-se que os valores de 4,39 e 0,05 para as relações descritas respectivamente são capazes de validar o modelo real do fluxo de permeado como variável dependente, sendo esse estatisticamente significativo a 95% de confiança. Esse modelo possui tanto um valor de regressão melhor quanto uma falta de ajuste menor do que o modelo codificado.

A Figura 12 do Apêndice 1 mostra a superfície de resposta para modelo do fluxo de permeado real como variável dependente e a Figura 16 apresenta a correlação entre a pressão transmembrana e fluxo de permeado, assim como a equação da regressão linear.



**Figura 16.** Gráfico de correlação entre a pressão transmembrana real e o fluxo de permeado.

O modelo de regressão encontrado para o fluxo de permeado real foi:

$$\text{Fluxo}_R = 14,429 \cdot P_{TR} + 10,576 \quad (\text{Equação 12})$$

onde  $P_{TR}$  corresponde à pressão transmembrana real.

A Figura 11 do Apêndice 1 e a Tabela 27 apresentam as diferenças de valor entre os valores preditos pelo modelo e os reais, verifica-se que o modelo real se ajusta bem para a faixa estudada. O modelo real do fluxo de permeado possui um ajuste melhor do que o modelo codificado com valores mais próximos aos valores reais como pode ser visto comparando-se as tabelas 24 e 27.

**Tabela 27.** Diferença entre o valor real e o valor do modelo para o fluxo de permeado real.

Velocidade (m/s)	Pressão (bar)	Fluxo Predito (kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Fluxo Real (kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Variação (%)
3,1	1,2	27,9	27,6	1%
3,7	1,2	27,9	30,2	-8%
3,1	1,8	36,5	34,3	6%
3,7	1,8	36,5	33,2	10%
2,9	1,5	32,2	32,5	-1%
3,9	1,5	32,2	36,6	-12%
3,4	1,0	25,0	21,5	16%
3,4	2,0	39,4	40,5	-3%
3,4	1,5	32,2	30,8	5%
3,4	1,5	32,2	31,3	3%
3,4	1,5	32,2	35,9	-10%

## 6. CONCLUSÃO

Processamento de miscela de óleo de soja por membranas se mostra diferente dos processos de líquidos convencionais que utilizam a água como solvente principal tanto no processo quanto na limpeza. Dessa forma, a metodologia de condicionamento da membrana cerâmica de alumina utilizando água, álcool e hexano mostrou-se fundamental para a viabilização do processo, resultando em fluxo de hexano de até  $215 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , a  $3,4 \text{ m/s}$  de velocidade tangencial e  $1 \text{ bar}$  de pressão transmembrana. Após o condicionamento, foi possível a ultrafiltração de miscela de óleo de soja e hexano ( $32\% \text{ p/p}$ ) a partir de óleo bruto com  $800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de fósforo.

O desenvolvimento do procedimento de limpeza por hexano, conforme metodologia apresentada, mostrou-se rápida, segura e eficiente. O valor de fluxo padrão foi obtido com um único ciclo de limpeza de cerca de 1 hora. Esta metodologia foi fundamental e essencial para a viabilidade tanto do projeto quanto para estudos ou utilizações futuras da tecnologia na área de óleos pois dispensa a necessidade de outros reagentes químicos de limpeza, não necessita da utilização de água, dispensando exigência e perda de tempo com processos rotineiros de condicionamento e pelo fato de utilizar justamente o solvente de extração do óleo apresentando vantagens logísticas, de compatibilidade e adaptação da tecnologia no processo convencional.

A membrana cerâmica com poro de  $0,01 \mu\text{m}$  utilizada apresentou excelente retenção das micelas de fosfolípidios, com valores de até  $99,7\%$  e valores de fósforo de  $2,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , valores esses não encontrados na literatura para processos de degomagem por membranas cerâmicas em escala piloto. O óleo degomado apresenta ainda diminuição dos teores de ácidos graxos livres, clorofila e valor de cor o que é muito bom para os processos subsequentes do refino.

O planejamento experimental utilizado demonstrou que somente a pressão transmembrana influencia nas variáveis dependentes, que são o teor de fósforo e fluxo de permeado. Verificou-se uma clara relação entre o aumento de valores de pressão transmembrana e a obtenção de baixos valores de teor de fósforo e altos valores de fluxo de permeado. O modelo de ajuste real para o teor de fósforo e para o fluxo de permeado foi melhor do que o codificado, fornecendo valores próximos aos de processo. Todas as conclusões foram obtidas através do Statistica e com nível de significância a 95%.

Esse processo resultou em baixíssimo teor de fósforo ( $2,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e razoável fluxo de permeado ( $40,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ). São valores muito atrativos do ponto de vista industrial, uma vez que a etapa de limpeza também foi bastante efetiva e confiável.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatística mensal – soja e derivados – 2003/2004**. Disponível em: <<http://www.abiove.com.br/abiov.html>>. Acesso em: 12out.2003.

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatística mensal – soja e derivados – 2004/2005**. Disponível em: <<http://www.abiove.com.br/abiov.html>>. Acesso em: 7set.2004.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W. **Otimização da metodologia da AOCS (Ca 12-55) para determinação do conteúdo de fósforo em óleos**. In: Latin América Congress and Exhibit on fats and oil processing, VI, 1995. Campinas, SP, Brasil. Proceedings, p.211 a 215.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. 3ed., Washington, 1993.

ASBRIDGE, D.D. Soybean vs. Other Vegetable Oils as a Source of Edible Oil Products. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.1-8, 1995.

BELITZ, H.D.; GROSCHE, W. Grasas y aceites comestibles. In: **Química de los alimentos**. Ed. Acribia, Zaragoza, Espanha. Cap.14, p.707.

BERNARDINI, E. Batch and continuous solvent extraction. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.53, p.275-283, 1976.

CAMPESTRE. **Óleo de soja**. Disponível em: <<http://www.campestre.ind.br/pg26html>>. Acesso em: 03out.2004.

CARR, R. A. Processing of Oilseeds Crops. In: **Oil crops of the world. Their breeding and utilization**. ROBBELEN, G; DOWNEY, RS. K; ASHRI, A. McGraw-Hill, p. 226-259, 1989.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publ. Co., Illinois, 1998. 526p.

CODEx ALIMENTARIUS COMMISSION JOINT WHO/FAO. "Standard for named vegetable oils" e "Standard for fats and oils not covered by individual standards". Alinorm 99/17. Rome, 1999.

CUPERUS, F.P.; NIJHUIS, H.H. Applications of membrane technology to food processing. **Trends in Food Science & Technology**. v.7, p.277-282, 1993.

DALL'AGNOL, A. **Current status of soybean production and utilization in Brazil**. In: 6° WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Abstracts. Editado por Moscardi, F. *et al.*, Londrina, 2004

DENISE, J. **Oils and Fats Manual** – A Comprehensive Treatise: properties, production and applications. v.2. Ed. KALESKIND, A. Lavoisier Publishing. Paris, 1996, 572p.

ERICKSON, D.R. Overview of Modern Soybean Processing and Links Between Processes. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.56-64, 1995a.

ERICKSON, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.174-183, 1995b.

ERICKSON, D.R. Neutralization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.184-202, 1995c.

FRIEDLANDER, H. Z. & RICKES, R. N. Membrane Separation Processes. **Chemical Engineering**. v 73, p. 111-6, 1966.

GUNSTONE, F.D. **Lipids in Food Chemistry: Biochemistry and Technology**. S.1: Pergamon International Library, 1983.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.B. **The Lipid Handbook**. Second edition. Chapman & Hall, London, 1994.

HASEGAWA, F. **Microfiltração e ultrafiltração aplicadas ao processamento de óleo de milho**. Campinas, 2000. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

HATJE, G. World importance of oils crops and their products. In: **Oils crops of the world: their breeding and utilization**. Mc Graw Hill, 1989. p.6-8.

HWANG, S.T.; KAMMERMEYER, K. **Membranes in Separations**. New York: Wiley-Interscience, 1975. Apud: **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**, Lancaster, p.1, 1998.

HAWLEY, G.G. **Condensed Chemical Dictionary**. New York: Litton Educational Publishing, Inc, 5<sup>th</sup>ed. 1977. 957p.

HODGSON, A. S. Refining and Bleaching. In: **Bailey's industrial oil and fat products** – Edible Oil & Fat Products: Oil and Oilseeds. Fifth edition. Ed. HUI, Y. H. New York: John Wiley and Sons, v.4, p.157-212, 1996.

HOFFMAN, G. **The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products**. Academic Press, San Diego, CA, 1989.

HUI, Y. H. Edible Oil and fat products: general applications. **Bailey's industrial oil and fat products**. Fifth edition. New York: John Wiley and Sons, 1996, v.1, cap. 10, p.311-395.

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.64, n.9, p.244-250, 1987.

JOHNSON, L.A. Theoretical, comparative and historical analyses of alternative technologies for oilseeds extraction. In: WAN, P.J.; WAKELYN, P.J. **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997, p.4-47.

JOHNSON, L. A. Recovery, refining, converting and stabilizing edible fats and oils. In: AKOH, C. C.; MIND, D. B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. First edition. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998, cap.8, p.181-228.

KALE, V.; KATIKANENI, S. P. R.; CHERYAN, M. Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membrane technology. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v. 76, n.6, p.723-727, 1999.

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

KOSEOGLU, S. S.; RHEE, K.C.; LUSAS E.W. Membrane Processing of Crude Vegetable Oils: Laboratory Scale Membrane Degumming, Refining and Bleaching. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, p.182-188, 1989.

KUMAR, K. N.; BHOWMICK, N. **Separation of fatty acids/triacylglycerols by membrane**. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.73, n.3, p.399-401, 1996.

LAKSHMINARAYANAI, N. **Equations of Membrane Biophysics**. New York: Academic Press, 1975. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Lancaster, p.1, 1998.

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

LIU, K. Expanding soybean food utilization. **Food Technology**. Chicago, v.54, n.7, p.46-58, 2000.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Agronegócio**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 12out.2004.

MOURA, J.M.L.N. **Degomagem de óleo de soja bruto através de ultrafiltração**. Campinas, 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

NORRIS, F. A. Refining and bleaching. In: Swern, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. 4<sup>th</sup>. Ed. New York: John Wiley and Sons, 1982, v.2, cap. 4, p.253-314.

O'BRIEN, R. D. Fats and Oils Processing. In: **Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications**, Lancaster, Pennsylvania, p.47-175, 1998.

OCHOA, N. *et al.* Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**. v.22-23, p.417-422, 2001.

PAGLIERO, C. *et al.* Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.78, n.8, p.793 -796, 2001.

PAGLIERO, C. *et al.* **Aplicación de membranas para el desgomado de aceite crudo de soja y girasol**. In: 4 °CONGRESSO IBERO- AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS. Florianópolis, SC, Brasil. Resumos, p.51. Editado por Petrus, J.C.C.; Porto, L.M. e Laurindo, J.B. Florianópolis, SC, 2003.

PERKINS, E. G. Composition of soybeans and Soybeans Products. In: **Practical Handbook of Soybean processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p. 9-28, 1995a.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de sucos de frutas**. Campinas, 1997. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RAMAN, L.P.; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology. **Fett/Lipid**. Leinfelden, v.98, p.10-14, 1996.

- REDY, K. K. & NAKAJIMA, M. Membrane decolorization of crude oil. **Int. Congr. Memb. Proc.**Yokohama, Japan. 1996. paper 894.
- RENNER, E.; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A. ed. **Application of ultrafiltration in the industry**. London, elsevier Science. Cap. 2, p.7-29, 1991.
- SHAHIDI,F. **Soybean as a multiple source of biomolecules in food and health products**. In: 6° WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE.Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Abstracts. Editado por Moscardi, F. *et al.* , Londrina, 2004
- SIPOS, E. F., SZUHAJ, B. F. Lecithins. In: **Bailey's industrial oil and fat products** – Edible Oil & Fat Products: Oil and Oilseeds. Fifth edition. Ed. HUI, Y. H. New York: John Wiley and Sons, v.1, p.311-396, 1996a.
- SIPOS, E. F., SZUHAJ, B. F. Soybean Oil. In: **Bailey's industrial oil and fat products** – Edible Oil & Fat Products: Oil and Oilseeds. Fifth edition. Ed. HUI, Y. H. New York: John Wiley and Sons, v.2, p.497-602, 1996b.
- SNAPE, J.B.; NAKAJIMA, M. **Processing of agricultural fats and oils using membrane technology**. Journal of Food Engineering. Essex, v.30, p.1-41, 1996.
- SOARES, M.S. **Processamento de óleo de soja utilizando ultrafiltração em miscela na etapa de degomagem e na obtenção de lecitina**. Campinas, 2004. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- SOUZA, M.P. **Degomagem de miscela de óleo de milho por ultrafiltração**. Campinas, 2004. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- STATISTICA for windows StatSoft, Inc. (1995). [Computer programmer manual]. Tulsa, OK: StatSoft, inc., 2325 East 13<sup>th</sup> Street, Tulsa, OK 74104, (918) 583-4149.
- SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M. **Membrane degumming of crude soybean and rapessed oils**. Journal of American Oil Chemists' Society. Champaign, v.74, n.8, p.971 -975, 1997.
- SUBRAMANIAN, R. *et al.* Evaluation of Surfactant- Aided Degumming of Vegetable Oils by Membrane Technology. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, vol. 76, n.10, p.1247-1256, 1999.
- SHUKLA, R.; CHERYAN, M. Performance of ultrafiltration membranes in ethanol – water solutions: effect of membrane conditioning. **Journal of Membrane Science**. v.198, p.75- 85, 2002.

TANDY, D.C. Clarification. In: Wan, P.J. **Introduction to fats and oils technology**. 2ed. Champaign, IL: AOCS Press, p.59-84, 1992.

USDA., 2004. **Foreign Agricultural Service**. Disponível em: < <http://www.usda.gov>>. Acesso em: 02out.2004.

WIEDERMANN, L.; ERICKSON, D. Soybean oil: modern processing and utilization . **Inform**. Champaign, v.2, n.3, 1991.

WOERFEL, J. B. Extraction. In: **Practical Handbook of Soybean processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p. 65-92, 1995.

WU, J.C.S; LEE, E.H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**. v.154, p.251-259, 1999

## APÊNDICE 1

**Tabela 1.** Coeficientes de regressão do teor de fósforo como variável dependente do modelo codificado fornecido pelo Statistica.

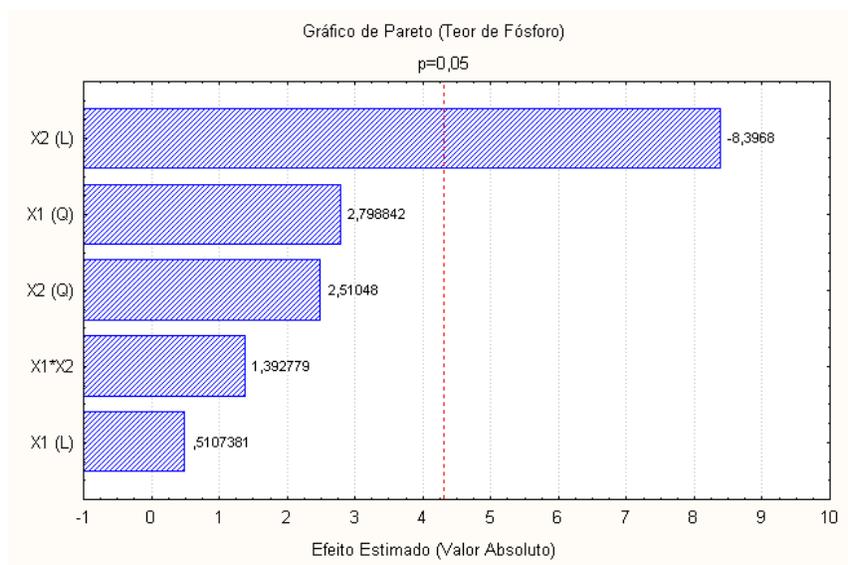
Coeficientes de Regressão; Var.:VAR3; R <sup>2</sup> =0,75693; Ajuste:0,72992						
2 fatores, 1 Bloco, 11 Corridas; MS Erro Puro=0,2454333						DV: VAR3
	Coeficiente Regressão	Erro Padrão Erro Puro	t (2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Inter/Principais	4,512727	0,149372	30,21125	0,001094	3,87003	5,155425
(2)VAR2(L)	-1,47293	0,175416	-8,3968	0,013888	-2,22769	-0,71818

**Tabela 2.** Tabela Anova do teor de fósforo como variável dependente do modelo codificado fornecido pelo Statistica.

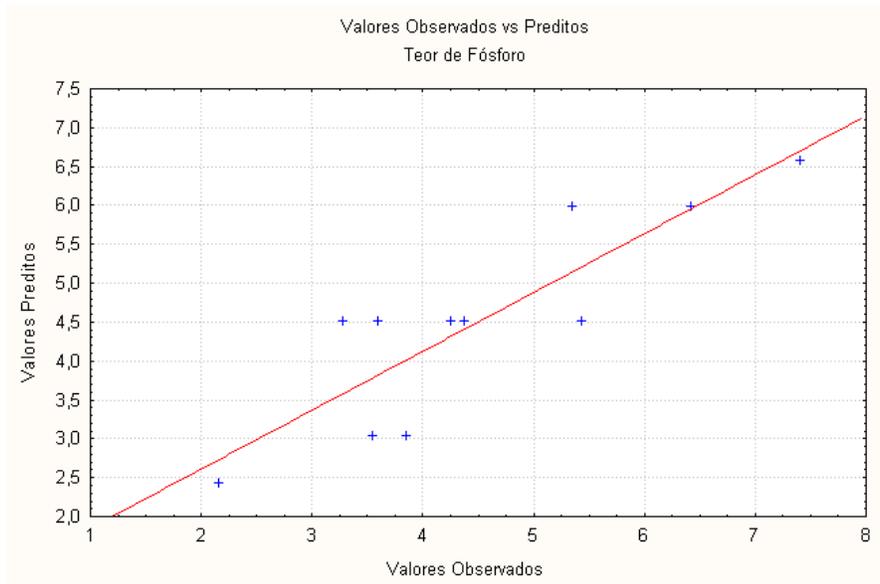
ANOVA; Var.:VAR3; R <sup>2</sup> =0,75693; Ajuste:0,72992					
2 fatores, 1 Bloco, 11 Corridas; MS Erro Puro=0,2454333					
DV: VAR3	SS	df	MS	F	p
(2)VAR2(L)	17,30459	1	17,30459	70,50629	0,013888
Falta de Ajuste	5,066158	7	0,723737	2,948812	0,276519
Erro Puro	0,490867	2	0,245433		
SS Total	22,86162	10			

**Tabela 3.** Tabela Anova do teor de fósforo como variável dependente do modelo codificado.

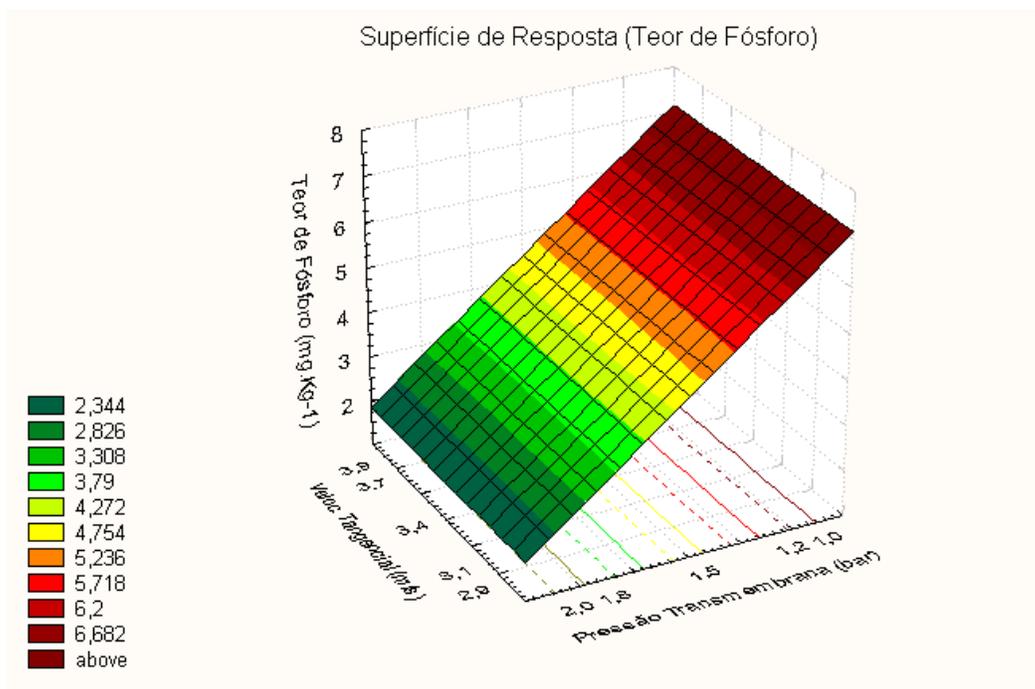
	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Regressão	17,30459	1	17,30459	28,02603	5,12	5,47
Resíduos	5,557024	9	0,617447			
Falta de Ajuste	5,066158	7	0,723737	2,948812	19,35	0,15
Erro Puro	0,490867	2	0,245433			
Total	22,86162	10				



**Figura 1.** Gráfico de Pareto dos efeitos significativos do teor de fósforo codificado a 95% de confiança.



**Figura 2.** Gráfico de valores observados versus valores preditos do teor de fósforo codificado a 95% de confiança.



**Figura 3.** Superfície de resposta do teor de fósforo codificado a 95% de confiança.

**Tabela 4.** Coeficientes de regressão do fluxo de permeado como variável dependente do modelo codificado fornecido pelo Statistica.

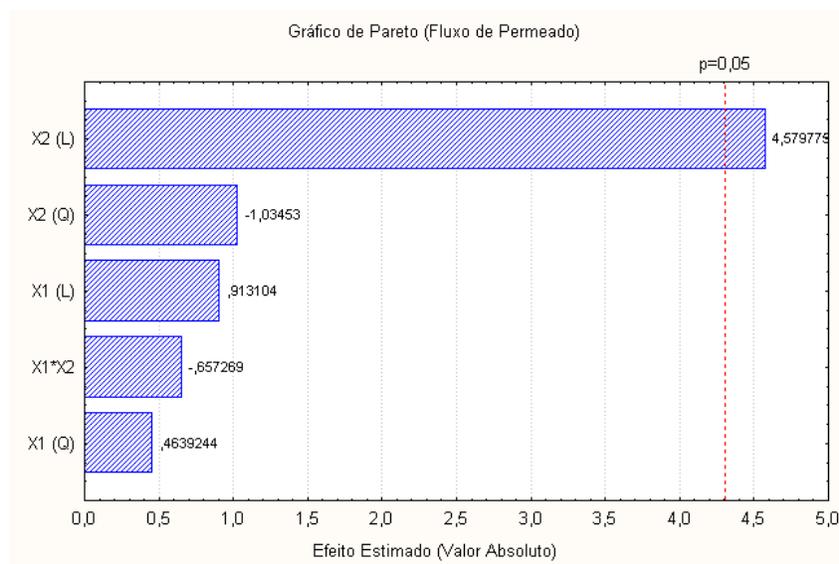
Coeficiente de Regressão; Var.:VAR4; R <sup>2</sup> =0,66548; Ajuste:0,62831						
2 fatores, 1 Bloco, 11 Corridas; MS Erro Puro=7,952409						DV: VAR4
	Coeficiente Regressão	Erro Padrão Erro Puro	t (2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Inter/Principais	32,21945	0,850262	37,89354	0,000696	28,56107	35,87784
(2)VAR2(L)	4,572939	0,998508	4,579775	0,044518	0,276708	8,869171

**Tabela 5.** Tabela Anova do fluxo de permeado como variável dependente do modelo codificado fornecido pelo Statística.

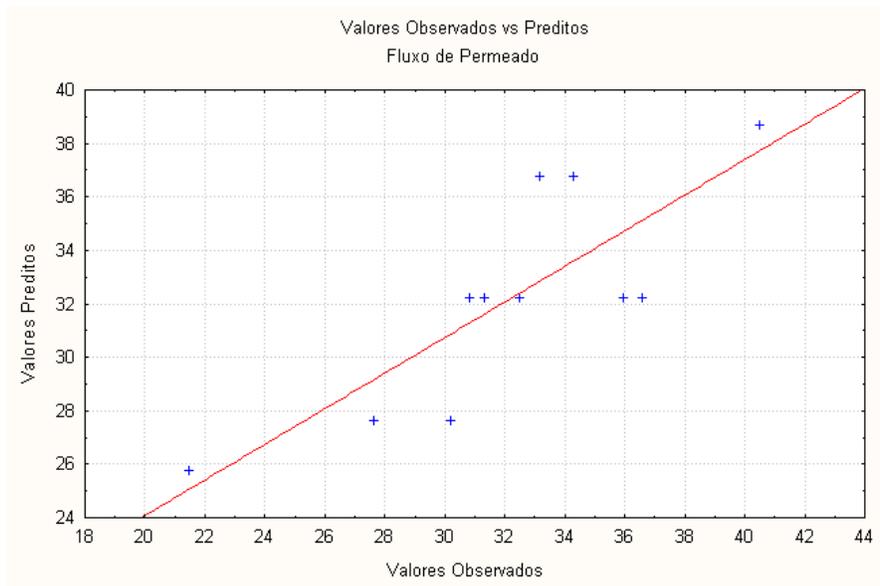
ANOVA; Var.:VAR4; R <sup>2</sup> =0,66548; Ajuste:0,62831					
2 fatores, 1 Bloco, 11 Corridas; MS Erro Puro =7,952409					
DV: VAR4	SS	df	MS	F	p
(2)VAR2(L)	166,7965	1	166,7965	20,97434	0,044518
Falta de Ajuste	67,93861	7	9,705516	1,22045	0,521076
Erro Puro	15,90482	2	7,952409		
SS Total	250,6399	10			

**Tabela 6.** Tabela Anova do fluxo de permeado como variável dependente do modelo codificado.

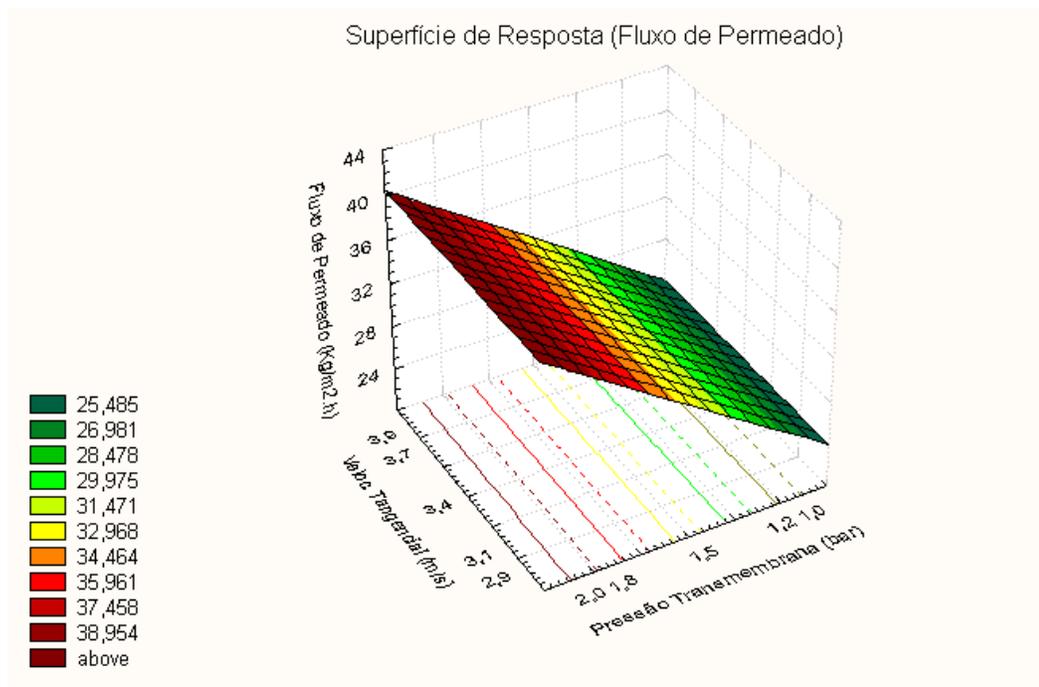
	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F<sub>cal</sub></b>	<b>F<sub>tab</sub></b>	<b>F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub></b>
Regressão	166,7965	1	166,7965	17,90443	5,12	3,50
Resíduos	83,84343	9	9,315937			
Falta de Ajuste	67,93861	7	9,705516	1,22045	19,35	0,06
Erro Puro	15,90482	2	7,952409			
Total	250,6399	10				



**Figura 4.** Gráfico de Pareto dos efeitos significativos do fluxo de permeado codificado a 95% de confiança.



**Figura 5.** Gráfico de valores observados versus valores preditos do fluxo de permeado codificado a 95% de confiança.



**Figura 6.** Superfície de resposta do fluxo de permeado codificado a 95% de confiança.

**Tabela 7.** Coeficientes de regressão do teor de fósforo como variável dependente do modelo real fornecido pelo Statística.

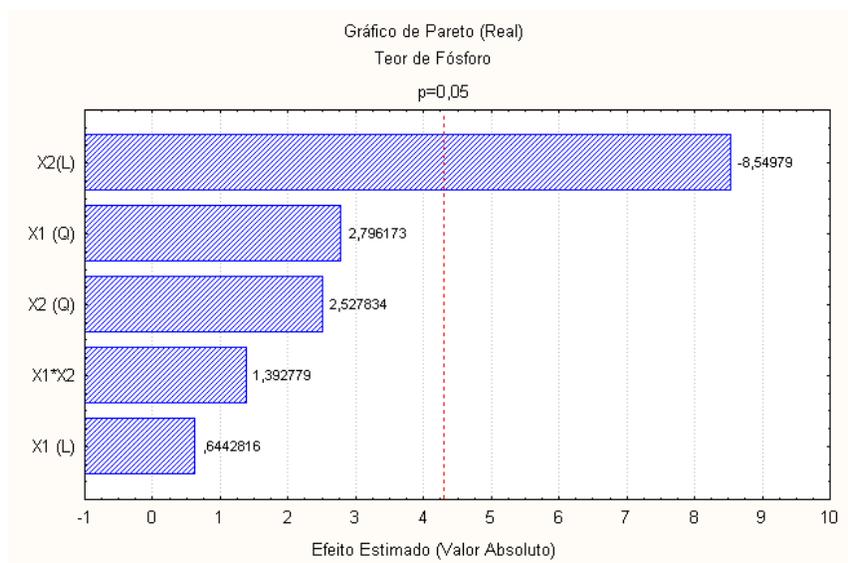
Coeficiente de Regressão; Var.:VAR3; R <sup>2</sup> =0,78476; Ajuste:0,76085						
2 fatores, 1 Bloco, 11 Corridas; MS Erro Puro=0,2454333						DV: VAR3
	Coeficiente Regressão	Erro Padrão Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Mean/Interc.	11,36389	0,815128	13,94123	0,005106	7,856676	14,8711
(2)VAR2(L)	-4,56744	0,534217	-8,54979	0,013406	-6,86599	-2,26889

**Tabela 8.** Tabela Anova do teor de fósforo como variável dependente do modelo real fornecida pelo Statística.

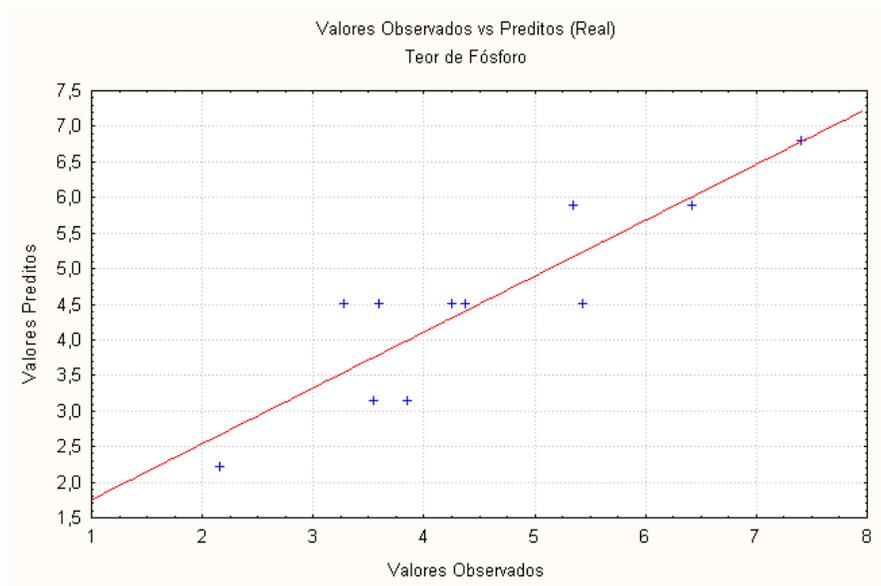
ANOVA; Var.:VAR3; R <sup>2</sup> =0,78476; Ajuste:0,76085					
2 fatores, 1 Bloco, 11 Corridas; MS Erro Puro=0,2454333					
DV: VAR3	SS	df	MS	F	p
(2)VAR2(L)	17,94091	1	17,94091	73,09892	0,013406
Falta de Ajuste	4,42984	7	0,632834	2,578437	0,307752
Erro Puro	0,490867	2	0,245433		
SS Total	22,86162	10			

**Tabela 9.** Tabela Anova do teor de fósforo como variável dependente do modelo real.

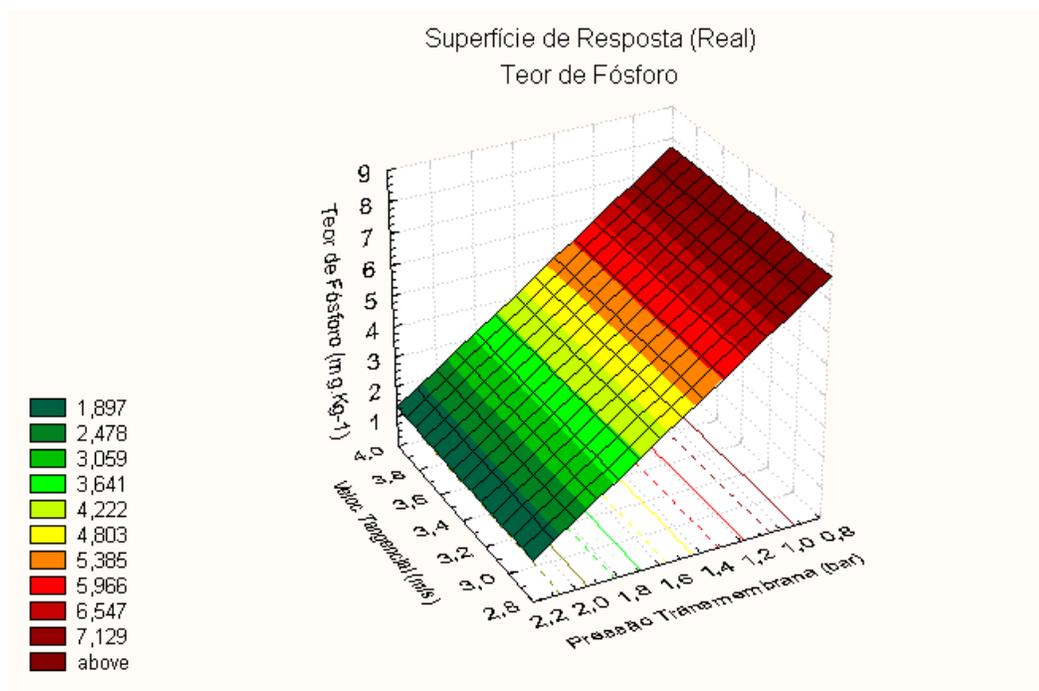
	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Regressão	17,94091	1	17,94091	32,81403	5,12	6,41
Resíduos	4,920707	9	0,546745			
Falta de Ajuste	4,42984	7	0,632834	2,578437	19,35	0,13
Erro Puro	0,490867	2	0,245433			
Total	22,86162	10				



**Figura 7.** Gráfico de Pareto dos efeitos significativos do teor de fósforo real a 95% de confiança.



**Figura 8.** Gráfico de valores observados versus valores preditos do teor de fósforo real a 95% de confiança.



**Figura 9.** Superfície de resposta do teor de fósforo real a 95% de confiança.

**Tabela 10.** Coeficientes de regressão do fluxo de permeado como variável dependente do modelo real fornecido pelo Statistica.

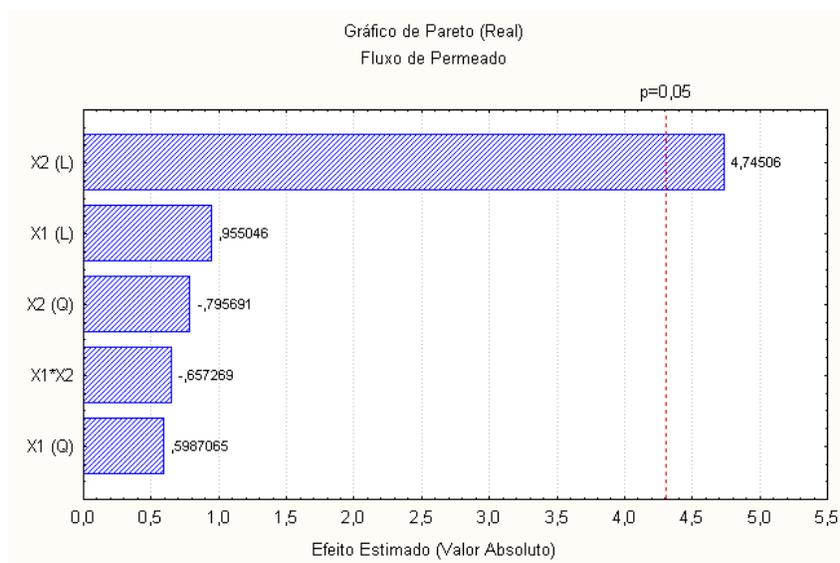
Coeficientes de Regressão; Var.:VAR4; $R^2=0,71438$ ; Ajuste:0,68265						
2 fatores, 1 Bloco, 11 Corridas; MS Erro Puro=7,952409						DV: VAR4
	Coeficiente Regressão	Erro Padrão Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Inter/Principais	10,57568	4,6399	2,27929	0,150273	-9,3882	30,53955
(2)VAR2(L)	14,42919	3,040886	4,74506	0,041658	1,34531	27,51306

**Tabela 11.** Tabela Anova do fluxo de permeado como variável dependente do modelo real fornecido pelo Statística.

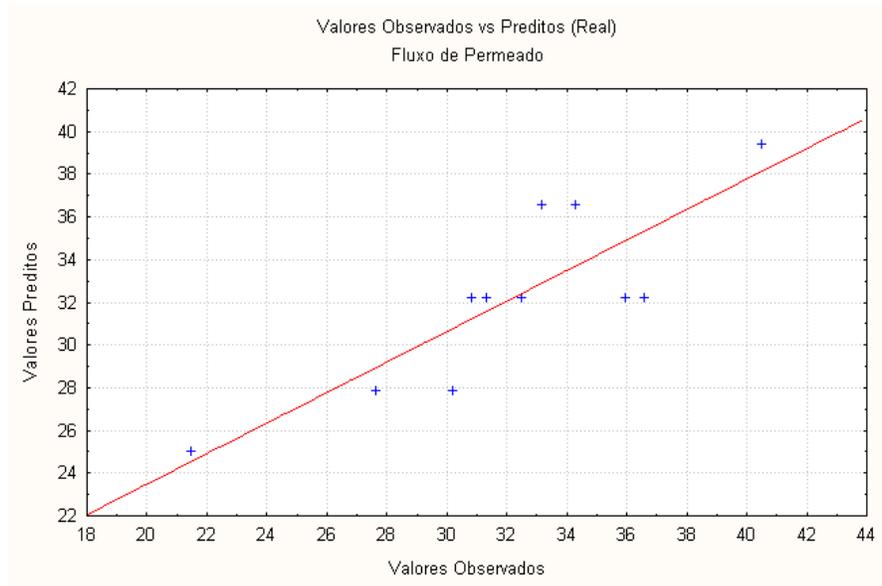
ANOVA; Var.:VAR4; $R^2=0,71438$ ; Ajuste:0,68265					
2 fatores, 1 Bloco, 11 Corridas; MS Erro Puro=7,952409					
DV: VAR4	SS	df	MS	F	p
(2)VAR2(L)	179,0532	1	179,0532	22,51559	0,041658
Falta de Ajuste	55,6819	7	7,954558	1,00027	0,584964
Erro Puro	15,90482	2	7,952409		
SS Total	250,6399	10			

**Tabela 12.** Tabela Anova do fluxo de permeado como variável dependente do modelo real.

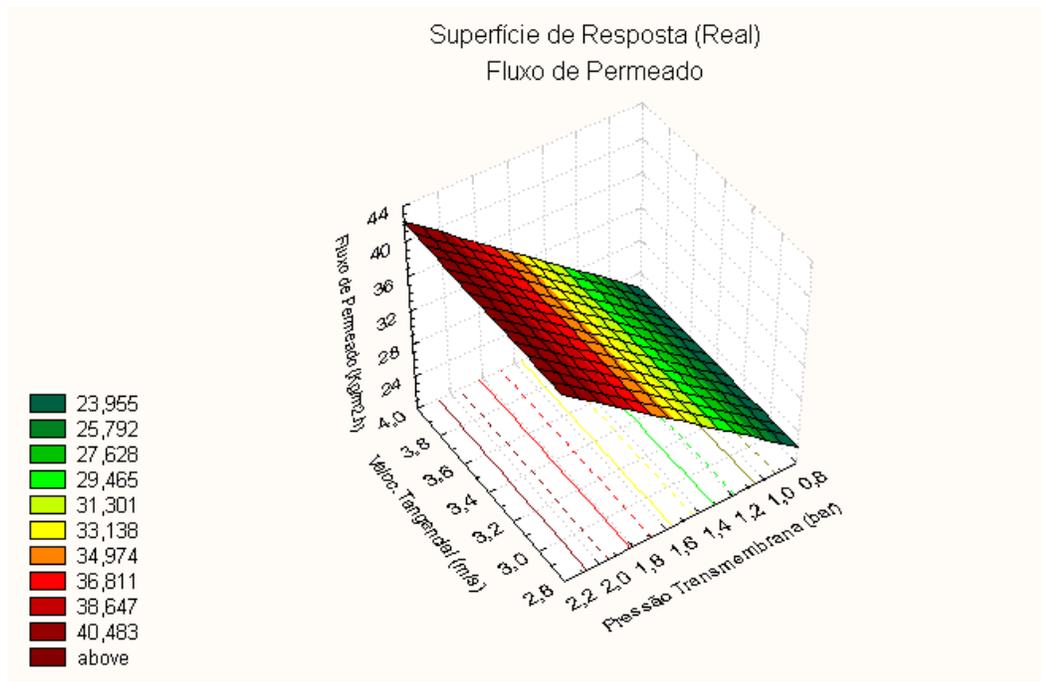
	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Regressão	179,0532	1	179,0532	22,51086	5,12	4,39
Resíduos	71,58672	9	7,95408			
Falta de Ajuste	55,6819	7	7,954558	1,00027	19,35	0,05
Erro Puro	15,90482	2	7,952409			
Total	250,6399	10				



**Figura 10.** Gráfico de Pareto dos efeitos significativos do fluxo de permeado real a 95% de confiança.



**Figura 11.** Gráfico de valores observados versus valores preditos do fluxo de permeado real a 95% de confiança.



**Figura 12.** Superfície de resposta do fluxo de permeado real a 95% de confiança.

## APÊNDICE 2

**Tabela 1.** Fluxos de permeado das duas corridas com fluxos paradoxais.

Tempo (min)	Fluxo Permeado ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	
	(3,4; 1,5)	(3,4; 1,5)
1,0	1,5	0,0
2,0	8,4	0,0
3,0	13,2	0,0
4,0	15,6	6,9
5,0	17,1	12,2
6,0	18,0	16,2
7,0	19,1	18,5
8,0	19,6	20,6
9,0	20,0	22,2
10,0	20,4	23,5
12,0	20,9	25,4
14,0	21,5	26,8
16,0	21,8	27,7
18,0	22,1	28,3
20,0	22,2	28,9
22,0	22,4	29,2
24,0	22,5	29,5
26,0	22,6	29,8
28,0	22,7	30,0
30,0	22,7	30,2
32,0	22,8	30,3

---

34,0	22,9	30,4
36,0	22,9	30,5
38,0	23,0	30,7
40,0	23,1	30,8
42,0	23,1	30,8
44,0	23,1	30,9
46,0	23,2	31,0
48,0	23,3	31,0
50,0	23,3	31,1
52,0	23,3	31,2
54,0	23,4	31,2
56,0	23,5	31,3
58,0	23,5	-
58,5	-	31,3
60,0	23,6	31,3
65,0	23,8	31,4
70,0	23,9	31,4
75,0	24,0	31,4
80,0	24,2	31,4
85,0	24,3	31,4
90,0	24,3	31,4
95,0	24,4	31,3
97,0	-	31,3
100,0	24,5	

105,0	24,5
110,0	24,6
115,0	24,7
120,0	24,7
123,0	24,8

---

**Tabela 2.** Fluxos de permeado das 11 corridas do planejamento fatorial.

Tempo (min)	(3,1; 1,2)	(3,7; 1,2)	(3,1; 1,8)	(3,7; 1,8)	(2,9; 1,5)	(3,9; 1,5)	(3,4; 1,0)	(3,4; 2,0)	(3,4; 1,5)	(3,4; 1,5)	(3,4; 1,5)
1,0	34,1	28,3	44,8	48,7	38,1	35,0	18,0	39,0	32,9	32,0	32,6
2,0	30,5	28,8	38,5	46,4	36,4	35,5	19,9	40,1	32,0	32,4	34,6
3,0	30,1	29,1	37,9	43,7	36,2	35,6	18,1	40,3	32,0	32,5	34,6
4,0	29,2	29,6	37,0	41,9	34,5	36,1	19,3	40,7	31,9	32,5	34,9
5,0	29,0	29,8	37,4	40,8	34,2	36,4	20,0	40,8	32,0	32,5	35,4
6,0	28,7	29,9	37,3	40,1	34,1	36,6	20,3	41,1	32,0	32,5	35,4
7,0	28,5	30,1	37,2	40,5	34,0	36,8	20,5	41,2	32,2	32,5	35,6
8,0	28,4	30,2	37,2	39,6	33,8	36,9	20,7	41,3	32,3	32,4	35,6
9,0	28,5	30,2	37,2	38,7	33,8	36,9	20,6	41,4	32,4	32,4	35,7
10,0	28,4	30,2	37,2	38,2	33,8	37,0	20,7	41,5	32,5	32,4	35,8
12,0	28,4	30,3	37,2	37,6	33,7	37,0	20,8	41,5	32,5	32,4	35,9
14,0	28,4	30,3	37,1	37,2	33,6	37,0	20,9	41,5	32,5	32,5	36,0
16,0	28,4	30,3	37,1	-	33,7	37,0	21,0	41,4	32,5	32,5	36,0
16,3	-	-	-	37,1	-	-	-	-	-	-	-

---

18,0	28,4	30,3	37,0	36,5	33,6	36,9	21,0	41,3	32,5	32,5	36,0
20,0	28,4	30,3	36,9	36,2	33,6	36,9	21,0	41,3	32,4	32,5	36,1
22,0	28,4	30,3	36,8	35,9	33,5	36,8	21,1	41,2	32,4	32,5	36,1
24,0	28,3	30,3	36,7	35,8	33,5	36,7	21,1	41,2	32,3	32,5	36,1
26,0	28,3	30,3	36,6	35,6	33,5	36,6	21,1	41,1	32,4	32,5	36,1
28,0	28,3	30,4	36,6	35,4	33,5	36,6	21,2	41,1	32,3	32,5	36,2
30,0	28,2	30,4	36,5	35,3	33,4	36,5	21,2	41,0	32,3	32,5	36,2
32,0	28,2	30,4	36,4	35,2	33,4	36,5	21,2	41,0	32,3	32,5	36,2
34,0	28,1	30,4	36,3	35,1	33,4	36,4	21,3	41,0	32,3	32,5	36,3
36,0	28,1	30,4	36,4	35,0	33,4	36,4	21,3	40,9	32,3	32,4	36,3
38,0	28,0	30,4	36,2	34,9	33,4	36,3	21,3	40,9	32,2	32,4	36,3
40,0	28,0	30,4	36,1	34,8	33,3	36,3	21,4	40,9	32,2	32,4	36,4
42,0	27,9	30,4	36,0	34,7	33,3	36,3	21,4	40,8	32,2	32,4	36,4
44,0	27,9	30,4	35,9	34,6	33,3	36,3	21,5	40,8	32,2	32,3	36,4
46,0	27,9	30,4	35,8	34,6	33,3	36,4	21,5	40,8	32,2	32,3	36,4
48,0	27,8	30,4	35,7	34,5	33,3	36,3	21,5	40,8	32,2	32,3	36,5

50,0	27,8	30,4	35,6	34,4	33,2	36,3	21,5	40,8	32,1	32,3	36,5
52,0	27,8	30,4	35,6	34,4	33,2	36,3	21,6	40,7	32,1	32,2	36,5
54,0	27,7	30,4	35,5	34,3	33,2	36,3	21,6	40,7	32,1	32,4	36,5
56,0	27,7	30,4	35,4	34,3	33,2	36,4	21,6	40,7	32,1	32,1	36,5
58,0	27,7	30,4	35,4	34,2	33,1	36,4	21,6	40,6	32,1	32,1	36,4
60,0	27,6	30,4	35,3	34,2	33,1	36,4	21,7	40,6	32,0	32,0	36,4
65,0	27,6	30,4	35,1	34,1	33,0	36,5	21,7	40,6	32,0	31,9	36,3
70,0	27,6	30,5	35,0	33,9	32,9	36,5	21,7	40,6	31,9	31,8	36,2
75,0	27,6	30,5	34,8	33,8	32,8	36,6	21,7	40,5	31,8	31,6	36,1
80,0	27,6	30,5	34,6	33,7	32,7	36,6	21,7		31,7	31,5	36,0
83,0	-	-	-	-	-	36,6	-		-	-	-
84,5	-	-	-	-	-		-		-	-	36,0
85,0	27,7	30,4	34,4	33,4	32,6		21,7		31,6	31,4	
88,5	-	-	34,3	-	-		-		-	-	
90,0	27,7	30,4		33,2	32,6		21,7		31,5	31,2	
91,5	-	-		33,2	-		-		-	-	

---

93,5	-	-	32,5	-	-	-
95,0	27,7	30,3		21,7	31,4	31,0
97,0	-	-		-	31,3	-
98,5	-	-		-		30,8
100,0	27,7	30,2		21,7		
100,5	-	30,2		-		
105,0	27,7			21,7		
110,0	27,6			21,6		
115,0				21,6		
120,0				21,6		
125,0				21,6		
130,0				21,6		
135,0				21,5		
140,0				21,5		
141,5				21,5		

---